



Kazdağ Masifi'nde (Biga Yarımadası) Yer Alan Meta-Ofiyolitik Kayaların TitaniQ Termometresi ve Rutil İz Element Bileşimi

*TitaniQ Thermometer and Trace Element Composition of Rutile in Meta-Ophiolitic Rocks From
the Kazdağ Massif, Biga Peninsula*

Fırat ŞENGÜN

*Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 17100,
Çanakkale, Türkiye (e-posta: firatsengun@comu.edu.tr)*

ÖZ

Ofiyolitik meta-gabrolar Biga Yarımadası'nın güneyinde Kazdağ Masifi'nde yüzlek vermektedir. Meta-gabrolar içerisindeki rutil ve kuvars minerallerinin iz element bileşimleri LA-ICP-MS ile saptanmıştır. Hem matriks içerisinde hem de granat içerisinde kapanım olarak bulunan rutil tanelerinin Zr içeriği 176 ile 428 ppm arasında değişmekte ve ortalama Zr içeriği ise 335 ppm'dir. Rutil taneleri genellikle homojen Zr dağılımına sahiptir. Kazdağ Masifi'nde incelenen örnekler içerisindeki rutil taneleri subkondritik Nb/Ta (11-23) ve Zr/Hf (20-33) değerleriyle karakterize olmaktadır. Nb/Ta ve Zr/Hf pozitif korelasyon göstermekte ve bu da muhtemelen silikat parçalanmasından kaynaklanmaktadır. Nb/Ta ve Zr/Hf oranları Ta ve Hf içeriklerindeki azalmayla artma eğilimi sunmaktadır. Rutil tanelerinin çekirdekleri genellikle düşük Nb/Ta (17-18) oranlarıyla karakterize olurken kenar kesimleri göreceli olarak daha yüksek Nb/Ta (19-23) oranlarına sahiptir. Rutilin iz element analizleri rutil kristallerinin metamorfik akışkanlardan itibaren geliştiğini göstermektedir.

Kuvarın Ti içeriği rutilin Zr içeriğine göre geliştirilen termometreyle birlikte kullanıldığında kuvars ve rutilin birlikte bulunduğu kayalarda basınç-sıcaklık hesabı yapılabilmektedir. Ofiyolitik meta-gabroların basınç-sıcaklık koşulları kuvarın Ti içeriğine ve rutilin Zr içeriğine göre hesaplanmıştır. Kuvarın Ti içeriği 28 ile 42 ppm arasında değişmekte ve ortalama 36 ppm'dir. Basınç-sıcaklık diyagramında kuvarın Ti eş değer eğrileri ile rutilin Zr eş değer eğrileri çakıştırıldığında elde edilen sıcaklık değeri ~ 660 °C, basınç değeri ise ~ 10 kbar'dır. Meta-ofiyolitik kayaların basınç-sıcaklık koşulları bu kayaların Kazdağ Masifi içerisinde daha yüksek basınçlı ayrı bir tektonik dilim olduğunu ifade etmektedir. Amfibolit fasiyesi metamorfizması Neo-Tetis okyanusunun İzmir-Ankara kolunun kuzeye doğru Sakarya Zonu altına dalmasından kaynaklanmaktadır. Metamorfizmanın hemen ardından Kazdağ Masifi'nin orta-yüksek dereceli metamorfik kayaları kendi içerisinde çarpışma sırasında güneye doğru sıkışmayla birbiri üzerine bindirmiştir.

Anahtar Kelimeler: Metamorfizma, Rutil, Kuvars, Termobarometre, Meta-gabro

ABSTRACT

Ophiolitic meta-gabbros are exposed on the Kazdağ Massif located in the southern part of the Biga Peninsula. Trace element composition of rutile and quartz was determined for metagabbros from the Kazdağ Massif by LA-ICP-MS. The Zr content of both matrix rutiles and rutile inclusions in garnet range from 176 to 428 ppm (average 335 ppm). Rutile grains usually have a homogeneous Zr distribution. The rutile grains from studied samples in the Kazdağ Massif are dominated by subchondritic Nb/Ta (11-23) and Zr/Hf ratios (20-33). Nb/Ta and Zr/Hf show positive correlation, which is probably produced by silicate fractionation. The Nb/Ta and Zr/Hf ratios increase with a decrease in Ta and Hf contents. The core of rutile grains are generally characterized by low Nb/Ta ratios of 17-18 whereas the rims exhibit relatively high Nb/Ta ratios of 19-23. Trace element analyses in rutile suggest that these rutile grains were grown from metamorphic fluids.

Ti-in-quartz can be used as a thermobarometer when used in combination with Zr-in-rutile thermometer. P-T conditions of ophiolitic meta-gabbros were calculated by Ti content of quartz and Zr content of rutile, which are in equilibrium with each other. Ti contents of quartz are ranging between 28 and 42 ppm (average 36 ppm). A P-T estimate can be obtained from the intersection of the Ti-in-quartz isopleths with the Zr-in-rutile isopleths, which yield ~ 660 °C and 10 kbar. The P-T conditions of meta-ophiolitic rocks suggest that they occur as a different separate higher-pressure tectonic slice in the Kazdağ Massif. Amphibolite-facies metamorphism resulted from northward subduction of the İzmir-Ankara branch of the Neo-Tethyan Ocean under the Sakarya Zone. Metamorphism was followed by internal imbrication of the Kazdağ Massif resulting from southerly directed compression during the collision.

Key words: *Metamorphism, Rutile, Quartz, Thermobarometer, Meta-gabbro*

GİRİŞ

Kuarsın (SiO_2) magmatik, metamorfik, hidrotermal ve sedimanter kayalarda yaygın olarak bulunması, kuarsın geniş bir basınç-sıcaklık (P-T) aralığında duraylı kalabildiğini göstermektedir. Kuarsın iz element jeokimyası kayaların kristalleşme koşulları hakkında önemli bilgiler vermektedir. Kuarsın ve rutilin (TiO_2) birlikte kristalizasyonu sırasında titanyumun (Ti) kuarsın silisyumu (Si) ile yer değiştirmesi basınç ve sıcaklığa bağlıdır ve bu da tek mineralli kuarsın Ti içeriğine bağlı TitaniQ termometresinin gelişmesine neden olmuştur (Wark ve Watson, 2006; Thomas vd. 2010). Kuarsın Ti içeriğinin basınç ve sıcaklığa bağımlılığı, kuarsla birlikte gelişen başka bir mineral termometresiyle (rutilin Zr içeriğine bağlı termometre) birleştirildiğinde

termobarometre olarak ya da bağımsız olarak kuars kristalizasyonunun basınç ve sıcaklığının hesaplanmasında kullanılabilir (Thomas vd. 2010, 2015). Benzer şekilde kuars ve zirkonla birlikte dengede olan rutilin kristal kafesine sıcaklığa bağımlı zirkonyumun (Zr) dahil olması tek mineralli termometrenin (rutilin Zr içeriğine bağlı termometre) gelişmesini sağlamıştır (Zack vd. 2004; Watson vd. 2006; Ferry ve Watson, 2007; Tomkins vd. 2007). TitaniQ ve rutil termometreleri tek mineralli termometreler olup yaygın olarak orta-yüksek dereceli metamorfik kayaların metamorfizma sıcaklıklarının ve basınçlarının sınırlandırılmasında kullanılmaktadır (örn. Spear vd. 2006; Zhang vd. 2009; Meyer vd. 2011; Ewing vd. 2013; Gao vd. 2014).

Rutil aksesuar mineral olarak okyanusal ve kıtasal yitim zonlarındaki orta-yüksek dereceli metamorfik kayalarda yaygın olarak bulunmakta ve basınç-sıcaklık koşullarıyla ilişkili ana metamorfik reaksiyonlara katılmaktadır (örn. Foley vd. 2002; Zack vd. 2002; Meinhold, 2010; Ding vd. 2013). Rutil yüksek alan gücüne sahip elementleri taşıyan başlıca titanyum içeren faz olup yitim zonu sistemlerindeki kayaların içerisinde yer alan Nb, Ta ve Ti'un büyük bölümünü kapsamaktadır (Brenan vd. 1994; Green, 1995; Foley vd. 2000; Rudnick vd. 2000; Ding vd. 2013). Rutil aynı zamanda yapısında geniş oranda V, Cr, Fe, Al, Sn, Sb ve W gibi iz elementleri barındırmaktadır (örn. Graham ve Morris, 1973; Deer vd. 1992; Zack vd. 2002). Rutilin Nb/Ta oranları yitim zonu metamorfizması boyunca kabuk-manto ayırımının jeokimyasal olarak izlenmesinde kullanılmaktadır (Schmidt vd. 2008; 2009; Meinhold, 2010).

Önceki çalışmalarda Kazdağ Masifi'nin metamorfik istifi gnays, amfibolit, mermer ve meta-ofiyolitik kayalardan oluşan metamorfik kompleks olarak tanımlanmıştır (Okay vd. 1996, 2006; Duru vd. 2004). Bununla birlikte metamorfik kayaların içyapısı, kontak ilişkileri ve kökenleri halen tartışma halindedir. Meta-ofiyolitlerin metamorfik evrimleri ve tektonik yerleşimleri ile ilgili problemler ise henüz çözülmemiştir.

Bu çalışmada TitaniQ termometresi meta-ofiyolitik kayaların basınç-sıcaklık koşullarının hesaplanması için meta-ofiyolitik

kayaların içinde yayılım sunan meta-gabrolara uygulanmıştır. TitaniQ termometresi rutil ve zirkonla dengede bulunan kuvars mineralinin iz element konsantrasyonlarından elde edilen basınç-sıcaklık değerlerinin yitim zonu sistemleri için ne kadar güvenilir olduğunun belirlenebilmesi ve klasik yöntemlerle hesaplanan basınç-sıcaklık değerleriyle karşılaştırılabilmesi için incelenmiştir. Ayrıca rutil jeokimyası ile yitime uğramış okyanusal kabuğun iz element davranışı ve yitim zonu süreçlerindeki metamorfik evrimi değerlendirilmiştir. Bu çalışmanın amacı orta-yüksek dereceli metamorfik kayalardan elde edilen rutillerden yitime uğramış okyanusal kabuğun metamorfik evrimi ile ilgili önemli bilgiler sağlamak ve TitaniQ termometresiyle Kazdağ Masifi'nde yüzlek veren meta-ofiyolitik kayaların basınç-sıcaklık koşullarının hesaplanarak metamorfik evriminin ortaya çıkarılmasıdır.

JEOLJİK YERLEŞİM

Türkiye yaygın olarak Mesozoyik ve Senozoyik sırasında Tetis okyanusal havzaların kapanan kollarını temsil eden ofiyolitik suture zonlarıyla ayrılmış tektonik zonlardan oluşmaktadır (Şekil 1) (örn. Şengör ve Yılmaz 1981; Okay ve Tüysüz 1999; Moix vd. 2008). Bunlar kuzeyden güneye doğru Sakarya Zonu (Okay, 1984), İzmir-Ankara Zonu (Şengör ve Yılmaz, 1981), Tavşanlı Zonu (Okay, 1986), Afyon Zonu (Okay, 1984), ve Menderes Masifidir (Dürr vd. 1978).

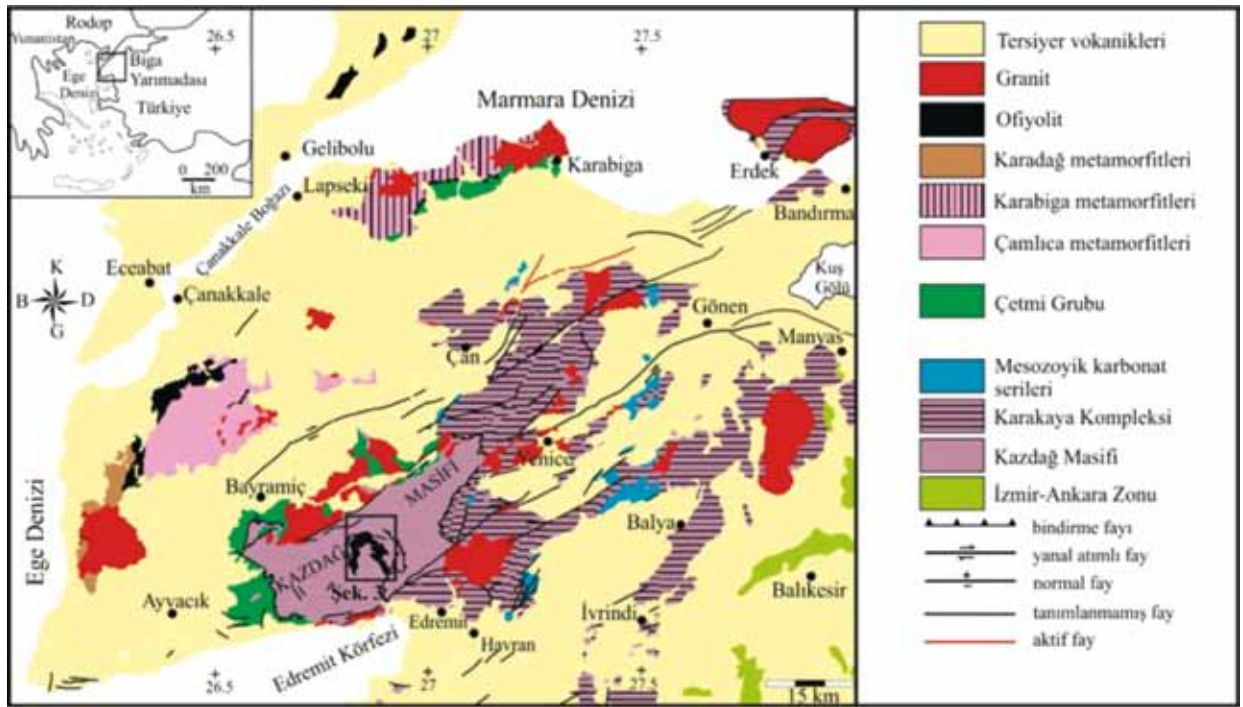


Şekil 1. Ana tektonik birimleri ve bunları sınırlayan sutureları gösteren Doğu Akdeniz'in tektonik haritası (Okay vd. 2006; Meinhold vd. 2010'san değiştirilmiştir).

Figure 1. Tectonic map of the Eastern Mediterranean region indicating the major geotectonic units and the bounding sutures (modified from Okay et al. 2006; Meinhold et al. 2010).

Kuzeybatı Anadolu farklı tektonik birimlerin, farklı kökünde ve yaşta kıtasal parçaların ve okyanusal topluluklarının bulunduğu bir bölgedir (Okay ve Satır, 2000; Beccalotto ve Jenny, 2004; Şengün vd. 2011; Aysal vd. 2012). Kazdağ Masifi kuzeybatı Anadolu'da Sakarya Zonu içerisinde Biga Yarımadası'nın güney kesiminde yer almaktadır (Şekil 2). Kazdağ Masifi KD-GB yönünde uzanan ve kuzeydoğu yönünde dalımlı bir antiform oluşturmaktadır. Bu antiformun çekirdeğindeki ileri derecede metamorfik temel kayaları tipik bir gnays domu görünümündedir. Bu ileri derecede metamorfik çekirdek, önce daha zayıf dereceli metamorfik bir Paleozoyik ve daha sonra da metamorfizma nitelikleri daha da düşük

olan Erken Mesozoyik yaşlı birimler tarafından örtülür. Kazdağ Masifi üç tektonostratigrafik topluluktan oluşmaktadır (Şekil 3). Bunlar; i) Kazdağ Masifinin amfibolit-granulit fasiyesinde metamorfik çekirdeğini oluşturan; Kazdağ Grubu, ii) Yeşil şist fasiyesinde metamorfik, küçük metaofiyolit dilim ve mercekleri içeren ve Devoniyen yaşlı metagranitoidlerle kesilen bir metavolkanik – metasedimenter istiftten oluşan Kalabak Grubu, iii) İçerisinde yaygın Permiyen blokları da içeren çok geniş litolojik ve yapısal karaktere sahip Triyas yaşlı kalın volkanik – çökel düzenli ve karmaşık topluluk; Karakaya Grubu (Yiğitbaş vd. 2014).

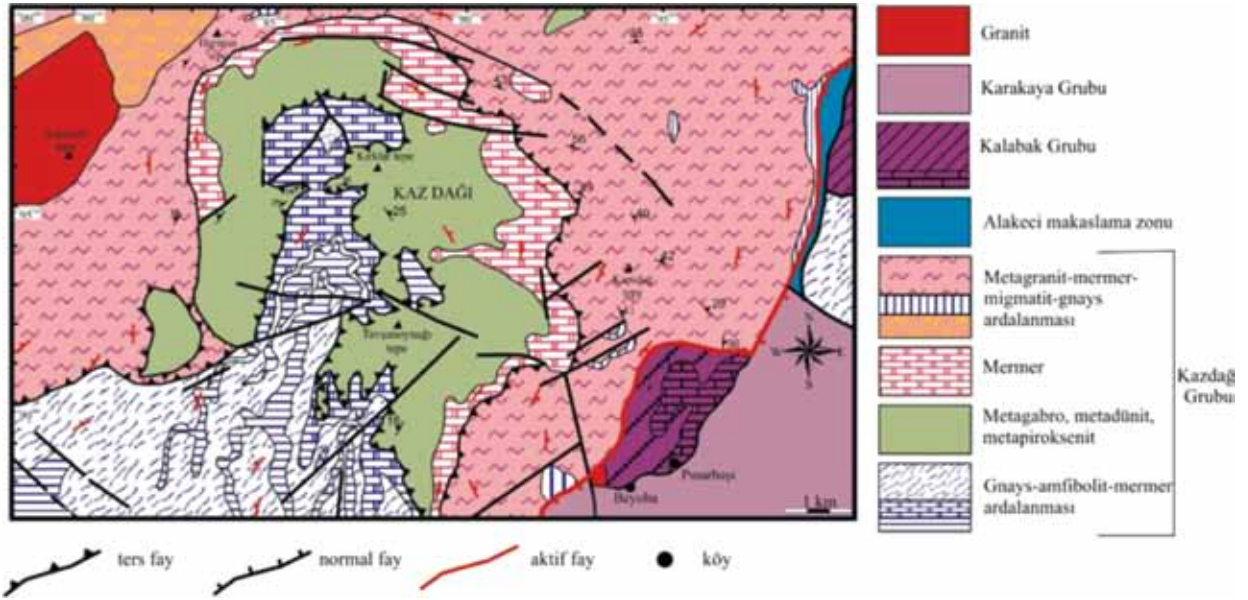


Şekil 2. Biga Yarımadası'nın genelleştirilmiş jeoloji haritası (MTA 2012'den değiştirilmiştir).

Figure 2. Generalized geological map of the Biga Peninsula (modified from MTA 2012).

Kazdağ Masifi'nde yüzlek veren meta-ofiyolitik kayalar antiformun çekirdeğinde bulunmakta ve mermerce zengin bir istif tarafından çevrelenmektedir. Mermerce zengin istif üstü doğru felsik gnays, migmatit, mermer ve amfibolit ardalanmasına geçmektedir (Bingöl, 1969; Picket ve Robertson, 1996; Okay ve Satır, 2000; Duru vd. 2004; Erdoğan vd. 2013). Tipik bir okyanusal kabuğu temsil eden meta-ofiyolitik kayalar meta-

ultramafik kayalardan, koyu yeşil renkli, bantlı meta-gabrolardan oluşmaktadır (Şekil 3). Meta-ultramafik kayalar baskın olarak masif meta-piroksenitlerden ve kısmen serpantinitleşmiş meta-dünitlerden oluşmaktadır. Meta-gabrolar genel olarak foliasyonlu ve ilksel dokusu yaygın bir şekilde korunmuştur. Bu birim mermer-gnays istifi tarafından tektonik olarak üzerlenmektedir (Duru vd. 2004; Yiğitbaş vd. 2014).



Şekil 3. Kazdağ Masifi'nde yüzlek veren meta-ofiyolitik kayaların ayrıntılı jeoloji haritası (Duru vd. 2004'den değiştirilmiştir).

Figure 3. Detailed geological map of the meta-ophiolitic rocks in the Kazdağ Massif (modified from Duru et al. 2004).

Kazdağ Masifi'nin metamorfik kayaları Alpin orojenezi sırasında sıkışma rejimi altında amfibolit-granulit fasiyesi metamorfizmasına uğramıştır ve metamorfik kayalara granitlerin yerleşmesi eşlik etmiştir (Okay ve Satır, 2000; Erdoğan vd. 2013). Kazdağ Masifi'ndeki felsik gnaylardan ve amfibolitlerden tek zirkon Pb evaporasyon metoduyla elde edilen yaşlar sırasıyla 308 ± 16 My ve 329 ± 5 My vermiştir (Okay ve Satır, 2000). Bununla birlikte Alpin üzerlemesini ile ilgili olarak Kazdağ Masifi'ndeki iki gnays örneğinden K-Ar mika yaşları 26 ± 3 My ve 27 ± 3 My vermiştir (Bingöl, 1969). Okay ve Satır (2000) gnays örneklerinden sırasıyla elde edilen Rb/Sr muskovit ve biyotit yaşlarının $24-20$ My ve $20-18$ My toplandığını ifade etmişlerdir. Yakın zamanda metagranit örneklerinden elde edilen U-Pb zirkon yaşları 24.8 ± 4.6 My ve 28 ± 10 My olarak saptanmıştır. Bu yaşlar Alpin orojenezi sırasında Kazdağ Masifi'nde meydana gelen migmatitik

metamorfizmanın yaşı olarak yorumlanmıştır (Erdoğan vd. 2013). Bu izotopik veriler Kazdağ Masifi'ndeki orta dereceli metamorfizmanın Karbonifer ve Geç Oligosen sırasında olduğunu göstermektedir (Okay vd. 1996; Okay ve Satır, 2000; Erdoğan vd. 2013; Yiğitbaş vd. 2014). Kazdağ Masifi'nin batı kenarında bulunan Alakeçi milonit zonundan 17-14 My arasında değişen apatit iz yaşları elde edilmiştir. Bu yaşlar Kazdağ Masifi'nin yüzeylemesiyle bağlantılıdır (Cavazza vd. 2009). Kazdağ Masifi litoloji ve metamorfizma zamanı bakımından Yunanistan'da bulunan Rodop Masifi ile karşılaştırılmıştır (örn. Beccalotto ve Jenny, 2004; Okay vd. 1996; Okay ve Satır, 2000)

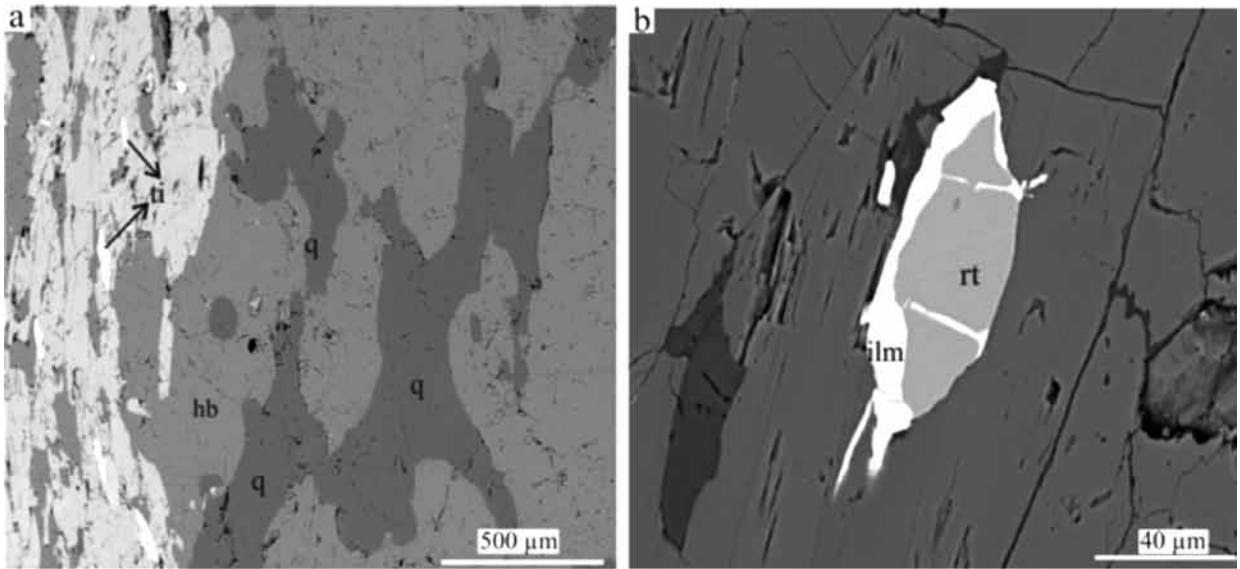
Kazdağ Masifi'nin orta dereceli metamorfik kayaları Permo-Triyasik Karakaya Kompleksi tarafından tektonik olarak üzerlenmektedir. Karakaya Kompleksi Paleotetis okyanusunun kapanmasını işaret eden düşük

dereceli metamorfik kayalardan, sedimanter kayalardan, yığılma kompleksi, okyanus için yay/yay önü birimlerden oluşmaktadır (Okay vd. 1996; Okay ve Göncüoğlu, 2004). Bununla birlikte sedimanter kayalar ve okyanus adası bazalt tipli volkanik bloklar düşük basınç-düşük sıcaklık koşullarından etkilenmiştir (Tetiker vd. 2015).

PETROGRAFI

Meta-ofiyolitik kayalar içerisinde baskın litolojiyi oluşturan meta-gabrolar rutil, zirkon ve kuvars mineralleri içermektedir. Meta-gabroların ana mineral bileşimi plajiyoklas (~ 40 %), hornblend (~ 30 %), klinopiroksen (~ 15 %), ortopiroksen (~ 5 %) ve biyotitten (~ 5) oluşmaktadır. Aksesuar mineralleri olarak granat, epidot, klorit, Ca-amfibol, kuvars, rutil, titanit, zirkon, apatit ve ilmenit içermektedir (Şekil 4). Bütün meta-gabro örnekleri poiklitik ve nematoblastik doku göstermektedir. Porfiroblastik granatlar

kuvars, epidot ve zirkon kapanımları (inklüzyon) içermektedir. Kuvars taneleri gri, sarı renkte ve öz şekilsiz olarak hem matriks içerisinde hem de granat içerisinde kapanım olarak gözlenmektedir (Şekil 4a). Matriks içerisinde gözlenen kuvars tanelerinin boyları 200-350 µm arasında değişmektedir. Inklüzyon olarak bulunan kuvars tanelerinin boyları ise 30-50 µm arasındadır. Rutil tanelerinde herhangi bir kapanımın varlığı saptanmamıştır. Rutil taneleri ya matriks içerisinde ayrı taneler şeklinde (80-90 µm) ya da klinopiroksen ve granat içerisinde kapanım olarak (<20 µm) bulunmaktadır. Çoğunlukla koyu kahve renkli olan rutil tanelerinin etrafında ilmenit büyümeleri gelişmiştir (Şekil 4b). Bazı rutil tanelerinin etrafında ise geri dönüşümü gösteren titanit gözlenmektedir. Granatın klorit-epidot-amfibol topluluğu tarafından ornatılması ve rutilin titanit tarafından çevrelenmesi yeşilist fasiyesi kayalarına dereceli bir geri dönüşümü göstermektedir.



Şekil 4. Dokusal ilişkileri gösteren elektron mikroskobu görüntüleri, a) matriks içerisinde bulunan kuvars (q) mineralleri, b) rutilin kenar kesimlerinde bulunan ilmenit (ilm) oluşumları.

Figure 4. Back scattered electron (BSE) images showing the textural relationships, a) quartz (q) grains occurring in the matrix, b) rutile is surrounded by ilmenite (ilm) rim.

ÖRNEK HAZIRLAMA VE ANALİTİK YÖNTEM

Örnek Hazırlama

İz element analizleri için örnekler 50 µm kalınlığında parlatılmış ince kesit (1184, 1202) ve epoksi içine gömülmüş rutil taneleri (1130, 1301) şeklinde hazırlanmıştır. Lazer aşındırma analizleri için analiz yapılacak noktaların belirlenebilmesi için fotoğraflar çekilmiştir. Çekilen bu fotoğraflar lazer aşındırma cihazının örnek yerleştirme haznesi içerisindeki örneklerle yönlendirilmesi yapılmıştır. Bununla birlikte meta-gabrolar içerisindeki rutil taneleri (1130, 1301) kırma, eleme, ağır sıvı, manyetik ayırıcı ve binoküler mikroskop altında ayırma ile zenginleştirilmiştir. Bu rutil taneleri iz element analizleri için epoksi içerisine gömülmüş ve parlatılmıştır. Rutil tanelerinin epoksi içerisindeki konumlarının saptanabilmesi için alttan ve üstten aydınlatmalı mikroskopta görüntüleri çekilmiştir. Görüntü ve mineral (BSE) analizleri Göteborg Üniversitesi'nde Hitachi S-3400N taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanarak rutil-kuvars içerisindeki kapanımları tanımlamak ve iz element analizleri için en uygun analiz yerlerini seçmek amacıyla yapılmıştır. Elektron mikroskobunda görüntüleme sırasında analiz koşulları 20kV ve 6.04 nA olarak ayarlanmıştır. Örnekler BSE-SEM analizleri öncesinde karbonla kaplanmıştır. Analizden sonra ise 1µm alüminyum oksit (Al_2O_3) tozuyla karbonla kaplanmış örneğin karbonunun çıkarılması ve daha sonra örneğin ultrasonik temizleme banyosunda 5 dakika kalıp tamamen temizlenmesi sağlanmıştır. En son olarak örnek lazer aşındırma cihazının örnek yerleştirme haznesine yerleştirmeden önce etanolle ıslatılmış bir peçeteye örneğin yüzeyinin tamamen temizlenmesi yapılmıştır.

LA-ICP-MS Analizleri

Rutil ve kuvars iz element analizleri Göteborg Üniversitesi'nin (İsveç) yer bilimleri bölümünde bulunan epoksi içine gömülmüş rutiller ve parlatılmış ince kesitler üzerinde yapılmıştır. Bütün örnekler Agilent 8800 QQQ dört kutuplu ICP-MS'e monte edilmiş New Wave NWR 213 LA (laser ablation) ile analiz edilmiştir. Sistemde taşıyıcı gaz olarak He-Ar gazı kullanılmıştır. Helyum gazı örneklerin bulunduğu örnek tutucudan lazer ile aşındırılmış örnek partiküllerini taşır ve taşıyıcı gaz olarak Argon ve hassasiyeti artırmak için ilave gaz olarak Nitrojen ile karışarak ICP-MS'in ısı kaynağına doğru akar. Helyum aşındırma kabına yaklaşık olarak dakikada 1 ml hızla akar. Helyum aynı zamanda aşınma yüzeyinde birikmeyi önleyerek hassasiyeti artırır ve partiküllerin boyu nedeniyle parçalanmayı azaltır (Eggins vd. 1998).

Analizden önce hem parlatılmış ince kesitler hem de epoksi içine gömülmüş rutiller örnek tutucu içerisinde yerleştirilmiştir. Rutilin iz elementleri $\sim 7.7 \text{ J/cm}^2$ lazer enerjisinde 12 µm çapında lazer ışını kullanılarak analiz edilmiştir. Bu sırada tekrarlama oranı 5 Hz olarak ayarlanmıştır. Her bir analiz noktası için 60 saniye aralıklarla sinyaller kaydedilmiştir. İlk 20 saniye lazerin ısınması sırasında geri planın analiz edilmesi için kullanılmıştır. İzleyen 30 saniyelik bekleme süresinde lazerin rutili aşındırmasıyla örneğin analiz edilmesi için kullanılmıştır. Son 10 saniye ise temizleme için kullanılmıştır. ^{27}Al , ^{51}V , ^{53}Cr , ^{57}Fe , ^{178}Hf , ^{181}Ta , ^{232}Th (10 ms bekleme süresi), ^{49}Ti , ^{93}Nb (5 ms bekleme süresi) ve ^{90}Zr , ^{238}U (30 ms bekleme süresi) elementleri rutil içerisindeki iz element konsantrasyonlarının belirlenebilmesi için seçilmiştir. Her analiz bloğu iki adet R10 rutil standart analizi ve iki adet NIST SRM 610 cam standardı analizinden oluşmaktadır. Her onbeş rutil analizinden sonra dört standart analizi yapılmıştır. ^{49}Ti olarak ölçülen titanyum (Ti) bütün

analizler için iç standart elementi olarak ve ^{90}Zr rutil içerisindeki Zr konsantrasyonunu saptamak için kullanılmıştır. Cam referans materyali NIST SRM 610 (Jochum vd. 2006) ve R10 rutil standardı (Luvizotto vd. 2009) dış kalibrasyonu oluşturmaktadır. Kuvarsın iz element analizleri ise $\sim 30 \text{ J/cm}^2$ lazer enerjisinde $50 \mu\text{m}$ çapında lazer ışını kullanılarak analiz edilmiştir. Tekrarlanma oranı ise 4 Hz olarak kalibre edilmiştir. Toplam analiz zamanı 50 saniye olarak belirlenmiştir. İlk 10 saniye lazer aşındırmasından önce lazerin ısınması sırasında geri planın analiz edilmesi için kullanılmıştır. Sonraki 30 saniyelik sürede ise lazerin kuvarsa aşındırmasıyla örneğin analiz edilmesi için kullanılmıştır. Son 10 saniye ise cihazın bir sonraki analize hazır olabilmesi amacıyla temizleme için ayrılmıştır. ^7Li (09 ms bekleme süresi), ^{23}Na (11 ms bekleme süresi), ^{24}Mg , ^{27}Al , ^{28}Si , ^{48}Ti , ^{49}Ti (12 ms bekleme süresi), ^{55}Mn , ^{56}Fe , ^{57}Fe , ^{71}Ga , ^{72}Ge (13 ms bekleme süresi) elementleri kuvars içerisindeki iz element konsantrasyonlarının belirlenebilmesi için cihaza tanımlanmıştır. Birinci standard olarak iki adet NIST SRM 610 (Jochum vd. 2006) cam standardı kullanılmıştır. İkinci standard olarak iki adet BCR-2G (doğal bazaltik cam standardı) (Wilson, 1997) seçilmiştir. Standardlar her 10 analizden sonra tekrar analiz edilmiştir. ^{28}Si bütün analizler için iç standart element olarak kullanılmıştır. Beş farklı Ti izotopu ($^{46-50}\text{Ti}$) vardır. Kuvarsın matriksi lazere maruz kaldığında bir saçılma meydana gelir. Bu saçılma sırasında Ti izotoplarında bir karışma olur ve Si izotoplarının oksitlerine dağılır. Bu durumdan en az ^{49}Ti izotopu etkilenmektedir. Bu yüzden analizlerde ^{49}Ti izotopu değerleri kullanılmıştır. Element konsantrasyonları GLITTER 4.4.4 programı kullanılarak saptanmıştır (On-line olarak analiz sırasında LA-ICPMS için veri düzeltmesi, van Achterbergh et al. 2000). Bu program ^7Li , ^{23}Na , ^{28}Si , ^{48}Ti , ^{49}Ti , ^{51}V , ^{53}Cr , ^{55}Mn , ^{56}Fe , ^{57}Fe , ^{71}Ga , ^{72}Ge , ^{90}Zr , ^{93}Nb , ^{95}Mo , ^{118}Sn , ^{121}Sb ,

^{178}Hf , ^{181}Ta , ^{182}W , ^{208}Pb , ^{232}Th , ^{238}U izotoplarının ölçülmesine dayalıdır. Veri düzeltmesi sırasında titanyum içeriği 100 wt% TiO_2 ve silisyum içeriği ise 100 wt% SiO_2 olarak kabul edilmiştir.

ANALİZ SONUÇLARI

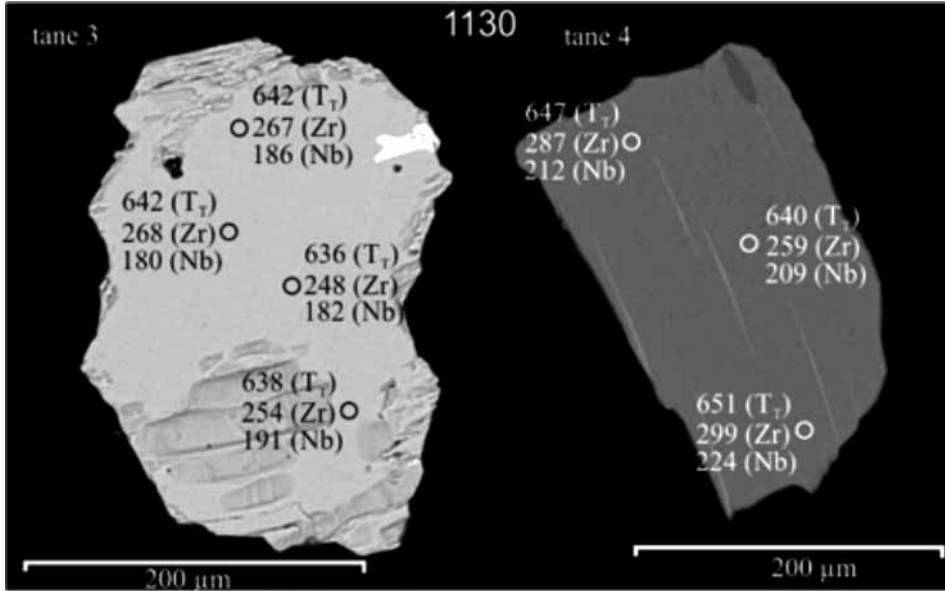
Rutilin İz Element Bileşimi

Rutil tanelerinin iz element konsantrasyonları Çizelge 1'de verilmektedir. Analiz edilen örneklerde dokusal olarak üç farklı tipte rutil bulunmaktadır. Örneklerde (1184, 1202) en yaygın olanı matriks içerisinde bulunan rutil olup bu rutilin tane boyu $80 \mu\text{m}$ ile $90 \mu\text{m}$ arasında değişmektedir. Rutil kapanım olarak granat (tane boyu $20-40 \mu\text{m}$) ve klinopiroksen (tane boyu $10-20 \mu\text{m}$) içerisinde bulunur. Ayrıca ofiyolitik meta-gabrolardan (1130, 1301) ayırt edilen büyük rutil tanelerinin boyutları $100 \mu\text{m}$ ile $300 \mu\text{m}$ arasındadır. Meta-gabrolar içerisinde dokusal olarak farklı rutil tipleri ve içerdiği Zr konsantrasyonları Çizelge 2 de özetlenmiştir. Bütün porfiroblastik granat taneleri küçük çatlaklar içerir ve bu çatlaklarda klorit, epidot, biyotit gibi ikincil mineraller bulunmaktadır. Bu çatlaklar geri dönüşüm sırasında iz elementlerin iletilmesi için olası yolları oluşturmaktadır. 1130 nolu örnekten ayırt edilen rutil tanelerinin Zr ve Hf içerikleri sırasıyla 176-352 ppm ve 8-14 ppm arasında değişmektedir. Nb ve Ta içerikleri ise sırasıyla 120-363 ppm ve 8-28 ppm arasında değerlere sahiptir. 1184 nolu örnek içerisindeki Zr ve Hf konsantrasyonları sırasıyla 289-428 ppm ve 10-18 ppm arasındadır. Nb ve Ta içerikleri ise sırasıyla 748-811 ppm ve 39-49 ppm arasındadır. 1202 nolu örneğin Zr ve Hf içerikleri sırasıyla 250-302 ppm ve 9-11 ppm arasında değişmektedir. Nb ve Ta konsantrasyonları sırasıyla 721-779 ppm ve 62-73 ppm arasındadır. 1301 nolu örnekten ayırt edilen rutil tanelerinin Zr ve Hf içerikleri sırasıyla

176-399 ppm ve 8-15 ppm arasında değerlere sahiptir. Rutil içerisindeki Nb ve Ta içerikleri sırasıyla 125-336 ppm ve 7-18 ppm arasındadır. Meta-gabro örnekleri içerisindeki rutil tanelerinin V ve Cr içerikleri 704-1238 ppm ve 1131-3620 ppm arasında değişmektedir. Buna karşın 1202 nolu örnekteki rutil tanesi en yüksek Fe içeriğine (6816 ppm) sahiptir.

Rutil tanelerinin geri saçınımlı elektron mikroskobu (BSE) görüntüleri rutiller içerisinde sistematik bir bileşimsel zonlanmanın olmadığını göstermektedir. Rutil taneleri üzerinde birden

fazla nokta analizleri yapılmıştır ve bu analizlerde genellikle Zr dağılımı homojendir (Şekil 5). Bununla birlikte rutillerin bazı yerlerinde, kenar kesimleri Zr'ca daha zengindir (Şekil 5a, b). Zr'ca zengin fazlar rutil tanelerinde Zr konsantrasyonlarının değişmesine neden olmaktadır. Önceden var olan ilmenit gibi Zr'ca zengin mineralin rutil tarafından yer değiştirmesi rutil içerisinde Zr'ca zengin fazların oluşumunu açıklayabilmektedir (Austrheim vd. 2008; Meyer vd. 2011).



Şekil 5. Çoklu analiz için kullanılan 1130 nolu örnekteki rutil tanelerinin (tane 3 ve tane 4) elektron mikroskobu görüntüleri, a, b) rutil taneleri homojen Zr içeriğine sahiptir fakat kenar kesimlerinde az da olsa Zr zenginleşmektedir. Rutil içerisinde ilmenit oluşumları bulunmaktadır. Daireler analiz yapılan yerleri göstermektedir. Rakamlar °C cinsinden sıcaklığı göstermekte ve Zr-Nb içerikleri ppm cinsinden verilmektedir. Hesaplanan sıcaklıklar Zr'un rutil içerisinde homojen dağılımını göstermekte ve 636-651 °C arasında değişmektedir.

Figure 5. BSE images of rutil from sample 1130 (grain 3 and grain 4) used for multiple measurements, a, b) Rutile grain with homogeneous Zr content throughout the grain but the rim is slightly enriched in Zr content. Ilmenite needles occur in rutil. Circles mark the location of the spots analysed. The numbers give T_r in °C and the contents of Zr and Nb in ppm. Calculated temperatures vary from 636 to 651 °C indicating a homogeneous distribution of Zr-in-rutile.

Çizelge 1. Rutilin LA-ICPMS ile saptanan iz element konsantrasyonları ve rutil değerleriyle hesaplanan sıcaklıklar
Table 1. LA-ICPMS trace element concentrations and estimated temperatures of rutile by Zr-in-rutile thermometry

Element (ppm)	Tane no	V	Cr	Fe	W	Zr	Nb	Hf	Ta	Nb/Ta	Zr/Hf	T1	T2	T3	T4
1130	Örnek no														
	3	903	3162	1869	21	267	186	8	8	23	32	704	633	634	637
	3	903	2988	1655	19	268	180	9	9	20	30	704	633	634	637
	3	914	2854	1642	18	248	182	8	11	17	30	695	627	628	632
	3	927	2770	1885	29	254	191	8	11	17	31	698	629	630	633
	2	1013	2914	2013	41	305	218	10	11	19	30	721	644	645	647
	1	971	3282	1954	24	313	216	10	12	18	32	725	646	647	650
	5	1129	2349	2525	69	314	326	10	26	13	33	725	646	647	650
	4	843	2287	1433	21	287	212	14	11	19	20	713	639	640	643
	4	848	2282	2631	26	259	209	12	11	18	23	700	631	632	635
	4	876	2383	1710	24	299	224	12	12	19	26	718	642	643	646
	14	938	3472	2030	29	292	216	11	12	18	27	715	640	641	644
	14	940	3525	2729	27	302	202	10	11	18	30	720	643	644	647
	11	949	2688	2959	32	266	228	9	12	19	29	704	633	634	637
	10	957	2710	2294	25	286	234	10	14	16	27	713	639	640	642
	9	1238	2188	1662	51	176	363	8	28	13	23	651	601	602	606
	8	876	1777	1253	56	237	228	9	18	13	26	689	624	625	628
	13	919	2745	1376	17	285	120	9	8	15	32	712	638	639	642
	12	1069	1674	2182	20	274	223	8	18	12	33	707	635	636	639
	15	1027	3620	2017	36	352	200	12	14	14	30	739	656	656	659
											Ort	708	636	637	640
1184	21	1140	1167	2911	22	323	811	11	45	18	29	728	648	649	652
	22	793	2169	1485	212	289	765	12	49	16	24	714	639	640	643
	23	1126	1171	2525	10	428	748	18	40	19	24	764	672	673	675
	25	1297	1226	1041	33	327	796	10	41	19	33	741	657	658	660
	26	704	1892	1516	41	378	802	16	46	17	24	748	662	662	664
	27	817	1658	1467	30	321	759	10	40	19	32	753	665	665	667
	30	813	2140	1476	32	420	754	14	39	19	30	762	671	671	673
												Ort	745	659	660
1202	45	1104	3437	6816	85	302	779	11	73	11	27	720	643	644	647
	46	710	3355	2464	93	250	721	9	62	12	27	695	628	629	632
	47	926	2878	2620	66	278	748	10	64	12	28	709	636	637	640
	48	758	3216	2854	69	274	760	11	69	11	25	707	635	636	639
											Ort	708	635	636	639
1301	50	1213	1380	1784	25	381	176	13	8	22	30	750	662	663	665
	51	939	1444	2065	57	176	258	9	17	15	20	650	601	602	606
	52	959	2396	2883	31	333	336	14	18	19	23	732	651	652	654
	53	1191	1590	2099	103	301	248	10	18	14	30	719	643	644	646
	54	889	2932	2533	15	209	125	8	7	18	26	673	614	615	619
	55	836	1131	2820	19	340	226	15	18	13	23	735	653	654	656
	56	1119	1917	2158	44	236	210	10	10	21	24	689	623	625	628
	57	943	2368	2049	35	399	306	13	16	19	31	755	666	667	669
											Ort	717	641	642	643

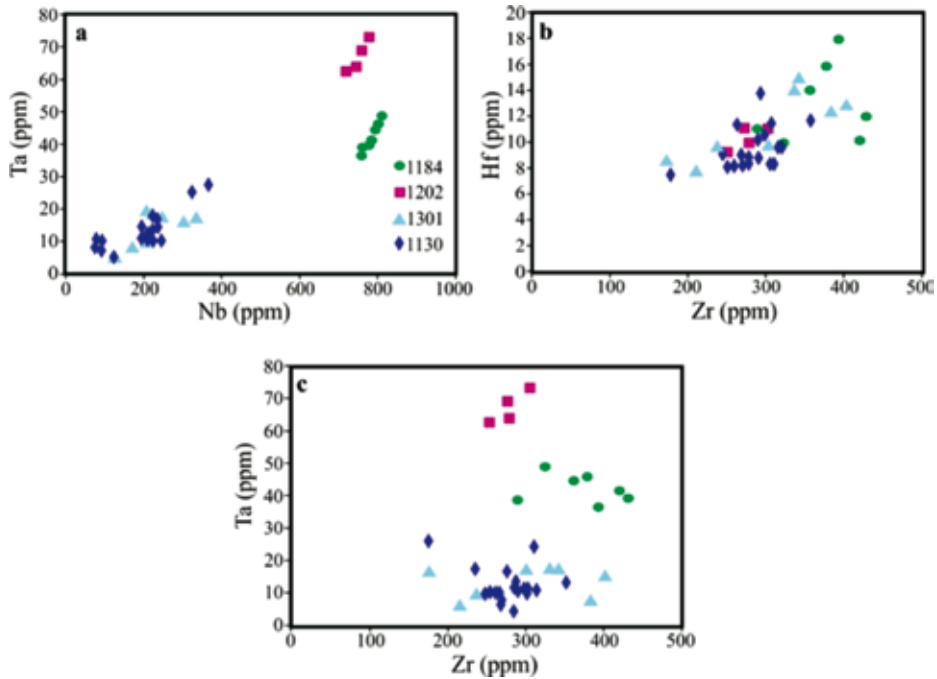
1, 2, 3, 4 sıcaklıklar sırasıyla Zack vd. (2004), Watson vd. (2006), Ferry ve Watson (2007), ve 9 kbar basınçta Tomkins vd. (2007)

Çizelge 2. Dokusal olarak farklı tipte bulunan rutil tanelerinin Zr konsantrasyonları

Table 2. Zr concentrations in different textural positions of rutile grains.

Örnek	1184	1202
	Zr (ppm)	Zr (ppm)
Rt _{matriks}	357	250
	378	274
	391	
Rt _{kapanım} (granat)	420	302
	428	278
Rt _{kapanım} (klinopiroksen)	289	
	323	

Element oranlarının ve içeriklerinin yayılımı örnekten örneğe değişmektedir. Nb ve Ta elementlerindeki değişim Zr ve Hf elementlerindeki değişime oranla daha belirgindir. Nb ve Ta pozitif korelasyon sunmaktadır (Şekil 6a). Zr ve Hf is daha az belirgin pozitif korelasyon göstermektedir (Şekil 6b). Diğer yandan Ta ve Zr iki örnekte (1202, 1130) pozitif korelasyon gösterirken 1184 nolu örnek ise negatif korelasyon sunmaktadır (Şekil 6c). 1301 nolu örnek ise saçılmıştır.

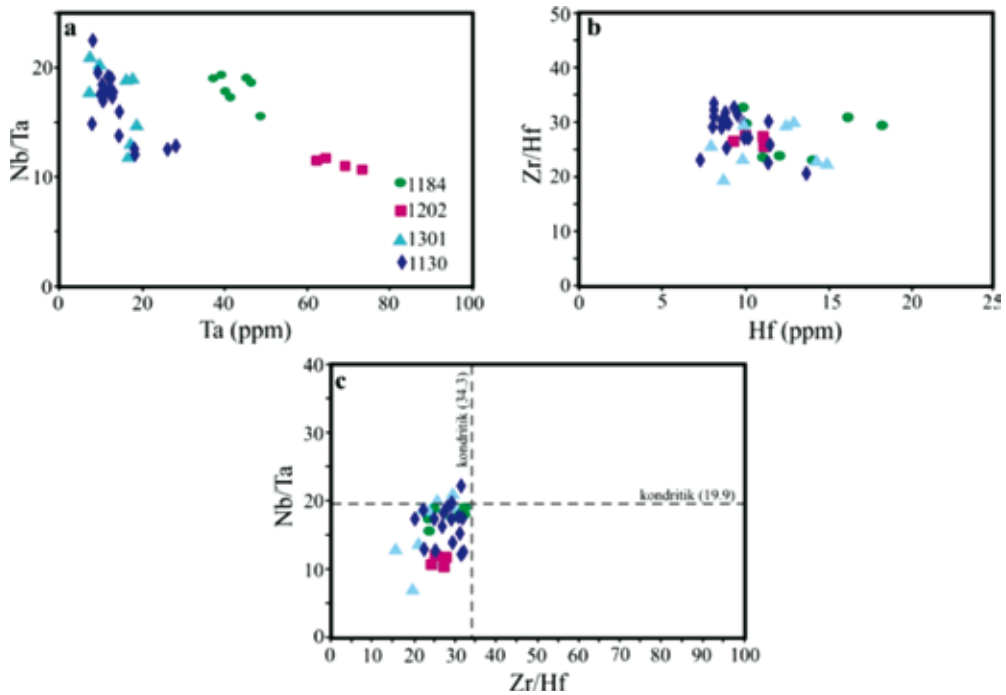


Şekil 6. Kazdağ Masifi'ndeki ofiyolitik meta-gabbrolar içerisindeki rutilerin yüksek alan gücüne sahip konsantrasyonlarının değişimini gösteren diyagramlar. Noktalar her bir analizi ifade etmektedir. a, b) kuvvetli pozitif korelasyonu gösteren Nb-Ta diyagramı, b) daha az belirgin pozitif korelasyonu gösteren Zr-Hf diyagramı, c) bir örnek dışında (1202) negatif korelasyonu gösteren Zr-Ta diyagramı.

Figure 6. Results for HFSE concentrations of rutile from ophiolitic meta-gabbros in the Kazdağ Massif. Points refer to individual analyses. a) Nb versus Ta indicating a strong positive correlation, b) Zr versus Hf also show positive correlation, but less distinctly, c) Zr versus Ta showing negative correlation except one sample (1202).

Ta ve Hf konsantrasyonlarında azalma gözlenirken Nb/Ta ve Zr/Hf oranları artış göstermektedir (Şekil 7a, b). Rutil bileşimleri genellikle 11-19 arasında değişen subkondritik Nb/Ta değerlerine (kondritik değer 19.9, Münker vd. 2003) ve 20-33 arasında değişen Zr/Hf değerlerine (kondritik değer 34.3 ± 0.3 , Münker vd. 2003) sahiptir (Şekil 7c). Bununla birlikte 1301 nolu ve 1130 nolu örnekten iki rutil tanesi suprakondritik Nb/Ta ve Zr/Hf değerlerine sahiptir.

Rutil tanelerinin Zr içerikleri 176 ppm ile 428 ppm arasında değişmektedir. Rutil sıcaklıkları Zack vd. (2004), Watson vd. (2006), Ferry ve Watson (2007), ve Tomkins vd. (2007) tarafından geliştirilen Zr içeriklerine bağlı rutil termometreleriyle hesaplanmıştır. Zack vd. (2004) tarafından önerilen kalibrasyon 708-745 °C (ortalama 720 °C) rutil sıcaklıkları vermektedir. Bu sıcaklık değerleri diğer kalibrasyonlarla elde edilen sıcaklık değerlerinden daha yüksektir. Watson vd. (2006) tarafından önerilen kalibrasyon



Şekil 7. Element oranlarını gösteren diyagramlar. Noktalar her bir analizi ifade etmektedir. a) Ta-Nb/Ta diyagramı, b) Hf-Zr/Hf diyagramı, c) Zr/Hf-Nb/Ta diyagramı. Rutilin Nb/Ta ve Zr/Hf oranları genellikle subkondritiktir. Kesikli çizgiler Nb/Ta ve Zr/Hf için kondritik değerleri ifade etmektedir (Münker vd. 2003).

Figure 7. Element ratio plots. Points represent individual analyses. (A) Ta versus Nb/Ta. (B) Hf versus Zr/Hf. (C) Zr/Hf versus Nb/Ta diagram. Generally Nb/Ta and Zr/Hf of rutile are subchondritic. Dashed lines refer to chondritic values for Nb/Ta and Zr/Hf (Münker et al. 2003).

Rutil Termometresi ve Klasik Jeotermobarometre

Ofiyolitik meta-gabroların Zr konsantrasyonları ve bununla ilişkili olarak rutil termometresinden elde edilen sıcaklıklar Çizelge 1'de verilmektedir.

kullanılarak hesaplanan sıcaklıklar 635 °C ile 659 °C arasında (ortalama 643 °C) değişmektedir. Ferry ve Watson (2007) kalibrasyonu ile elde edilen rutil sıcaklıkları 636-660 °C (ortalama 644 °C) arasındadır. Watson vd. (2006) ve Ferry ve

Watson (2007) termometrelerinden hesaplanan sıcaklıklar birbirine benzerdir. Tomkins vd. (2007) tarafından önerilen rutil termometresi ise basınca bağımlıdır. Bu kalibrasyonda basınç değeri olarak daha önce klasik yöntemlerle hesaplanmış olan basınç değeri kullanılmıştır. Buna göre granat-biyotit Fe-Mg değişim termometresi (Ferry ve Spear, 1978) ve granat-plajyoklas-hornblend-kuars jeobarometresiyle (Kohn ve Spear, 1990) meta-gabrolar için basınç-sıcaklık değerleri 9 kbar ve 665 ± 25 °C olarak hesaplanmıştır (Şengün ve Zack, 2016). 9 kbar basınçta Tomkins vd. (2007) tarafından önerilen rutil termometresi 639-662 °C (ortalama 646 °C) arasında değişen sıcaklıklar vermiştir.

Kuars Termometresi

Kuarsın iz element analizleri ve TitaniQ termometresiyle hesaplanan sıcaklık değerleri Çizelge 3 de verilmiştir. 1184 nolu örnek içerisindeki kuarsın Ti içeriği 36-42 ppm arasında değişmektedir. Buna karşın 1202 nolu örnekteki kuarsın Ti içeriği ise 28 ppm ile 35 ppm arasındadır. Kuarsın kristalizasyon sıcaklıkları kuarsın Ti içeriğine göre geliştirilen TitaniQ termometresiyle hesaplanmıştır. Bu termometrede her fazdaki rutil dengesi ve Ti aktivitesini dikkate alınmaktadır. Kuars sıcaklıkları Wark ve Watson (2006) tarafından geliştirilen kuars termometresine göre 623-645 °C (ortalama 634 °C) arasında değişmektedir. Bu sıcaklık değerleri kuarsın kristalizasyon sıcaklıklarını ifade etmektedir. Bununla birlikte Thomas vd. (2010) tarafından geliştirilen kalibrasyon basıncın kuars içerisindeki Ti üzerine etkisini dikkate almıştır. Buna göre ofiyolitik meta-gabroların basınç-sıcaklık değerleri sınırlandırılmaktadır (Şekil 8). Ortalama Zr ve Ti değerleri sırasıyla 335 ppm ve 36 ppm dir. Şekil 8'de kuarsın Ti içerikleri ve rutilin Zr içeriklerine ait eş değer eğrileri basınç-

sıcaklık diyagramına aktarılmıştır. Ofiyolitik meta-gabro örneklerinin basınç-sıcaklık değerleri kuarsın Ti içeriğine ait eş değer eğrisi ile rutilin Zr içeriğine ait eş değer eğrisinin kesişmesinden elde edilmiştir. Buna göre Thomas vd. (2010) kalibrasyonu kullanılarak hazırlanan basınç-sıcaklık diyagramında ofiyolitik meta-gabroların kristalizasyon koşulları 10 kbar ve 660 °C olarak saptanmıştır.

Çizelge 3. Kuarsın LA-ICPMS ile saptanan iz element konsantrasyonları ve Ti değerleriyle hesaplanan sıcaklıklar

Table 3. LA-ICPMS trace element concentrations and estimated temperatures of quartz by Ti-in-quartz thermometry

Element (ppm)	Tane no	Li	Na	Mg	Al	Ti	Mn	Fe	T1 (°C)
	Örnek no								
	1184	5	22	20	27	41	1	16	650
	115	3	20	13	43	36	3	61	638
	116	5	9	16	46	38	1	7	643
	117	4	9	27	54	39	1	19	646
	118	3	12	12	31	40	1	4	648
	119	4	8	22	98	42	1	40	653
	120	4	14	28	26	38	1	32	643
	121	4	15	19	61	36	1	54	638
	122	3	8	14	50	39	1	22	646
									Ort 645
	1202	4	9	7	78	30	1	90	621
	123	5	22	7	39	33	2	91	624
	124	5	11	2	67	32	1	60	627
	125	4	7	9	42	28	2	84	608
	126	5	8	6	47	34	3	51	633
	127	7	9	1	32	35	1	61	624
									Ort 623

1 Sıcaklıklar Wark ve Watson (2006) kalibrasyonuna göre hesaplanmıştır

TARTIŞMA

Rutilin İz Element Bileşimi

Rutil içerisindeki Nb ve Ta toplam kayanın Nb ve Ta içeriklerinin büyük bir kısmını oluşturmakta ve rutilin Nb/Ta oranı toplam kayanın Nb/Ta oranıyla benzerdir. Ofiyolitik meta-gabro örnekleri içerisindeki rutil taneleri yüksek oranda Nb (180-811 ppm), Ta (8-73 ppm), Zr (176-428 ppm), Hf (8-18 ppm) ve W (10-103 ppm) gibi yüksek alan gücüne sahip element içeriklerine sahiptir. Aynı zamanda V (704-1238 ppm) ve Cr (1131-3620 ppm) gibi yüksek oranda geçiş metal elementleri içerirler. Diğer iz elementleri ise ya düşük konsantrasyonda ya da sınır değerlerin altındadır. Bununla birlikte 1202 nolu örnek içerisindeki bir rutil tanesi en yüksek Fe içeriğine (6816 ppm) sahiptir. Yüksek Fe içeriği olasılıkla rutil içerisinde bulunan ince ilmenit şeklinde mineral kapanımlarından ya da demir oksit lamellerinden kaynaklanmaktadır. 1184 ve 1202 nolu meta-gabro örnekleri en yüksek Nb ve Ta içeriklerine sahiptir. Buna karşın 1130 ve 1301 nolu meta-gabro örnekleri ise en düşük Nb ve Ta konsantrasyonları içermektedir (Çizelge 1, Şekil 6a). Bu da daha yüksek Ti içerikli minerallerin benzer iyon yarıçapı ve Nb, Ta ve Ti'un benzer değerliğe sahip olması nedeniyle Nb, Ta elementlerinin davranışı üzerine daha büyük etkiye sahip olduğunu göstermektedir (Hornig ve Hess, 2000; Schmidt vd. 2004).

Rutil tanelerinin kenar ve çekirdeklerindeki Nb/Ta oranları bir örnekte birbirinden farklıdır. 1130 nolu örnekteki rutil tanelerinin çekirdekleri genellikle daha düşük Nb/Ta oranlarıyla (17-18) karakterize olurken kenar kesimleri göreceli olarak daha yüksek Nb/Ta oranlarına (19-23) sahiptir. Rutil tanelerinin daha yüksek Nb/Ta oranlarına sahip kenar kesimlerinde Nb ve Ta'un zenginleşmesi biyotit gibi sulu minerallerin bozulmasından kaynaklanabilmektedir (Stepanov ve Hermann,

2013). Deneysel verilere dayanarak rutil içindeki Nb ve Ta'un bölünme katsayılarında D_{Nb} daima yitim süreçlerinde D_{Ta} 'dan daha düşüktür (Schmidt vd. 2004; Klemme vd. 2005). Deneysel çalışmalar rutil ve akışkan/ergiyik arasında Nb ve Ta'un ayrılmasının $D_{Nb/Ta} > 1$ 'den büyük olduğunu göstermektedir (örn. Brenan vd. 1994; Stalder vd. 1998; Xiong vd. 2005; Xiao vd. 2006). Eğer rutil ergiyik ile dengedeysen bu rutilin başlangıçtaki büyümesinde düşük Nb/Ta oranlarına neden olmaktadır (Schmidt vd. 2009). Bu yüzden Nb/Ta farklılaşması rutilin gelişimi sırasında rutil içerisindeki Nb ve Ta'un birbiriyle uyumunu belirtmektedir. Bu durum yitim zonlarındaki metamorfik dehidrasyon sırasında Nb/Ta farklılaşmasının temel sonucu olabilmektedir. Akışkan hareketliliği akışkan ve rutil arasında Nb ve Ta'un ayrılmasında etkili rol oynamaktadır.

Nb/Ta ve Zr/Hf pozitif korelasyon sunmaktadır. Kıtasal kabuk, volkanik kayalar, okyanus bazaltları ve ada yayları subkondritik Nb/Ta oranlarıyla karakterize olmaktadır (Green, 1995; Rudnick vd. 2000; Foley vd. 2002; Schmidt vd. 2009). Subkondritik Nb/Ta oranları orta-yüksek dereceli metamorfik bölgelerdeki (örn. Meyer vd. 2011; Luvizotto ve Zack, 2009; Ewing vd. 2013) ve yüksek basınç metamorfik bölgelerindeki rutillerde bulunmaktadır (Xiao vd. 2006; John vd. 2011; Huang vd. 2012). Nb/Ta ve Zr/Hf oranları Ta ve Hf içeriklerindeki azalmayla artma eğilimi göstermektedir (Şekil 7a, b). Bu nedenle Ta içeriği azalırken Nb/Ta oranının artması yitim zonlarındaki metamorfik dehidrasyonun rutil Nb/Ta ayrışması üzerine etkisine bağlanabilmektedir (Schmidt vd. 2009; Gao vd. 2014). Dehidrasyon metamorfizması yitim süreçlerinde rutil oluşumu için yaygın bir mekanizmadır. Nb ve Ta aynı oksidasyon evresine ve benzer iyon yarıçaplarına sahip olduklarından dolayı kabuk-manto ayrışma sisteminde

jeokimyasal süreçler sırasında birleşik olarak bulunurlar. Bununla birlikte kütlelerinde önemli bir fark vardır ve bu da jeokimyasal süreçler sırasında Nb/Ta ayrışmasının potansiyel nedenini oluşturmaktadır.

Rutilin iz element analizleri rutil tanelerinin metamorfik akışkanlardan itibaren geliştiğini göstermektedir. Yitim zonlarında üç tip jeoakışkan vardır. Bunlar; sulu ergiyik, sulu çözelti ve süper kritik akışkandır. Bunlar iz elementlerin çözünmesinde ve taşınmasında farklı roller oynamaktadır (Hermann vd. 2006; Zheng vd. 2011). Genellikle hafif nadir toprak elementleri ve orta nadir toprak elementleri gibi suda çözülmeyen uyumsuz iz elementler sulu ergiyik vasıtasıyla düşük iyonlu litofil elementlerle birlikte çözülebilmekte ve taşınabilmektedir. Düşük iyonlu litofil elementleri gibi suda çözülebilir uyumsuz iz elementler sulu çözeltiler içinde hareketlidir. Ağır nadir toprak elementleri ve yüksek alan gücüne sahip elementler gibi uyumsuz elementler yitim zonlarında amfibolit-yüksek basınç metamorfizma koşulları altında süperkritik akışkanla çözülebilmekte ve taşınabilmektedir (örn. Tatsumi ve Nakamura, 1986; Scambelluri vd. 2001; John vd. 2004; Hermann vd. 2006; Xia vd. 2010; Zheng vd. 2011; Gao vd. 2014). Ayrıca okyanusal kabuğun yitimi ve yüzeylenmesi sırasında farklı bileşimde metamorfik akışkanlardan rutil gelişebilmektedir. Bunun nedeni ise sulu minerallerin bozulması ve sulu minerallerin bozulması da orta-yüksek dereceli metamorfik kayalarda sulu çözeltiler için baskın bir kaynak oluşturmaktadır.

Basınç-Sıcaklık Koşulları

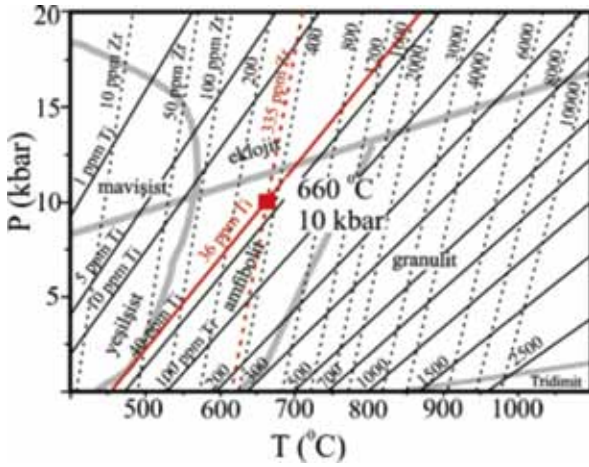
Kazdağ Masifi'nde yüzlek veren meta-ofiyolitik kayaların basınç-sıcaklık koşulları klasik jeotermobarometre kullanılarak 9 kbar ve

665±25 °C olarak saptanmıştır (Şengün ve Zack, 2016). Bununla birlikte zirkon termometresi klasik termometrelerle karşılaştırıldığında meta-ofiyolitik kayalar için daha kesin sıcaklık değerleri vermektedir. Sıcaklık hesaplamaları için zirkon termometresiyle ilgili Zack vd. (2004), Watson vd. (2006), Ferry ve Watson (2007), ve Tomkins vd. (2007) tarafından geliştirilen dört farklı kalibrasyon uygulanmıştır. Deneysel ve rutil-kuvars-zirkon topluluğuna sahip doğal örneklerle dayalı olarak uygulanan bütün kalibrasyonlar Zack vd. (2004) kalibrasyonu dışında benzer sıcaklık aralıkları vermiştir (Şekil 9). Zack vd. (2004) tarafından geliştirilen rutil termometresi 708-745 °C arasında değişen rutil sıcaklıkları vermektedir. Bu sıcaklıklar diğer kalibrasyonlarla hesaplanan sıcaklık değerlerinden daha yüksektir (örn. Miller vd. 2007; Baldwin ve Brown, 2008; Meyer vd. 2011). Bu çalışmada bu kalibrasyonla hesaplanan sıcaklıklar bu gözlemi desteklemektedir. Daha sonra Watson vd. (2006), Ferry ve Watson (2007) ve Tomkins vd. (2007) tarafından geliştirilen termometreler daha geniş sıcaklık ve basınç aralıklarında daha doğru değerler vermektedir. Watson vd. (2006) rutil termometresi temel olarak deneysel ve doğal sonuçlara dayalıdır. Watson vd. (2006) tarafından önerilen kalibrasyon kullanılarak hesaplanan sıcaklıklar 635-659 °C arasında değişmektedir. Diğer yandan Ferry ve Watson (2007) deneysel çalışmalarında silika aktivitesinin rolünü tanımlamıştır. Rutil içerisindeki Zr konsantrasyonu sadece sıcaklığa bağımlı değildir aynı zamanda SiO₂'nin aktivitesine karşı son derece hassastır. Ferry ve Watson (2007) kalibrasyonu 636-660 °C sıcaklık değerleri vermektedir. Watson vd. (2006) ve Ferry ve Watson (2007) tarafından yapılan deneysel çalışmalar 10 kbar'lık benzer basınç koşullarında gerçekleştirilmiştir. Bu yüzden iki kalibrasyondan elde edilen sıcaklık sonuçları birbirleriyle benzerdir. Tomkins vd. (2007) tarafından önerilen

kaibrasyon basınç faktörünün de dikkate alındığı bir rutil termometresidir. Bu yüzden Tomkins vd. (2007) tarafından önerilen rutil termometresi orta-yüksek dereceli metamorfik kayalar için güvenilir bir termometredir ve klasik termometrelerden daha doğru sıcaklık değerleri vermektedir (örn. Spear vd. 2006; Miller vd. 2007; Luvizotto ve Zack, 2009). Ayrıca basınç düzeltmesinin önemi sadece daha yüksek basınçta metamorfizmaya uğramış kayalar için değil aynı zamanda daha düşük basınçta metamorfizmaya uğramış kayalar içinde ihmal edilmemelidir. 9 kbar basınçta Tomkins vd. (2007) tarafından önerilen rutil termometresi ofiyolitik meta-gabrolar için 639-662 °C (ortalama 646 °C) arasında değişen sıcaklıklar vermiştir.

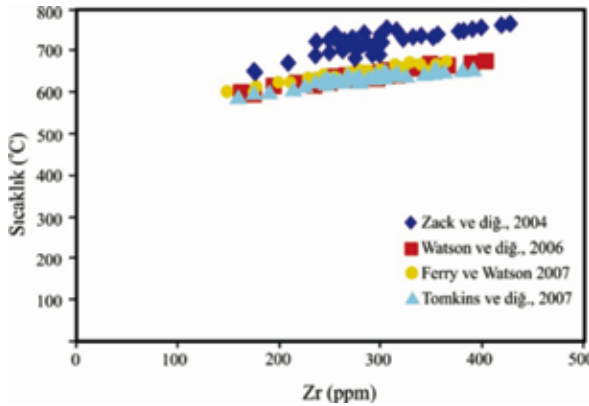
Çoğu metamorfik kaya kuvars ve rutil mineralleri içermektedir. Bu yüzden kuvarsın Ti içeriğinin basınç-sıcaklığa olan bağımlılığı rutil içerisindeki Zr'un basınç-sıcaklığa olan bağımlılığıyla birleştirildiğinde orta-yüksek dereceli metamorfik kayaların basınç-sıcaklığı hesaplanabilmektedir. Diğer yandan TitaniQ termometresinin basınca olan bağımlılığı meta-gabrolar için sağlam bir barometre oluşturmaktadır. Meta-ofiyolitik kayaların basınç-sıcaklık koşulları rutil içeren iki meta-gabro örneğindeki (1130 ve 1202 nolu örnekler) rutillerin Zr içerikleriyle aynı örneklerden elde edilen kuvarsın Ti analizleriyle saptanmıştır (Şekil 8). Meta-gabroların basınç-sıcaklık diyagramında kuvarsın Ti içeriği ile rutilin Zr içeriği eş değer eğrisi olarak aktarılmıştır. Kuvars ve rutil kristallerinin her ikisinin de maksimum metamorfizma koşullarında denge olduğu varsayılırsa eş değer eğrilerinin kesiştiği nokta ortalama basınç-sıcaklık değerlerini vermektedir. Buna göre Kazdağ Masifi'nde yüzlek veren meta-ofiyolitik kayalar için hesaplanan maksimum basınç-sıcaklık koşulları 10 kbar ve 660 °C olarak saptanmıştır. Bu basınç-sıcaklık koşulları Tomkins vd. (2007)

tarafından geliştirilen rutil termometresiyle ve klasik termometreyle elde edilen basınç-sıcaklık koşullarıyla uyumludur. TitaniQ termometresi diğer bütün termometrelere oranla daha sınırlı ve kesin sonuçlar vermektedir. Diğer yandan meta-ofiyolitik kayaların çevresinde bulunan felsik gneyaların klasik yöntemlerle hesaplanan basınç-sıcaklık koşulları 5 ± 1 kbar ve 640 ± 50 °C olarak saptanmıştır (Okay ve Satır, 2000). Bu basınç-sıcaklık koşulları Kazdağ Masifi'nde yüzlek veren metamorfik kayaların amfibolit fasiyesinde metamorfizma geçirdiğini göstermektedir. Rutil termometresi ve TitaniQ termometresiyle hesaplanan sıcaklık değerleri meta-ofiyolitik kayaların çevresinde bulunan orta-yüksek dereceli metamorfik kayaların klasik yöntemlerle hesaplanan sıcaklık değerleriyle uyumludur. Bununla birlikte ofiyolitik meta-gabroların basınç değerleri bu kayaların çevresinde bulunan orta-yüksek dereceli metamorfik kayaların basıncından daha yüksektir. Bu da meta-ofiyolitik kayaların Kazdağ Masifi içerisinde ayrı bir tektonik dilim olduğunu ve basınç hesaplamalarına göre yaklaşık 35 km de amfibolit fasiyesi metamorfizması geçirdiğini işaret etmektedir. Halbuki Kazdağ Masifi'nde yüzlek veren metamorfik kayalar yaklaşık 20 km de amfibolit fasiyesi metamorfizması geçirmiştir. Metamorfizma Neo-Tetis okyanusunun İzmir-Ankara kolunun kuzeye Sakarya Zonu altına dalmasından kaynaklanmaktadır. Metamorfizmanın hemen arkasından Kazdağ Masifi'nin orta-yüksek dereceli metamorfik kayaları kendi içerisinde çarpışma sırasında güneye doğru sıkışmayla birbiri üzerine bindirmiştir. Birbiri üzerine bindirmeler sırasında meta-ofiyolitik kayalar ayrı bir tektonik dilim olarak yerleşmiştir. Sakarya Zonu'nun Anatolid-Torid Bloğuyla çarpışması ve Kazdağ Masifi'nin içsel olarak birbiri üzerine bindirmeli yapı oluşturması kabukta gelişen bir kalınlaşmaya neden olmuştur.



Şekil 8. Kuvarşın Ti ve rutilin Zr içeriğine bağlı eş değer eğrilerinin Kazdağ Masifi'ndeki ofiyolitik meta-gabrolar için termobarometre olarak kullanılmasını gösteren diyagram. Yaklaşık metamorfik fasiyeler Spear (1993) ve Philpotts (1990) dan alınmıştır.

Figure 8. *Ti-in-quartz and Zr-in-rutile isopleths for usage as a thermobarometer to ophiolitic meta-gabbros in the Kazdağ Massif. Approximate metamorphic facies are generalized from Spear (1993) and Philpotts (1990).*



Şekil 9. Çeşitli kalibrasyonlar kullanarak rutil termometresiyle hesaplanan sıcaklık değişimlerinde gözlenen farklılık.

Figure 9. *Difference in calculated temperature range of the Zr-in-rutile thermometer using various calibrations.*

SONUÇLAR

Kuzeybatı Türkiye'de meta-ofiyolitik kayalar Biga Yarımadası'nın güney kesiminde yer alan Kazdağ Masifi'nde yüzlek vermektedir. Meta-ofiyolitik kayaların içerisinde baskın litolojiyi oluşturan meta-gabrolardan ayırt edilen rutil taneleri subkondritik Nb/Ta ve Zr/Hf oranlarıyla karakterize olmaktadır. Nb/Ta ve Zr/Hf oranları Nb ve Ta içeriklerinin azalmasıyla birlikte artmaktadır. Bu durum metamorfik dehidrasyonun rutilin Nb/Ta ayrışması üzerinde etkili olduğunu işaret etmektedir. Rutilin iz element analizleri rutilin metamorfik akışkanlardan itibaren geliştiğini ifade etmektedir. Yüksek Nb/Ta oranına sahip sulu akışkanlar yitimi uğramış okyanusal kabuğun yüzeylenmesi sırasında biyotitin bozulması nedeniyle metamorfik dehidrasyon nedeniyle oluşmuştur. Diğer yandan rutil tanelerinin kenar kesimlerinde Nb ve Ta zenginleşmesi az da olsa Nb/Ta oranının artmasıyla sonuçlanmaktadır. Rutilin kenar kesimlerinde Nb ve Ta zenginleşmesi metamorfik akışkanlar içerisindeki suda çözülmemeyen uyumsuz iz elementlerin yerel olarak zenginleşmesini göstermektedir. Bu iz elementlerin yüzeyleme sırasında süperkritik akışkanlardan ayrılan fazların ürünü olabilmektedir.

Kazdağ Masifi'nde yüzlek veren meta-ofiyolitik kayaların basınç ve sıcaklık koşullarının belirlenebilmesi için TitaniQ ve rutil termometresi kuvars, rutil ve zirkon içeren meta-gabrolara uygulanmıştır. Sıcaklık hesaplamaları için dört farklı rutil termometresi kullanılmıştır. Basınç faktörünün etkili olduğu Tomkins vd. (2007) kalibrasyonu sadece metamorfizma sıcaklıklarının hesaplanması için seçilmiş en iyi termometredir. Kazdağ Masifi'nde yüzlek veren meta-ofiyolitik kayaların metamorfizma sıcaklığı Tomkins vd. (2007) tarafından önerilen rutil termometresi ile 9 kbar basınçta 639-662 °C (ortalama 646 °C) arasında değişen sıcaklıklar vermiştir.

Klasik yöntemlerle hesaplanan basınç değeri bu termometrede sıcaklık hesabında kullanılmıştır. Rutil termometresiyle TitaniQ termometresi birleştirildiğinde ofiyolitik meta-gabroların basınç-sıcaklık koşulları hesaplanmıştır. Kuvarsın Ti içeriğinin eş değer eğrileri ile rutilin Zr içeriğinin eş değer eğrileri karşılaştırıldığında elde edilen maksimum basınç-sıcaklık koşulları 10 kbar ve 660 °C olarak belirlenmiştir. TitaniQ termometresi kuvars ve rutil içeren orta-yüksek dereceli metamorfik kayaların basınç-sıcaklık koşullarının saptanabilmesi için güvenilir ve ideal bir termobarometredir. Meta-ofiyolitik kayaların basınç-sıcaklık koşulları bu kayaların Kazdağ Masifi içerisinde daha yüksek basınçlı ayrı bir tektonik dilim olduğunu ve yaklaşık 35 km de amfibolit fasiyesinde metamorfizma geçirdiğini ifade etmektedir. Metamorfizma Neo-Tetis okyanusuna ait İzmir-Ankara kolunun kuzeye doğru Sakarya Zonu altına dalması nedeniyle meydana gelmiştir. Bu da K-G yönlü bir sıkışmaya ve Kazdağ Masifi'nin iç yapısının birbirini üzerine bindirmesine neden olmuştur. Birbiri üzerine bindirme muhtemelen Kazdağ Masifi'nin yüzeylemesi ve kalınlaşmasının ana nedeni olmaktadır.

KATKI BELİRTME

Bu çalışma 114Y834 nolu TÜBİTAK projesi ve Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı tarafından FBA-2014-67 nolu proje ile desteklenmiştir. LA-ICPMS analizleri ve bu analizlerin yorumlanmasında yardımlarından dolayı Dr. Thomas Zack'a teşekkür ederim.

EXTENDED SUMMARY

In northwest Turkey, The Kazdağ Massif lies in the Sakarya Zone and is located in the south of the Biga

Peninsula. The Kazdağ Massif structurally forms a NE-SW – plunging anticlinorium of medium to high-grade metamorphic rocks representing the deepest section of continental crust exposed in northwest Turkey (Schuiling 1959; Bingöl 1969; Okay et al. 1991; Okay and Satır 2000; Duru et al. 2004). The medium-grade metamorphic basement rocks of the Kazdağ Massif are mainly composed of felsic gneisses, amphibolite, marble and meta-ophiolitic rocks at the basal – middle part of the massif, and metagranite associated migmatite, amphibolite, and marble intercalations at the top (e.g. Okay et al. 1991; Duru et al. 2004; Erdoğan et al. 2013; Yiğitbaş et al. 2014). The meta-ophiolitic rocks of the Kazdağ Massif occur in the core of the anticlinorium enveloped by a marble-rich sequence, which passes up to felsic gneisses with migmatite, marble and amphibolite (Bingöl 1969; Picket and Robertson 1996; Okay and Satır 2000; Duru et al. 2004; Erdoğan et al. 2013). The meta-ophiolitic rocks, a typical oceanic assemblage, consist of meta-ultramafic rocks and dark-green coloured, banded meta-gabbro. The meta-ultramafic rocks are dominated by massive meta-pyroxenite and meta-dunite that is partly serpentized. The meta-gabbros are generally foliated and their primary texture is widely preserved. This unit is tectonically overlain by a marble-gneiss sequence (Duru et al. 2004; Yiğitbaş et al. 2014).

Trace element composition of rutile and quartz was determined for meta-gabbros from the meta-ophiolitic rocks in the Kazdağ Massif by LA-ICP-MS. Rutile (TiO₂) is an important accessory mineral in a variety of magmatic and metamorphic rocks and commonly found in medium to high-grade metamorphic rocks from oceanic and continental subduction zones. Rutile is also a major titanium-bearing phase that carries the high field strength elements (HFSE's)

and dominates the Nb, Ta and Ti budgets of many rocks in subduction zone systems. Rutile occurs as three different textural types in the studied samples. The most frequent type in samples (1184, 1202) is matrix rutile with a grain size between 80 and 90 μm . Rutile occurs as an inclusion in garnet (grain size of rutile: 20 – 40 μm) and in clinopyroxene (grain size of rutile: 10 – 20 μm). Moreover, larger crystals separated from meta-gabbros (1130, 1301) with a grain size between 100 - 300 μm form intergrowths with ilmenite. The Zr contents of both matrix rutiles and rutile inclusions in garnet range from 176 to 428 ppm (average 335 ppm). The Hf contents range between 8 and 18. The Nb and Ta concentrations vary from 120 to 811 and from 7 to 73, respectively. The propagation in concentrations and element ratios changes from sample to sample, which is more pronounced for Nb and Ta elements than Zr and Hf elements. Nb and Ta exhibit a strong positive correlation (Figure 6a). Zr and Hf also indicate a positive correlation, but less distinct (Figure 6b). On the other hand, Ta and Zr show a poor correlation (1184), although three samples (1202, 1130, 1301) indicated a positive correlation (Figure 6c).

Nb/Ta ratios for rutile rims and cores are different from one another in one sample. The cores of rutile grains from sample 1130 are generally characterized by low Nb/Ta ratios of 17-18 whereas the rims exhibit relatively high Nb/Ta ratios of 19-23. The enrichment of Nb and Ta with slightly high Nb/Ta ratios in the rims of rutile may result from breakdown of hydrous minerals such as biotite (Stepanov and Hermann, 2013).

Nb/Ta and Zr/Hf show positive correlation, which is probably produced by silicate fractionation (Münker et al. 2003; Weyer et al. 2003; Schmidt et al. 2009). Subchondritic Nb/Ta ratios occur in rutile from both medium

to high-grade metamorphic regions (e.g. Meyer et al. 2011; Luvizotto and Zack 2009; Ewing et al. 2013) and HP metamorphic regions (Xiao et al. 2006; John et al. 2011; Huang et al. 2012). Rutile compositions mostly display subchondritic Nb/Ta values (chondritic value 19.9, Münker et al. 2003) with a range of 11-19 and Zr/Hf values (chondritic value 34.3 ± 0.3 , Münker et al. 2003) range between 20 and 33 (Fig. 7c). However, two rutile grains from sample 1301 and sample 1130 have suprachondritic Nb/Ta and Zr/Hf values. Nb/Ta and Zr/Hf ratios increase with a decrease in Ta and Hf contents (Figure 7a, b). Accordingly, the increase in Nb/Ta ratios with the decreased Ta content can be linked to the effect of metamorphic dehydration at subduction zones on rutile Nb/Ta differentiation (Schmidt et al. 2009; Gao et al. 2014). Dehydration metamorphism is a common mechanism for rutile formation in subduction processes. Nb and Ta have the same oxidation state and similar ionic radii (Meinhold, 2010) and thus would remain tightly coupled during geochemical processes in the crust-mantle differentiation system. However, there is a significant difference in their mass, which may be a potential cause for Nb/Ta differentiation during geochemical processes.

The widespread occurrence of quartz in igneous, metamorphic, hydrothermal and sedimentary rocks attests to its stability over a wide range of P-T conditions. The pressure dependence of the TitaniQ thermometer makes it potentially perfect barometer for ophiolitic meta-gabbros. The ophiolitic meta-gabbros contain rutile and quartz, thus P-T dependencies of Ti-in-quartz can be combined with P-T dependencies of Zr-in-rutile to estimate pressure and temperature of crystallization. Ti contents of quartz are ranging between 28 and 42 ppm (average 36 ppm). A P-T diagram of ophiolitic meta-gabbro samples

with the range of Ti-in-quartz and Zr-in-rutile values plotted as isopleths. A P-T estimate can be obtained from the intersection of the Ti-in-quartz isopleths with the Zr-in-rutile isopleths, which yielded metamorphism conditions of ~ 660 °C and 10 kbar (Figure 8). TitaniQ thermobarometer is a trustworthy thermobarometry for medium to high-grade metamorphic rocks, which gives more reliable pressure and temperature. The P-T conditions of meta-ophiolitic rocks suggest that they occur as a different separate higher-pressure tectonic slice in the Kazdağ metamorphic sequence. Amphibolite-facies metamorphism resulted from northward subduction of the İzmir-Ankara branch of the Neo-Tethyan Ocean under the Sakarya Zone. Metamorphism was followed by internal imbrication of the Kazdağ metamorphic sequence resulting from southerly directed compression during the collision.

DEĞİNİLEN BELGELER

- Austrheim, H., Putnis, C.V., Engvik, A.K. ve Putnis, A., 2008. Zircon coronas around Fe-Ti oxides: a physical reference frame for metamorphic and metasomatic reactions. *Contribution to Mineralogy and Petrology* 156, 517–527.
- Aysal, N., Ustaömer, T., Öngen, S., Keskin, M., Köksal, S., Peytcheva, I. ve Fanning, M., 2012. Origin of the Early-Middle Devonian Magmatism in the Sakarya Zone, Nw Turkey: Geochronology, Geochemistry and Isotope Systematics. *Journal of Asian Earth Sciences* 45, 201-222.
- Baldwin, J.A. ve Brown, M., 2008. Age and duration of ultrahigh-temperature metamorphism in the Anápolis Itauçu Complex, Southern Brasília Belt, central Brazil – constraints from U-Pb geochronology, mineral rare earth element chemistry and trace element thermometry. *Journal of Metamorphic Geology* 26, 213–233.
- Beccaletto, L. ve Jenny, C., 2004. Geology and Correlation of the Ezine Zone: A Rhodope Fragment in NW Turkey? *Turkish Journal of Earth Sciences* 13, 145-176.
- Bingöl, E. 1969. Kazdağ Masifi'nin Merkezi ve GD Kesiminin Jeolojisi. *MTA Dergisi* 72, 110-123.
- Brenan, J.M., Shaw, H.F., Phinney, D.L. ve Ryerson, F.J., 1994. Rutile-aqueous fluid partitioning of Nb, Ta, Hf, Zr, U and Th: implications for high field strength element depletions in island-arc basalts. *Earth and Planetary Science Letters* 128, 327–339.
- Cavazza, W., Okay, A.I. ve Zattin, M., 2009. Rapid early-middle Exhumation of the Kazdağ Massif (western Anatolia). *International Journal of Earth Sciences* 98, 1935-1947.
- Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J., 1992. *An Introduction to Rock-Forming Minerals*. Longman Group, Harlow, UK.
- Ding, X., Hu, Y.H., Zhang, H., Li, C.Y., Ling, M.X. ve Sun, W.D., 2013. Major Nb/Ta fractionation recorded in garnet amphibolite facies metagabbro. *Journal of Geology* 121, 255–274.
- Duru, M., Pehlivan, Ş., Şentürk, Y., Yavaş, F. ve Kar, H., 2004. New Results on the Lithostratigraphy of the Kazdağ Massif in Northwest Turkey. *Turkish Journal of Earth Sciences* 13, 177-186.
- Dürr, S., Alther, R., Keller, J., Okrusch, M. ve Seidel, E., 1978. The median Aegean crystalline belt: Stratigraphy, structure, metamorphism, magmatism. In: Closs, H., Roeder, D., Schmidt, K., (eds) *Alps, Appenines and Hellenides*: Stuttgart, Scheweizerbart, pp. 455–476.
- Eggins, S., Kinsley, L. ve Shelley, J., 1998. Deposition and element fractionation processes during atmospheric pressure laser sampling for analysis by ICP-MS. *Applied Surface Science* 127, 278–286.
- Erdoğan, B., Akay, E., Hasözbeke, A., Satır, M. ve Siebel, W., 2013. Stratigraphy and tectonic evolution of the Kazdağ Masif (NW Anatolia) based on field studies and radiometric ages. *International Geology Review* 55, 2060-2082.
- Ewing, T.A., Herman, J. ve Rubatto, D., 2013. The robustness of the Zr-in-rutile and Ti-in-zircon thermometers during high-temperature metamorphism (Ivrea-Verbano zone, northern Italy). *Contribution to Mineralogy and Petrology* 165, 757–779.
- Ferry, J.M. ve Spear, F.S., 1978. Experimental calibration of the partitioning of Fe and Mg between biotite and garnet. *Contribution to Mineralogy and Petrology* 66, 113–117.

- Ferry, J.M. ve Watson, E.B., 2007. New thermodynamic models and revised calibrations for the Ti-in-zircon and Zr-in-rutile thermometers. *Contribution to Mineralogy and Petrology* 154, 429–437.
- Foley, S., Tiepolo, M., Vannucci, R., 2002. Growth of early continental crust controlled by melting of amphibolite in subduction zones. *Nature* 417: 837–840.
- Foley, S.F., Barth, M.G. ve Jenner, G.A., 2000. Rutile/melt partition coefficients for trace elements and assessment of the influence of rutile on the trace element characteristics of subduction zone magmas. *Geochimica Cosmochimica Acta* 64, 933–938.
- Gao, X.Y., Zheng, F.Y., Xia, X.P. ve Chen, Y.P., 2014. U-Pb ages and trace element of metamorphic rutile from ultrahigh-pressure quartzite in the Sulu orogen. *Geochimica Cosmochimica Acta* 143, 87–114.
- Graham, J. ve Morris, R.C., 1973. Tungsten- and antimony substituted rutile. *Mineralogical Magazine* 39, 470–473.
- Green, T.H., 1995. Significance of Nb/Ta as an indicator of geochemical processes in the crust–mantle system. *Chemical Geology* 120, 347–359.
- Hermann, J., Spandler, C., Hack, A. ve Korsakov, A., 2006. Aqueous fluids and hydrous melts in high-pressure and ultra-high pressure rocks: implications for element transfer in subduction zones. *Lithos* 92, 399–417.
- Hong, W.S. ve Hess, P.C., 2000. Partition coefficients of Nb and Ta between rutile and anhydrous haplogranite melts. *Contribution to Mineralogy and Petrology* 138, 176–185.
- Huang, J., Xiao, Y.L., Gao, Y.J., Hou, Z.H. ve Wu, W., 2012. Nb–Ta fractionation induced by fluid-rock interaction in subduction-zones: constraints from UHP eclogite- and vein-hosted rutile from the Dabie orogen, Central-Eastern China. *Journal of Metamorphic Geology* 30, 821–842.
- Jochum, K.P. ve Nehring, F., 2006. NIST 610: GeoReM preferred values (11/2006). GeoReM <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de>.
- John, T., Scherer, E.E., Haase, K. ve Schenk, V., 2004. Trace element fractionation during fluid-induced eclogitization in a subducting slab: trace element and Lu–Hf–Sm–Nd isotope systematics. *Earth and Planetary Science Letters* 227, 441–456.
- John, T., Klemd, R., Klemme, S., Pfander, J., Hoffmann, J. ve Gao, J., 2011. Nb–Ta fractionation by partial melting at the titanite–rutile transition. *Contribution to Mineralogy and Petrology* 161, 35–45.
- Klemme, S., Prowatke, S., Hametner, K., Gunther, D., 2005. Partitioning of trace elements between rutile and silicate melts: Implications for subduction zones. *Geochimica Cosmochimica Acta* 69, 2361–2371.
- Kohn, M.J. ve Spear, F.S., 1990. Two new geobarometers for garnet amphibolites with applications to southeastern Vermont. *American Mineralogist* 75, 89–96.
- Luvizotto, G.L. ve Zack, T., 2009. Nb and Zr behavior in rutile during high-grade metamorphism and retrogression: An example from the Ivrea–Verbano Zone. *Chemical Geology* 261, 303–317.
- Luvizotto, G.L., Zack, T., Meyer, H.P., Ludwig, T., Triebold, S., Kronz, A., Munker, C., Stockli, D.F., Prowatke, S., Klemme, S., Jacob, D.E. ve Eynatten, H., 2009. Rutile crystals as potential trace element and isotope mineral standards for microanalysis. *Chemical Geology* 261, 346–369.
- Meinhold, G., 2010. Rutile and its applications in earth sciences. *Earth Science Review* 102, 1–28.
- Meinhold, G., Kostopoulos, D., Frei, D., Himmerkus, F. ve Reischmann, T., 2010. U–Pb LA–SF–ICP–MS zircon geochronology of the Serbo-Macedonian Massif, Greece: Palaeotectonic constraints for Gondwana-derived terranes in the Eastern Mediterranean. *International Journal of Earth Sciences* 99, 813–832.
- Meyer, M., John, T., Brandt, S. ve Klemd, R., 2011. Trace element composition of rutile and the application of Zr-in-rutile thermometry to UHT metamorphism (Epupa Complex, NW Namibia). *Lithos* 126, 388–401.
- Miller, C., Zanetti, A. ve Thoni, M., 2007. Eclogitization of gabbroic rocks: Redistribution of trace elements and Zr in rutile thermometry in an Eo-Alpine subduction zone (Eastern Alps). *Chemical Geology* 239, 96–123.
- Moix, P., Beccaletto, L., Kozur, H., Hochard, C., Rosselet, F. ve Stampfli, G.M., 2008. A new classification of the Turkish terranes and sutures and its implication for the paleotectonic history of the region. *Tectonophysics* 451, 7–39.

- Münker, C., Pfänder, J.A., Weyer, S., Büchl, A., Kleine, T. ve Mezger, K., 2003. Evolution of planetary cores and the Earth–Moon system from Nb/Ta systematic. *Science* 301, 84–87.
- MTA, 2012. General and economic geology of the Biga Peninsula. Special Publication Series, 28, p 326 (in Turkish).
- Okay, A.I., 1984. Distribution and characteristics of the northwest Turkish blueschists. In: Robertson, A.H.F., Dixon, J.E., (eds) *The geological evolution of the eastern Mediterranean*. Geological Society of Special Publication No:17, 455–466.
- Okay, A.I., 1986. High-pressure/low-temperature metamorphic rocks of Turkey: Geological Society of America Memoir 164, 333–347.
- Okay, A.I. ve Tüysüz, O., 1999. Tethyan sutures of northern Turkey. In: Durand B, Jolivet L, Horváth F, Séranne M (eds) *The Mediterranean Basins: Tertiary Extension within the Alpine Orogen*. Geological Society Special Publications No: 156, 475–515.
- Okay, A.I. ve Satır, M., 2000. Coeval plutonism ve metamorphism in a latest Oligocene metamorphic core complex in Northwest Turkey. *Geological Magazine* 137, 495-516.
- Okay, A.I. ve Göncüoğlu, M.C., 2004. The Karakaya Complex: A Review of Data and Concepts. *Turkish Journal of Earth Sciences* 13, 77-95.
- Okay, A.I., Satır, M. ve Siebel, W., 2006. Pre-Alpide and Mesozoic orogenic events in the Eastern Mediterranean region. Geological Society of Special Publication No:32, 389-405
- Okay, A.I., Satır, M., Maluski, H., Siyako, M., Monie, P., Metzger, R. ve Akyüz, S., 1996. Paleo-and Neotethyan events in northwest Turkey. In: Yin, A., Harrison, M., (eds) *Tectonics of Asia*. Cambridge University Press, Cambridge, pp. 420-441.
- Philpotts, A.R., 1990. Principles of igneous and metamorphic petrology. Prentice Hall, Englewood Cliffs.
- Pickett, E.A., Robertson, A.H.F. ve Dixon, J.E., 1996. The Karakaya Complex, NW Turkey: A Palaeo Tethyan Accretionary Complex, Geology of the Black Sea Region. Geological Society of Special Publication No: 153, 995-1009.
- Rudnick, R.L., Barth, M., Horn, I. ve McDonough, W.F., 2000. Rutile-bearing refractory eclogites: missing link between continents and depleted mantle. *Science* 287, 278–281.
- Scambelluri, M., Bottazzi, P., Trommsdorff, V., Vannucci, R., Hermann, J., Gomez-Pugnaire, M.T. ve Lopez-Sanchez-Vizcaino, V., 2001. Incompatible element-rich fluids released by antigorite breakdown in deeply subducted mantle. *Earth and Planetary Science Letters* 192, 457–470.
- Schmidt, M.W., Dardon, A., Chazot, G. ve Vannucci, R., 2004. The dependence of Nb and Ta rutile–melt partitioning on melt composition and Nb/Ta fractionation during subduction processes. *Earth and Planetary Science Letters* 226, 415–432.
- Schmidt, A., Weyer, S., Mezger, K., Scherer, E.E., Xiao, Y.L., Hoefs, J. ve Brey, G.P., 2008. Rapid eclogitisation of the Dabie-Sulu UHP terrane: constraints from Lu–Hf garnet geochronology. *Earth and Planetary Science Letters* 273, 203–213.
- Schmidt A, Weyer S, John T, Brey GP (2009) HFSE systematics of rutile-bearing eclogites: new insights into subduction zone processes and implications for the earth's HFSE budget. *Geochim Cosmochim Acta* 73: 455–468
- Spear, F.S., 1993. Metamorphic phase equilibria and pressure-temperature-time paths. Mineralogical Society of America Washington.
- Spear, F.S., Wark, D.A. ve Cheney, J.T., 2006. Zr-in-rutile thermometry in blueschists from Sifnos, Greece. *Contribution to Mineralogy and Petrology* 152, 375–385.
- Stalder, R., Foley, S.F., Brey, G.P. ve Horn, I., 1998. Mineral-aqueous fluid partitioning of trace elements at 900–1200 C and 3.0–5.7 GPa: new experimental data for garnet, clinopyroxene, and rutile, and implications for mantle metasomatism. *Geochimica Cosmochimica Acta* 62, 1781–1801.
- Stepanov, A.S. ve Hermann, J., 2013. Fractionation of Nb and Ta by biotite and phengite: implications for the “missing Nb paradox”. *Geology* 41, 303–306.
- Şengör, A.M.C. ve Yılmaz, Y., 1981. Tethyan evolution of Turkey: a plate tectonic approach. *Tectonophysics* 75, 181-241.
- Şengün, F. ve Zack, T., 2016. Trace element composition of rutile and Zr-in-rutile thermometry in meta-ophiolitic rocks from the Kazdağ Massif, NW Turkey. *Mineralogy and Petrology*, DOI 10.1007/s00710-016-0433-7.

- Şengün, F., Yigitbas, E. ve Tunç, İ.O., 2011. Geology and Tectonic Emplacement of Eclogite and Blueschist, Biga Peninsula, Northwest Turkey. *Turkish Journal of Earth Sciences* 20, 273-285.
- Tatsumi, Y. ve Nakamura, N., 1986. Composition of aqueous fluid from serpentine in the subducted lithosphere. *Geochemical Journal* 20, 191-196.
- Tetiker, S., Yalçın, H., Bozkaya, Ö. ve Göncüoğlu, M. C., 2015. Diagenetic to Low-Grade Metamorphic Evolution of the Karakaya Complex in northern Turkey based on phyllosilicate mineralogy. *Mineralogy and Petrology*, 109, 201-215.
- Thomas, J.B., Watson, E.B., Spear, F.S. ve Wark, D.A., 2015. Titanite recrystallized: experimental confirmation of the original Ti-in-quartz calibrations. *Contribution to Mineralogy and Petrology* 169, 27.
- Thomas, J.B., Watson, E.B., Spear, F.S., Shemella, F.S., Nayak, S.K. ve Lanzirrotti, A., 2010. Titanite under pressure: the effect of pressure and temperature on the solubility of Ti in quartz. *Contribution to Mineralogy and Petrology* 160, 743-759.
- Tomkins, H.S., Powell, R. ve Ellis, D.J., 2007. The pressure dependence of the zirconium-in-rutile thermometer. *Journal of Metamorphic Geology* 25, 703-713.
- Wark, D.A. ve Watson, E.B., 2006. The Titanite: a Titanium-in-quartz geothermometer. *Contribution to Mineralogy and Petrology* 152, 743-754.
- Watson, E.B., Wark, D.A. ve Thomas, J.B., 2006. Crystallization thermometers for zircon and rutile. *Contribution to Mineralogy and Petrology* 151, 413-433.
- Weyer, S., Muenker, C. ve Mezger, K., 2003. Nb/Ta, Zr/Hf and REE in the depleted mantle: implications for the differentiation history of the crust-mantle system. *Earth and Planetary Science Letters* 205, 309-324.
- Wilson, S.A., 1997. The collection, preparation, and testing of USGS reference material BCR-2, Columbia River, Basalt: U.S. Geological Survey Open-File Report 98.
- Xia, Q.X., Zheng, Y.F. ve Hu, Z.C., 2010. Trace elements in zircon and coexisting minerals from low-T/UHP metagranite in the Dabie orogen: implications for action of supercritical fluid during continental subduction-zone metamorphism. *Lithos* 114, 385-412.
- Xiao, Y.L., Sun, W.D., Hoefs, J., Simon, K., Zhang, Z.M., Li, S.G. ve Hofmann, A.W., 2006. Making continental crust through slab melting: constraints from niobium-tantalum fractionation in UHP metamorphic rutile. *Geochimica Cosmochimica Acta* 70, 4770-4782.
- Xiong, X.L., Adam, J. ve Green, T.H., 2005. Rutile stability and rutile/melt HFSE partitioning during partial melting of hydrous basalt: implications for TTG genesis. *Chemical Geology* 218, 339-359.
- Van Achterbergh, E., Ryan, C.G. ve Griffin, W.L., 2000. GLITTER (Version 3.0, On-line Interactive Data Reduction for LA-ICPMS). Maquarie Research Ltd.
- Yigitbaş, E., Şengün, F. ve Tunç, İ.O., 2014. Pre-Neogene tectonic units in the Biga Peninsula and an approach to geodynamic evolution of region. TUBITAK project (110Y281).
- Zack, T., Kronz, A., Foley, S.F. ve Rivers, T., 2002. Trace element abundances in rutiles from eclogites and associated garnet mica schists. *Chemical Geology* 184, 97-122.
- Zack, T., Moraes, R. ve Kronz, A., 2004. Temperature dependence of Zr in rutile: empirical calibration of a rutile thermometer. *Contribution to Mineralogy and Petrology* 148, 471-488.
- Zhang, J.X., Yu, S., Meng, F.C. ve Li, J.P., 2009. Paired high-pressure granulite and eclogite in collision orogens and their geodynamic implications. *Acta Petrologica Sinica* 25: 2050-2066 (in Chinese with English abstract).
- Zheng, Y.F., Xia, Q.X., Chen, R.X. ve Gao, X.Y., 2011. Partial melting, fluid supercriticality and element mobility in ultrahigh-pressure metamorphic rocks during continental collision. *Earth Science Reviews* 107, 342-374.

Makale Geliş Tarihi : 23 Şubat 2016
Kabul Tarihi : 21 Mart 2016

Received : 23 February 2016
Accepted : 21 March 2016