



Ca- Fe- Si granatlarda raman spektroskopisi uygulaması, mineralojik ve jeokimyasal özellikleri

Ayşe Didem KILIÇ*

Fırat Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Elazığ
adklic@firat.edu.tr, Tel: (424) 237 00 00 (59)

Gizem ARSLAN

Fırat Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Elazığ

Geliş: 15.03.2017, Kabul Tarihi: 12.06.2017

Öz

Raman spektroskopisi tekniği bir kayaç veya mineral örneğinin belirlenmesi için kullanılan bir yöntem olmakla beraber, mineral gruplarındaki minerallerin türü, kapanım mineralleri, minerallerin kristal yapıları ve kristal enerjisinden sıcaklık değişiminin belirlenmesi içinde kullanılır. Granat grubu minerallerin raman spektrallerinden, granat türü, raman pik değeri ve değişiminden, bağ enerjisi, katyon hareketliliği, kristal içi deformasyonu,..vb gibi birçok veri elde edilir. The working area is located in the skarn zones between the re-crystallized lime stones of the Malatya Metamorphic rocks (Permo-Triassic) and tonalities of the Polat Granitoid (Upper Cretaceous) based Malatya- Polatlı county in the northeast of Eastern Turkey.

Malatya metamorfizmasındaki granatların EMPA bileşimi, $Andradit_{43.95-45.06}$ $Grossular_{22.32-23.08}$ $Pirop_{21.41-23.58}$ olup, granat türü andradittir. Bazı granatlarda gözlenen renk değişimi bileşimsel zonlanmayı karakterize etmektedir. Bu granatlarda, andraditle Grossulare geçişler görülmektedir. Bileşimsel zonlanma, granodiyorit/diyoritik ana kütlede, karbonatlı yan kayaç arasında ve magmatik kütlede esnasında gelişen granatları işaret eder. Dokanak zonunda gelişen metasomatizma sırasında, akışkandaki Al, Fe, Si, karbonat kayaçlardaki Kalsiyumlu akışkanlarla reaksiyona girerek, andradit granatları oluşturur. Raman pik verileri, mineralojik veriler ve kimyasal bileşim birbiriyle uyumludur ve tipik andradit granat özelliği göstermektedir. Andradit granatlarda kapanım olarak; CO_2 , halit, silvin ve hidroksil iyonunun belirlenmiş olması ve OH absorpsiyonunu gösteren raman pik değeri, granatların metasomatizmasında açığa çıkan akışkanların çeşitliliğini gösterir.

Anahtar Kelimeler: Metamorfizma; granat grubu mineraller; ana-eser element jeokimyası; Raman spektrumu; ramanfrekans; metasomatizma

* Yazışmaların yapılacağı yazar

DOI:

Giriş

Granat, metamorfik kayalar ve üst manto peridotitlerinin en yaygın minerallerinden biri olup, manto geçiş zonundaki en önemli fazlardandır (Gillet ve diğ., 1992). Granat 300-2000° C sıcaklık ve < 25GPa basınç aralığında oluşur. Granat grubu, pirlaspit denilen pirop-almandin-spessartin ve grandit denilen grossular-andradit-uvarovit karışım kristalleri halinde bulunur (Erkan, 2007). Granat grubu minerallerin bileşimleri köken kayacın kimyasal bileşimine bağlı ise de, metamorfizma derecesine bağlı olarak bileşimindeki katyonların bağl oranlarında da değişiklik görülür. Örneğin metamorfizma derecesi arttıkça Mn içeriğinin azalması veya Fe içeriğinin artması gibi. Trakit ve fonolit (Barton, 2000), syenit ve karbonatitlerle ilişkili kayalar (Dietl, 1999), nefelinit ve tefritlerde (Gwalani ve diğ., 2000), ultramafik lamprofirlerde (Crawford, 1972), yüksek sıcaklık metamorfik kayalar ve skarn zonlarında (Antao ve diğ., 2015; Deer ve diğ., 1982) granat türlerinden andradit(Ca₃Fe₂Si₃O₁₂) görülür. Kimyasal formülü Ca, Fe, Si, ve O arasında değişmesine rağmen, kristal yapıda Ti rolü önemlidir (Katerinopoulou ve diğ., 2009). Yüksek titanyum içeriği, granatların yüksek basınca maruz kalmalarının işaretidir (P>4GPa). Bu tür granatlarda kapanım olarak, rutil mineraline rastlanır (Intayot ve diğ., 2007). Granitik kayalara sokulum yapan, andradit granatlara Birch Creek plütönu (Kaliforniya)(Shieh ve Taylor, 1969), Khao Phu Kha (Tayland) (Intayot ve diğ., 2007), Susurluk (Balıkesir)(Orhan ve Mutlu, 2009), Divriği (Sivas) (Yılmaz ve diğ., 2003) gibi birçok alanda rastlanmıştır. Granatların türü, kimyasal bileşimleri ve diğer minerallerle parajenetik ilişkileri, metasomatik akışkanlar ve akışkanların kökeni, metamorfizma sırasında elementlerin hareketliliği ve hidrotermal akışkanların fO₂ belirlenmesi gibi pek çok petrojenetik değerlendirme için granat mineralleri önemli sonuçlar verir (Russell ve diğ., 1999; Muntener ve Hermann, 1994).

Minerallerde raman spektroskopisi etkili bir metottur. Kristalizasyon, farklı bileşimli magma eriyiklerinden oluşan minerallerin kristalizasyonu/faz dönüşümleri, kristallerin termal koşullardaki ve mineraldeki akışkan veya kristalin kapanımların belirlenmesi için sıkça kullanılır (Mingsheng ve diğ., 1994). Standart raman grafikleri, analiz edilen örneklerle karşılaştırılır. Genel olarak hızlı ve güvenilir sonuçlar elde edilmesi nedeniyle, raman spektroskopisi tekniği mineraloji ve cevher jeolojisinde tercih edilen yöntemlerden biridir (Holdaway, 1971). Granat grubu mineralleri tipik kristal yapıya sahip oldukları için, raman spektroskopisi ile en çok incelenen mineral gruplarını oluşturmaktadır (Kato ve diğ., 1985; Geiger ve diğ., 1989).

Doğu Toros Orojenik Kuşağı üzerinde Malatyanın kuzeydoğusunda Polatlı civarında yeralan çalışma alanında, birçok araştırmacı (Akgül, 2010; Önal ve Altunbey, 1998; Perinçek ve Kozlu, 1984; Özer ve Kuscü, 1983; Yılmaz, 1992..vb) değişik amaçlı çalışmalar yapmıştır. Mineralojik, petrolojik ve maden jeolojisini kapsayan çalışmalarda, karbonatlı kayalarla granodiyoritlerin dokanağında hematit, manyetit ve pirit/kalkopirit gibi cevherleşmeler belirlenmiştir.

Bu çalışmanın amacı, granit/granodiyorit bileşimli magmatik kayaların, karbonatlı kayalara sokulum yaptığı alanlarda gözlenen granatların oluşumu, oluşumunda etkili olan metasomatik süreçler ve yüksek sıcaklık raman spektroskopisinde, granatın türünün belirlenmesi ve elektron mikroprob analizleriyle değişimini incelemektir.

Jeoloji ve Petrografi

İnceleme alanı ve yakın çevresinde, Malatya metamorfiti (permo-Triyas), Polat Granitoyidi (Üst Kretase), Beylerderesi formasyonu (Pliosen), yamaç molozu ve alüvyonlar (kuvaterner) bulunur. Malatya Metamorfiti, mermer ve rekristalize kireçtaşlarıyla, Polat Granitoyidi tonalit (tonalit, granodiyorit) ve diyorit (diyorit, kuvars diyorit, kuvars

monzonit) bileşimli plütonik kayalar ve arasındaki intrüzif dokanaklarla, Beylerderesi formasyonu (Pliyosen) ise kırmızı renkli çamurtaşlarıyla temsil edilir (Perinçek ve Kozlu, 1984).

Malatya metamorfiti rekristalize kireçtaşları/mermerlerden oluşan bir birimdir. Bu birimin bazı kesimlerde, karbonatlı kayalara kısmen pisamitik kökenli fillit ve şist türü kayalar ile yer yer metabazik kayalar sokulum yapmıştır. Çok sayıda tektonik dilimlerin varlığı metamorfitle kalın karbonat birimi şeklinde görülmesine sebep olmaktadır. İlksel özelliklerinde korunduğu karbonatlarda, metamorfizma derecesi hakkında belli sınırlar çizmek mümkün değildir (Şahin ve Işık, 2010). Malatya metamorfite ait karbonatlı kayalarla granodiyoritlerin dokanağında, oranı yaklaşık %10 kadar biyotit, %5 hornblend olan kayalar ve granodiyoritlerle karbonatlı yan kayalar arasında gelişen reaksiyon sonucu, hornblendin piroksene dönüşümü dikkat çekicidir. Ayrıca, metamorfitle kalkerli kayaları ve granodiyoritler arasındaki kontağın bazı seviyelerinde metamorfik rekristalizasyonu granat-piroksen skarn zonu gelişmiştir. Skarn zonları, masif mermerlerden oluşan düzensiz dağılımlı zonlardan daha farklıdır (Taylor, 1977). Granat-piroksen zonları, kalkerli yan kayalarla ortamdaki akışkanlardan dolayı yassı ve uzunluğu yaklaşık 1-1.5 metre kadar olan yüzeylemeler şeklindedir. Zonun uzunluk ve genişliği, yan kayalarla etkileşime bağlı olarak değişiklik gösterebilir.

İnceleme alanındaki skarn zonu, prograd ve retrograd aşama olarak iki aşamada gelişmiş olabilir. Prograd aşamadaki oluşum, kontak zonunun hemen yakınındaki granodiyorit masifine bitişik ve 2 metre kalınlıkta olup, granat, piroksen, apatit ve pirit mineralleri yaygındır. Mermer/rekristalize kireçtaşı ve granat-piroksen zonu arasında birkaç santimetre kalınlıkta, wollastonit-premetasomatik diyopsit içeren zayıf bir dış zon gelişmiştir. Granat-piroksen zonunun gelişimi demir zenginleşmesinin işaretidir (Taylor, 1977) (Şekil 1c). Buradaki granatlar tipik olarak 1 cm

büyükliğindedir ve çoğun grosuler-andradit katı çözelti bileşimindedir. Wollastonit-diyopsit içeren zonunun dış kenarında gelişen, dekarbonatizasyon reaksiyonları bu aşama için tipiktir. Wollastonit, dekarbonatizasyon reaksiyonlarından ziyade, metamorfik reaksiyonlarla kalkerli yan kayadan H₂O bakımından zengin akışkanların göç etmesi ve granat-piroksen zonu içerisine girmesiyle oluşur. C-O-H akışkanlar, CO₂ ve H₂O'nun kayalar içine girmesiyle birlikte gelişen ilk akışkanlar etkilidir. Ardından gelişen retrograd aşamada; Piroksen ve granat, kuvars, epidot, amfibol, plajiyoklas, manganit ve kalsitler yer değiştirir.

Kontağın bir diğer özelliği, skarn zonunu ve granodiyoriti kesen kuvars damarlarının varlığıdır. Granat ve piroksen kristalleri arasında, kalsit yumruları mevcuttur. Kalsitin İnterstitial kristalizasyonuna pirit ve kalkopirit eşlik ediyor olması, hidrasyon ve karbonatizasyonun yoğun olduğu aşamayı karakterize eder (Taylor, 1977) (Şekil 1).

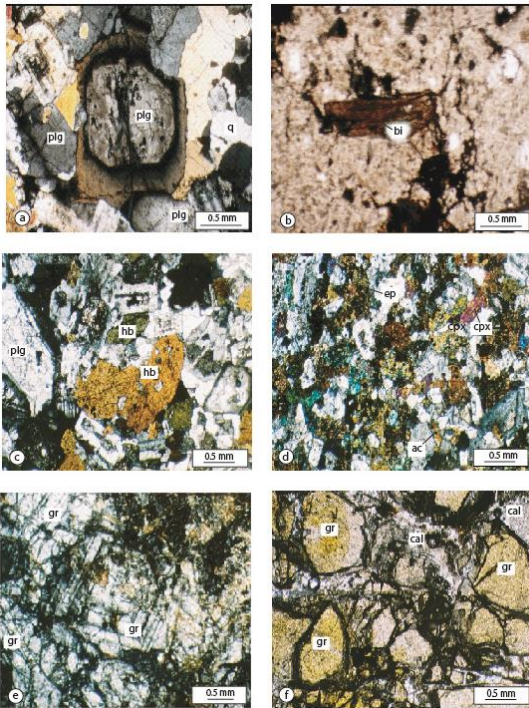
Analiz Yöntemleri

İnceleme alanındaki kayalar ve minerallerin, mikroskop ve petrografik adlanması için hazırlanan ince kesitler ve sıvı kapanım çalışmaları Fırat Üniversitesi laboratuvarında, mineral kimyası çalışmaları ve infrared raman spektroskopisi incelemesi Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fizik laboratuvarında yapılmıştır. Örneklerin ICP-OES ve elektron mikroprob analizleri ise ACTLAB(Kanada)'da JEOL JXA-8900R marka elektron probe mikro analizör ile tespit edilmiştir. Analizler 20 kv'lık artan voltaj, 10 nA akım ve 5 µm. lik ışın çapında yürütülmüştür.

Mineral Kimyası

Granatların kimyasal bileşimleri belirlemek için petrografik amaçlı ince kesitlere ilave olarak, ICP-OES (İndüktif olarak eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi) ve EMPA(Elektron mikroprob analizi) yapılmış ve sonuçlar Tablo 1,2'de verilmiştir. Analiz verileri granatların

bileşiminde uçucu bileşenler ve suyun varlığının fazla olmadığını göstermektedir. Çünkü LOI kaybı düşüktür. Granatlar andradit bileşimli olup, bazı örneklerde bileşimsel zonlanma görülür. Örneğin, G1 ve G2 nolu granatlarda demir içeriği düşük, açık renkli ve Andradit43.95-45.06 Grossular 22.32-23.08 Pirop21.41-23.58 bileşimlidir. G3, G4 ve G5 nolu granatlar ise demir içeriği daha yüksek olup, kimyasal bileşimleri de; Andradit45.39-46.26 Grossular22.34-23.25 Pirop23.51-23.63 dur.

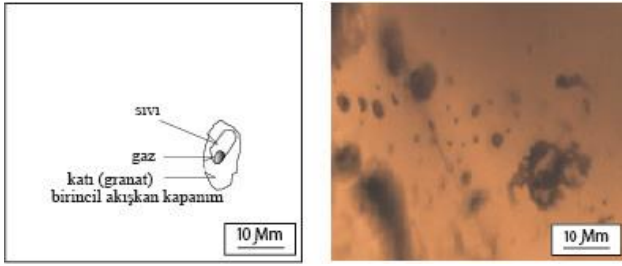


Şekil 1. Tonalit (a) ve skarn mineralleri (b, c, d, e, f); a) plg: plajiyoklas, q: kuvars, b) bi: biyotit, c) hb: hornblend, plg: plajiyoklas, d) ep: epidot, cpx: klinopiroksen, ac: actinolit, e) gr: bileşimsel zonlanma gösteren granat, f) gr: granat, cal: kalsit Ç.N. x 3.2.

Dolayısıyla bileşimi esasen Andradit ($\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) olan granatlar görülür. Andradit granatlara diğer granat türlerine nazaran, alkali kayalar ve skarn zonlarında sıkça rastlanır (Gwalani ve diğ., 2000) ki, analizi yapılan örneklerde skarn zonundan alınmıştır. Bazı granatların el örnekleri incelendiğinde, andradit bileşimin yanında, Grossular ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) geçişleri renk değişimiyle izlenebilmektedir. Al ve Fe^{+3} değişiminden kaynaklanan, bileşimsel

zonlanmayı da işaret eden geçişlerde, Grossularca zengin seviye kırmızımsı kahve renkte iken, andraditce zengin seviye sarımsı kahve renklidir. Renk değişimi ve kalınlığı, granattan granata farklılık gösterir. Keskin renk geçişleri, hidrotermal çözeltilerin bileşimindeki hızlı değişimi, hızlı kristal büyümesini veya iç ve/veya dış etkenlerle kontrol edilen akışkan bileşimindeki değişimi işaret eder (Crawford, 1972). Dış etken olarak, hareketli kırık zonları, iç etken ise ana kayayla sokulum yapan kayacın sıcaklığı ve sıcaklık etkisiyle elementlerin difüzyonu, infiltrasyon gibi metasomatik süreçleri belirtir.

Granatların kimyasal analizi incelendiğinde; TiO_2 oldukça düşük, Si, Fe, Ca oksitlerin yüksek olduğu görülür. Silisyum ve demir, genellikle diyorit kayacından, Ca ise rekristalize kireçtaşı veya mermerden gelir. Bu nedenle, mermer tarafındaki skarn kayalarında Ca ve Mg zenginleşmesi, diyoritik kayalar yönünde ise Si, Al ve Fe artışı görülür. Granatların kimyasal bileşiminde ortalama, Al_2O_3 % 0.26, Fe_2O_3 %32.17, MnO %0.33, SiO_2 %34.02 dir. Analizi yapılan örneklerdeki ana kimyasal değişimlerde Al_2O_3 ve Fe_2O_3 ters ilişkili, MnO ise Al_2O_3 ile minör artışlara sahiptir. Granat örneklerinin Al_2O_3 , ve MnO değeri çekirdekten kenara doğru büyük değişimler gösterirken, Fe_2O_3 değişimi minimal artış gösterir. Şekil 3-b' deki grafikte, MnO değeri daha yüksek ve kenara doğru belirgin bir artış gösterir. Bu artış, retrogresif metamorfizmayı veya granat kristaliyle ortak sınıra sahip manganitten kaynaklanabilir. Mikroskop incelemelerinde manganit varolan bir mineraldir ki, düşük sıcaklık hidrotermal metamorfizmada görülebilir (Crawford, 1972). Şekil 4-a ve b' de Al_2O_3 değeri 7 nolu ölçüm noktasında pik yapmış olması, granat kristalindeki kapanım minerallerinden (OH, kuvars,..vb gibi) kaynaklanabilir. Zira, 8-16 mikron boyutundaki akışkan inklüzyonların varlığı kesitlerde belirlenmiştir. Bu inklüzyonlar, kuvars ve OH yanında, CO_2 (<10%), halit ve silvin izlenmiştir (Şekil 2).



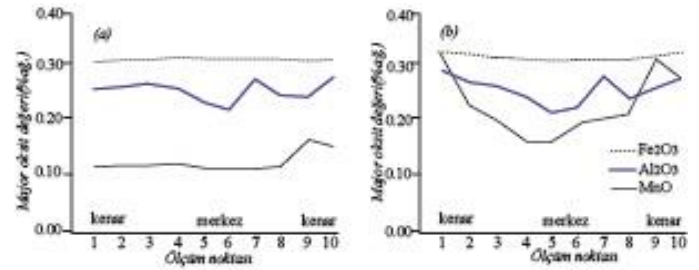
Şekil 2. İnceleme konusu granatların sıvı kapanım görüntüsü

Granatların Raman spektrumu

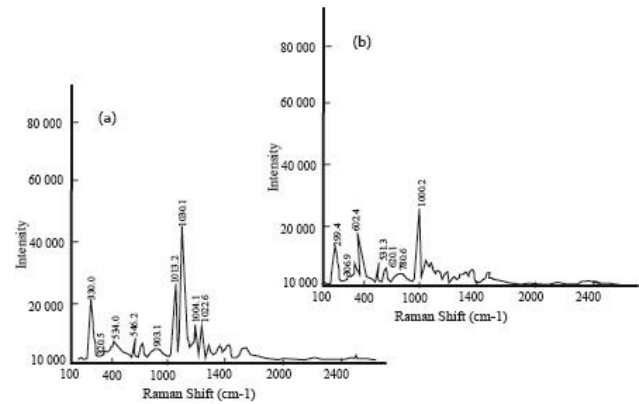
Granat grubu minerallerin genel kimyasal formülü $X_3Y_2(SiO_4)_3$ dür. X, Ca^{+2} , Mg^{+2} , Fe^{+2} ve Mn^{+2} , Y ise Al^{+3} , Fe^{+3} , Cr^{+3} , V^{+3} ve Zr^{+3} kanyonlarının içerir (Erkan, 2007). Granatlar Fe-Al serisi (Pirop, almandin, spessartin) ve Ca-Fe serisi (grossüler, andradit, uvarovit, goldmanit, kimzeyit) olarak iki seriye ayrılır. Bu seriler arasındaki fark, kristal yapılarındaki SiO_4 tetralarının kanyonlarla bağlanma şekli, kanyonun konumu ve türüdür. Bu farklılık, granatların Raman spektrasının şiddet ve frekansında yansır (Mingsheng ve diğ.,1994). Silikat grubu minerallerinin vibrasyonel modları $3A1g + 8Eg + 14T2g$ ile belirlenir (Faye ve Nickel, 1969b). Eg ve A1g raman aktif modlarını, T2g ise asimetric gerilmeyi gösterir. En güçlü Raman pikini SiO_4 tetrahedrasının iç vibrasyon modlarından A1g verir. Fe-Al granat serisi için A1g nin raman pik değeri, Ca-Fe granat serisi pik değerinden daha yüksektir (Kolesov&Geiger, 1998).

Genel olarak, Raman pik değerleri Ca- Fe granatlar için; $870-979\text{ cm}^{-1}$, $513-540\text{ cm}^{-1}$ ve $360-370\text{ cm}^{-1}$, Fe-Al granatlar içinse $342-368\text{ cm}^{-1}$, $555-560\text{ cm}^{-1}$ ve $920-950\text{ cm}^{-1}$ dir (Mingsheng ve diğ., 1994). Güçlü pikleri A1g, zayıf pikleri ise Eg verir. Analizi yapılan granatların Eg spektraları 320 cm^{-1} ve 293 cm^{-1} olarak belirlenmiştir. Raman spektroskopisi için seçilen granatlar demir içeriği oranına göre ayrılmış ve yüksek/düşük demirli granatların pik sonuçları Tablo- da verilmiştir. Petrografik analizler ve elde edilen Raman grafikleri birbiriyle uyumludur. Tablo incelendiğinde, granatların Raman frekansları, G1 nolu granat

için $350\text{ cm}^{-1} - 1033.6\text{ cm}^{-1}$, G2 nolu granat için $299.4\text{ cm}^{-1} - 1000.2\text{ cm}^{-1}$ arasında olduğu görülür (Şekil 3). 299.4 cm^{-1} ve 330.0 cm^{-1} pik değerleri Eg spektrası olup, almandine için 256 cm^{-1} , spessartin için 269 cm^{-1} , Grossularde 320 cm^{-1} , andradite 298 cm^{-1} dir (Kolesov &Geiger, 1998). Analizi yapılan granatların Eg spectra değerinden, kısmen grosular ancak çoğunlukla andradite yakın olduğu, dolayısıyla kimyasal analiz verileriyle, Raman değerlerinin uyumluluğu açığa çıkmaktadır.



Şekil 3. Granatların ana element değişim diyagramları. (a) G1 nolu örnek, (b) G2 nolu örnek



Şekil 4. (a) G1 nolu granatın ölçülen raman pikleri (b) G2 nolu granatın ölçülen raman pikleri

Tartışma ve Sonuçlar

Granat minerali $300-2000^\circ\text{C}$ sıcaklık ve 25 GPa dan düşük basınç aralığında gözlenen, metamorfikler, üst manto peridotitleri ve manto geçiş zonunun en önemli fazlardan biridir. Granatların kimyasal bileşimleri ve diğer minerallerle parajenetik ilişkileri, metamorfizma sırasındaki elementlerin hareketliliği ve

hidrotermal akışkanlar, vb gibi pekçok petrolojik olaydan etkilenir (Russell ve diğ., 1999;Muntener ve Hermann, 1994).

Granatların kimyasal analizleri ve petrografik incelemelerinden andradit granat bileşimli oldukları belirlenmiştir. Ancak granatlarda kısmen Grossular bileşimide mevcuttur. Dolayısıyla, Al ve Fe⁺³ değişiminden kaynaklanan bileşimsel zonlanmayı işaret eden geçişler, gerek kimyasal bileşimden, gerekse renk değişimlerinden ayırt edilebilmektedir. Renk değişimi ve kalınlığı, granattan granata farklılık gösterir. Renk geçişlerin keskin oluşu, hidrotermal çözeltilerin bileşimindeki hızlı değişimi, büyüme veya iç ve dış etkenlerin kontrolündeki, akışkan bileşimindeki değişimi gösterir. Sokulum yapan ana kayacın sıcaklığı elementlerin diffüzyonu veya infiltrasyon gibi metasomatik süreçleri etkiler. Ca, Fe, Mg, Al, Si ve O bileşimlerine sahip granatlarda (OH) iyonu minimum seviyeden maksimum seviyeye kadar değişim gösterir. Granatlardaki hidroksil iyonu ve katyonlar arasındaki değişim, raman spektroskopisi tekniğiyle hızlı ve kesin veriler sağlar (Mingsheng ve diğ., 1994).

Elde edilen Raman pik değerleri, G1 nolu granat için 350 cm⁻¹ – 1033.6 cm⁻¹, G2 nolu granat için 299.4 cm⁻¹ -1000.2 cm⁻¹ arasındadır. Özellikle, 293.4 cm⁻¹ ve 330.0 cm⁻¹ pikleri Eg spektrası olup, almandin için 256 cm⁻¹, spessartin için 269 cm⁻¹, Grossularde 320 cm⁻¹, andraditte 298 cm⁻¹dir (Kolesov &Geiger, 1998). Analizi yapılan granatlarda bu değer, 293-320 cm⁻¹ arasında olması, kısmen grossular ancak çoğunlukla andradit granat olduğunu kimyasal verilerin de yardımıyla teyit etmektedir. 1033.6 cm⁻¹ ve 1000.2 cm⁻¹ pik değerleri muhtemelen (OH) absorpsiyonunu yansıtır. Çünkü, hidroksil iyonu silikatlara göre daha yüksek frekans gösterir. Granatlarda kapanım olarak CO₂, halit, silvin ve hidroksil iyonunun varlığı belirlenmiştir.

Kaynaklar

- Antao, S.M, Mohib, S., Zaman, M., Marr, R, (2015). Ti rich andradites: chemistry, structure, multi phases, optical anisotropy and oscillatory zoning. *Can Mineral*.
- Akgül, B., (2010). Timing and magma sources of the arc and post-collisional extension related granitoid in Malatya region (Eastern Anatolia, Turkey). 4th National Geochemistry Symposium, Elazig, 48-49.
- Barton, M.D., (2000). Overview of the lithophile element-bearing magmatic-hydrothermal system at Birch Creek, White Mountains, CA: Field trip day one, Birch Creek, White Mountains, CA. Society of Economic Geologists Guidebook Series, 32, 9-44.
- Crawford, M. L, (1972). Plagioclase and other mineral equilibria in a contact metamorphic aureole. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 36 (4), 293-314.
- Dietl, C., (1999). Emplacement of the Joshua Flat-Beer Creek Pluton (White-Inyo Mountains, California): A story of multiple material transfer processes, in Castro.
- Deer, W. A., Howie, R. A., Zussman, J., (1996). An introduction to the rock forming minerals, addison wesley longman ltd, Essex, UK, 696.
- Erkan, Y., (2007). Kayaç oluşturan önemli minerallerin mikroskopta incelenmeleri, TMMOB yayını, 438.
- Faye, G. H., Nickel, E. H., (1969b). The effect of charge transfer processes on the colour and pleochroism of amphiboles, *Can. Mineral*, 10, 35-616.
- Geiger, C.A., Winkler, B., Langer, K., (1989). Infrared spectra of synthetic almandine-grossular and almandine-pyrope garnet solid solutions: evidence for equivalent site behavior, *mineral. mag.*, 53, 231-238.
- Gillet, p., Fiquet, G., Malezieux, J. M., Geiger, C. A., (1992). High pressure and high temperature raman spectroscopy of end member garnets: pyrope, grossular and andradite, *Eur J. Mineralogy*, 4, 651-664.
- Gwalani, L.G., Rock, N.M.S., Ramasamy, R., Griffin, B.J., and Mulai, B.P. (2000). Complexly zoned Ti-rich melanite-schorlomite garnets from Ambadungar carbonatite-alkalic complex, Deccan Igneous Province, Gujarat State, Western India. *Journal of Asian Earth Sciences*, 18, 163–176.

Tablo 1. İnceleme alanındaki granatlara ait ICP-OES analiz sonuçları

Major oxide (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	LOI	Toplam	Ba	Ni	Sr	Zr	Y	Nb	Sc	X _{Mg}	X _{Mn}	X _{Fe}	X _{Ca}	And
G-1	34.84	0.25	30.01	0.22	32.14	0.02	0.02	0.02	0.02	0.33	0.01	97.86	<5	<20	8	<5	3	5	1	0.15	0.26	21.00	23.03	43.95
G-2	32.65	0.29	32.71	0.26	31.05	0.02	0.04	0.02	0.02	0.34	0.08	97.48	<5	<20	8	<5	2	4	1	0.15	0.24	22.89	22.36	45.06
G-3	33.70	0.16	33.05	0.23	31.17	0.03	0.03	0.02	0.02	0.33	0.02	98.76	<5	<20	7	<5	3	5	1	0.13	0.25	23.13	22.34	45.39
G-4	34.90	0.36	33.11	0.24	32.22	0.02	0.02	0.02	0.02	0.34	0.01	100.31	<5	<20	8	<5	4	6	1	0.10	0.27	23.20	23.25	46.26
G-5	34.03	0.27	31.97	0.25	31.66	0.02	0.03	0.02	0.02	0.35	0.07	98.69	<5	<20	9	<5	3	5	1	0.11	0.24	21.10	22.24	45.22

Tablo 2. İnceleme alanındaki granatların elektro-mikropirob analiz (EMPA) sonuçları

Analiz	Spot #	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	Toplam
1	SPOT 1	34.84	0.02	0.25	30.01	0.22	0.11	32.14	0.02	97.86
2	SPOT 1	33.17	0.01	0.26	30.03	0.21	0.13	31.11	0.02	94.94
3	SPOT 1	34.14	0.01	0.28	30.02	0.20	0.13	31.12	0.03	95.93
4	SPOT 1	32.15	0.01	0.24	30.09	0.22	0.14	31.16	0.01	94.02
5	SPOT 1	32.82	-	0.22	29.18	0.20	0.10	30.44	0.02	92.98
6	SPOT 1	33.22	-	0.21	29.33	0.23	0.10	30.23	0.02	93.37
7	SPOT 1	33.40	0.01	0.27	30.00	0.23	0.10	31.52	0.01	95.54
8	SPOT 1	32.55	-	0.24	30.00	0.21	0.11	31.18	0.01	94.30
9	SPOT 1	32.54	0.01	0.23	30.06	0.22	0.15	31.10	0.02	94.39
10	SPOT 1	31.89	0.02	0.27	30.01	0.20	0.14	33.17	0.01	96.47
1	SPOT 2	32.65	0.02	0.29	32.71	0.26	0.32	31.05	0.02	97.32
2	SPOT 2	32.23	0.01	0.26	31.03	0.25	0.21	32.12	0.01	96.12
3	SPOT 2	32.56	0.01	0.25	30.04	0.21	0.18	31.13	0.02	94.21
4	SPOT 2	32.41	0.01	0.22	30.04	0.20	0.15	31.16	0.02	94.28
5	SPOT 2	32.30	0.01	0.20	30.18	0.22	0.14	32.16	0.01	95.22
6	SPOT 2	31.27	0.01	0.21	30.33	0.20	0.20	31.44	0.02	93.68
7	SPOT 2	31.30	0.01	0.27	30.00	0.21	0.20	31.23	0.02	93.24
8	SPOT 2	32.44	0.01	0.23	31.00	0.22	0.20	30.52	0.01	94.63
9	SPOT 2	31.88	0.01	0.26	31.02	0.23	0.31	30.18	0.02	93.91
10	SPOT 2	30.25	0.01	0.27	32.10	0.25	0.25	30.26	0.02	93.41

- Holdaway, M. J., (1972). Thermal stability of Al-fe epidote as a function of fO₂ and Fe content. *Contrib. Mineral. And petrol.*, 37, 307-340.
- Intayot, S., Thanasuthipitak, T., Thanasuthipitak, P., (2007). The oscillatory zoning in grandite garnet from Khao phu Kha, Lop buri, central Thailand, *Chiang Mai j. Sci*, 34(1), 65-71.
- Katerinopoulou A, Katerinopoulos A, Voudouris P, Bieniok A, Musso M, Amthauer, G., (2009). A multi analytical study of the crystal structure of unusual Ti-Zr-Cr rich andradite from the Maronia skarn, Rhodope massif, western Thrace, Greece. *Miner Petrol* 95:113–124
- Kato, T., Kumazawa, T., (1985). Garnet phase of MgSiO₃ filling the pyroxene-ilmenite gap at very high temperature, *Nature*, 316, 803-804.
- Kolesov, B. A., Geiger, C. A., (1998). Raman spectra of silicate garnets, *Phys. Chem. Minerals*, 25, 142-151.
- Mingsheng, P., Mao, H. K., Dien, L., Chao, E.C.T., 1994. Raman spectroscopy of Garnet group minerals, *Chine journal of geochemistry*, 13/2, 175-183.
- Muntener O, Hermann J., (1994). Titanian andradite in a metapyroxenite layer from the Malenco ultramafics (Italy): implications for Ti-mobility and low oxygen fugacity. *Contrib Mineral Petrol* ,116:156–168.
- Orhan, A., Mutlu, H., (2009). Eskişehir Susurluk (Balıkesir) Skarn Yatağının Mineralojik Ve Petrografik Özellikleri, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi Cilt:XXII, Sayı:2*.
- Önal A, Altunbey, M.,(1999). Skarn formations and related to iron mineralizations in Dedeyazı-Çavuşlu (Doğanşehir /Malatya) area, *Geological Bulletin of Turkey*; 42/1: 15-27.
- Özer, T, Kuscü AF ., (1983). Geology and reserve report of Malatya-Hekimhan-Karakuz iron deposit. *Mineral Research and Exploration Institute, Mining Feasibility Report No:1856, 55p*.
- Perinçek, D, Kozlu, H., 1984. Stratigraphy and structural relations of the units in the Afşin-Elbistan-Doğanşehir region (Eastern Taurus). *Geology of Taurus Belt*, O.Tekeli, M. C. Göncüoğlu (Eds), *Turkish Petroleum Corporation, Ankara*; 181-198.
- Russell N.C, Edwards, H.G.M, Wynn-Williams, D.D.,(1998). FT-Raman spectroscopic analysis of endolithic microbial communities from Beacon sandstone in Victoria Land, Antarctica. *Antarct Sci.*,10, 63–74.
- Shieh, Y.N., and H.P. Taylor, Jr., (1969). Oxygen and Carbon Isotope Studies of Contact Metamorphism of Carbonate Rocks, *Journal of Petrology* 10 (2), 307-331.
- Şahin, Ö., Işık, V., (2010). Çelikhan (Adıyaman) Civarında Yüzeyleyen Metamorfik ve Magmatik Kayaların Petrolojisi *Petrology of Metamorphic and Magmatic rocks in the Vicinity of Çelikhan (Adıyaman), Türkiye Jeoloji Bülteni Cilt, 53, Sayı 2-3*.
- Taylor, B. E., O'Neil, J. R., (1977). Stable isotope studies of metasomatic Ca-Fe-Al-Si skarns and associated metamorphic and igneous rocks, Osgood mountains, Nevada, *Contributions to mineralogy and petrology*, 63, 1-49.
- Yılmaz, Y, Gürpınar O, Kozlu H, Gül M.A, Yiğitbaş E, Yıldırım M, Genç, Ş.C, Keskin, M., (1987). Geology of North of Maraş (Andırın-Berit-Engizek-Nurhak-Binboğa Mountains), *Turkish Petroleum Corporation Report No: 2028, Ankara, p. 218*.
- Yılmaz, E., (2003). Mineralizations in Divriği: Alteration zoning and zoning, *Türkiye Jeoloji Bülteni*,46, 1.

Raman spectroscopy in Ca-Fe-Si garnet, mineralogic and geochemical characteristic

Extended abstract

The raman spectroscopy applied to petrography. It is the injury free technique that preferable characterizes gaseous and liquid compounds, solid phases, and solute species in fluid inclusions. The raman spectroscopy uses it possible to measure not only mineral type, inclusion minerals, but also crystal structure of minerals and temperature change from crystal energy. From raman spectra of garnet groupe minerals can be determine garnet type. The raman peak value and change can be data such as crystal band energy, cation mobility, crystal deformation, etc.

This work listed the performances of raman, microscopy and EMPA methods. We found that the raman method yielded the best performance in determining the garnet samples related to metamorphism.

In raman value is determined peak between 293-320 cm^{-1} . Peaks show andradite, rarely Grossular garnet. 1033.6 cm^{-1} and 1000.2 cm^{-1} peaks reveal OH absorption.

Electron microprobe analysis (EMPA) indicates andradite of garnets Andradit43.95-45.06 Grossular 22.32-23.08 Pirop21.41-23.58 in composition. In garnets showing composition zoning is grossular. The composition zoning indicates that garnet was developed during early metasomatism involving granodiorite/diorite intrusion and carbonate rocks. During this metasomatic event, Al, Fe, Si in the fluid reacted with Ca in the carbonate rocks to form andradite garnet. Raman peak value consist with chemichal composition. In addition to inclusions in garnet, halite, cilvin, CO_2 , OH. Inclusions show higher from garnet peak.

Keywords: *Metamorphism; garnet groupe minerals;magor-trace element geochemistry; Raman spektroskopy;ramanfrekansı;metasomatism*