

HİDROTERMAL MADEN YATAKLARININ KÖKEN VE OLUŞUM KOŞULLARININ ARAŞTIRILMASINDA KARARLI İZOTOPLAR JEOKİMYASI İNCELEMELERİ VE TÜRKİYE'DEN ÖRNEKLER*

Ahmet GÖKÇE Cumhuriyet Üniversitesi Jeolojisi Müh. Bölümü, SİVAS

ÖZ: Bu incelemelerde kararlı izotopları olan S, H, O ve C en çok kullanılan elementlerdir. Bunlardan kükürtün $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, hidrojenin D/H, oksijenin $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, karbonun ise $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ izotop oranları analiz edilmekte sonuçlar σ sapma değerleri (o/oo) şeklinde ($\sigma^{34}\text{S}$, σ^{D} , $\sigma^{18}\text{O}$ ve $\sigma^{13}\text{C}$) ifade edilmektedir. Bu değerler çeşitli ortamlar için karakteristik bazı değerler ile karşılaştırılarak yorumlanmaya çalışılmaktadır.

S izotopları incelemeleri sülfürlü minerallerin yapısında bulunan kükürtün kökeni ve mineraller arası izotopsal ayrımlanma özelliklerinden yararlanılarak minerallerin oluşum sıcaklıkları hakkında bilgiler vermektedir. Analiz sonuçları mineraller arası ayrımlanma durumları da dikkate alınarak magmatik ($\sigma^{34}\text{S} \sim 0$ o/oo), deniz suyu içindeki sülfat ($\sigma^{34}\text{S} \geq +8-10$ o/oo) ve bakteriyel indirgenmiş (biyolojik) ($\sigma^{34}\text{S} \leq -10$ o/oo) kökenli gibi değerlendirilmektedir.

H ve O izotoplarından mineral oluşturucu çözeltilerdeki suyun kökeninin araştırılmasında yararlanılmakta olup, analiz sonuçları denizel ($\sigma^{18}\text{O} = 0$, $\sigma^{\text{D}} = 0$ o/oo), meteorik ($\sigma^{18}\text{O} \leq 0$, $\sigma^{\text{D}} \leq 0$ o/oo; $\sigma^{\text{D}} = 8 \sigma^{18}\text{O} + 10$ o/oo), magmatik ($\sigma^{18}\text{O} = +5.5 - +10.1$, $\sigma^{\text{D}} = -50 - 85$ o/oo), metamorfik ($\sigma^{18}\text{O} = +5 - +25$, $\sigma^{\text{D}} = -20 - -65$ o/oo) kökenli sularla karşılaştırılarak değerlendirilmektedir. Ancak kökeni ne olursa olsun tüm hidrotermal sular, içinden geçtikleri kayaçlarla su/kayaç oranına bağlı olarak etkileşmekte ve özellikle oksijen izotopları bakımından değişimler gelişmektedir.

C izotopları incelemeleri ise karbonatlı minerallerin ve sıvı kapanımları içindeki CO_2 ve CH_4 gibi gazların yapısındaki karbonun kökenlerinin araştırılmasında yararlı olmaktadır.

Türkiye'den örnekler olarak; Turhal (Tokat) ve Muratdağı (Gediz-Kütahya) antimon yataklarında antimonitin bileşimindeki kükürtün magmatik kökenli, hidrotermal suları oluşturan suların meteorik kökenli, Ödemiş (İzmir) yöresindeki antimon ve civa yataklarında antimonit ve sinnoberin bileşimindeki kükürtün magmatik-biyolojik kükürt karışımı, Kurşunlu (Koyulhisar-Sivas) Cu-Pb-Zn yataklarında sülfürlü minerallerin yapısındaki kükürtün magmatik kökenli, Doğu Karadeniz Bölgesindeki stockwork ve stratiform tipi Cu-Pb-Zn yataklarındaki sülfürlü minerallerin yapısındaki kükürtün magmatik kökenli olduğu şeklinde sonuçlar elde edilmiştir.

GİRİŞ

İzotoplar jeokimyası incelemeleri başta maden jeolojisi ve petroloji olmak üzere jeolojinin pek çok konusunda uygulama alanı bulmuş ve çok sayıda problemin çözümünde katkısı olmuş bir araştırma konusudur. Ancak ülkemizde şu ana kadar kurulmuş bir izotoplar jeokimyası araştırma merkezinin ve laboratuvarlarının bulunmaması oldukça üzücüdür. Diğer yandan yurt dışında lisans üstü öğrenim görme veya kısa süreli burslarla yurt dışına çıkma şansını bulabilmiş az sayıdaki akademisyen dışında bu konuya ilgi duyan meslektaşlarımızın sayısı da oldukça

azdır. Üniversitemizde de bu konunun öğretimine fazla ilgi gösterildiğini ve öğrencilerimize tanıtıldığını da söylemek zordur. Ülkemizde bu tür laboratuvarların kısa bir gelecekte kurulması ve araştırmaların yapılabilmesi en büyük dileğimizdir.

İzotop bir elementin eğer varsa farklı atom ağırlıklı atomları ve/veya türevleridir. Bir elementin izotopları doğal olarak oluşabilecekleri gibi yapay olarak ta elde edilmektedir. Yalnızca bir izotopu bulunan elementler mono izotoplu, birden fazla izotopu bulunan elementler ise poli izotoplu elementler olarak nitelenmektedirler.

Elementlerin izotoplarına ait atomlar zamanla parçalanarak veya başka bir elementin atomuna dönüşerek yok oluyorsa bu tür izotoplar radyoaktif/kararsız izotoplar, zamanla yok olmuyorsa kararlı izotoplar olarak tanımlanmaktadır.

* 15-19 Şubat 1993 tarihleri arasında TMMOB Jeoloji Mühendisleri Odası tarafından Ankara'da düzenlenen 46. Türkiye Jeoloji Kurultayı'nda Konferans olarak sunulmuştur.

Diğer yandan hidrotermal maden yatakları; sıcaklıkları 50° ile 400°C arasında değişen veya pnömatolik oluşumlar da dikkate alındığında 50° ile 600°C arasında değişen sıcak sulu ve buharlı çözeltilerin içeriklerini uygun yerlerde çöktürmeleri şeklinde oluşmuş maden yataklarıdır. Sayı ve çeşitlilik bakımından en yaygın olarak gözlenen yeraltı zenginlikleridir. Bu yataklarda cevher minerali olarak özellikle sülfürlü mineraller, gang minerali olarak ise kuvars, kalsit, barit ve florit gibi mineraller oldukça yaygındır. Bu nedenle de bu yatakların köken ve oluşum koşullarının araştırılmasında kararlı izotopları olan elementlerden özellikle S, H, O ve C izotoplarından yararlanılmaktadır.

Bu izotoplardan H ve O izotopları hidrotermal çözeltileri oluşturan suyun, S izotopları sülfürlü ve sülfatlı minerallerin bileşiminde bulunan kükürtün, C izotopları ise karbonatlı minerallerin yapısında bulunan karbonat ile sıvı kapanımları içinde bulunan CO₂ ve CH₄ gibi gazlarda bulunan karbonun kökenlerinin belirlenmesinde yararlı olmaktadır. Ayrıca bu izotoplardan jeotermometre olarak yararlanmak ta mümkün olabilmektedir.

Bu elementlerin izotoplarının ortalama oransal bollukları çeşitli yöntemlerle hesaplanmış olup, çeşitli doğal olaylar sonucunda bu ortalama değerlere göre her olay veya ortam için karakteristik olan farklılaşmalar gelişmekte ve bu farklılıklardan yararlanılarak ortam analizleri ve köken belirlemeleri yapılmaya çalışılmaktadır. İzotopsal farklılaşmaya neden olan önemli doğal olaylar arasında; buharlaşma-yoğunlaşma, çözülme-çökme, fotosentez ve mikroorganizmalarca kullanılma, adsorblanma-absorplanma, yayılma/difüzyon, kimyasal reaksiyonlar ve mineraller arasında paylaşılma gibi olaylar sayılabilir.

İzotop analizleri kütle spektrometreleri ile yapılmaktadır. Analiz tekniği bakımından daha kolay

olduğu için izotopların kantitatif miktarları yerine izotop oranları analiz edilmektedir. Analizlerde yaygın olarak onaylanmış bazı temel standartlar kullanılmakta olup, analiz sonuçları bir elementin örnek içindeki ağır izotopunun hafif izotopuna oranının standart içindeki orandan farkını gösteren σ ağır izotop (^{aİ}) ‰ değerleri şeklinde ifade edilmekte ve

$$\sigma^{aİ} (\text{‰}) = \frac{(\frac{aİ}{hİ}) \text{ örnek} - (\frac{aİ}{hİ}) \text{ standart}}{(\frac{aİ}{hİ}) \text{ standart}} \times 1000 \text{ veya}$$

$$\sigma^{aİ} (\text{‰}) = \frac{(\frac{aİ}{hİ}) \text{ örnek}}{(\frac{aİ}{hİ}) \text{ standart}} - 1 \times 1000$$

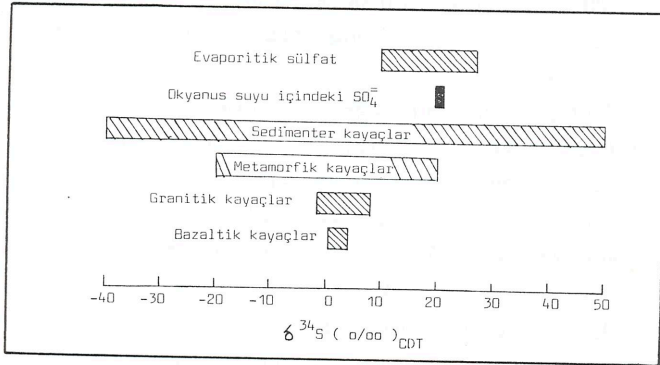
bağıntılardan birisi ile hesaplanmaktadır.

KÜKÜRT İZOTOPLARI İNCELEMELERİ

Kükürt, atom numarası 16 olan ve atom ağırlıkları 32 ile 36 arasında değişen 4 önemli izotopu bulunan bir elementtir. İzotoplarının ortalama oransal bollukları; ³²S: %95.02, ³³S: %0.75, ³⁴S: %4.21 ve ³⁶S: %0.02 şeklindedir (Ohmoto ve Rye, 1979; MacNamara ve Thode, 1950'den). İncelemelerde ³⁴S/³²S oranı analiz edilmekte ve standart olarak Canon Diablo Triolit Meteoriti kullanılmaktadır. Analiz sonuçları $\sigma^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ şeklinde ifade edilmektedir.

Jeolojik açıdan; SO₂, SO₄⁼, SO₃⁼, SO, SCO, H₂SO₄, H₂SO₃, S₂, S₆, H₂S, HS⁻, S⁼ iyon ve bileşikleri ile sülfürlü ve sülfatlı mineralleri önemlidir. Sulu çözeltilerde yüksek sıcaklıklarda SO₂ ve H₂S, düşük sıcaklıklarda SO₄⁼ ve H₂S hakimdir. İzotopsal bileşim bakımından SO₂ ve SO₄⁼ ³⁴S'çe (ağır $\sigma^{34}\text{S}$ değerleri), H₂S ve HS⁻ ise ³²S'çe (hafif $\sigma^{34}\text{S}$ değerleri) zengin olmaktadır. Diğer yandan sülfürlü mineraller ³²S'ce, sülfatlı mineraller ise ³⁴S'çe zengin izotopsal bileşimler göstermektedir. Sülfürlü mineraller özellikle H₂S ve HS⁻'in bileşiminde bulunan indirgen kükürtü kullanarak oluşmaktadır.

Önemli bazı jeolojik malzemeler içinde analiz edilen $\sigma^{34}\text{S}$ değerleri dağılım Şekil 1'de görüldüğü gibi belirlenmiş olup, magmatik kayalarda 0'a yakın, deniz suyu içindeki sülfatta +18 - +20 ‰, evaporitik sülfatta +5 - +25 ‰, sedimanter ve metamorfik kayalarda çok değişken değerler gözlenmektedir. Sedimanter ve metamorfik kayalardaki hafif $\sigma^{34}\text{S}$ değerleri özellikle bileşimlerindeki sülfürlü minerallerden ve organik maddeler içindeki kükürtlü bileşiklerden kaynaklanmaktadır.



Şekil 1. Jeolojik olarak önemli bazı malzemelerde $\sigma^{34}\text{S}$ değerleri (Hoefs, 1987'den).

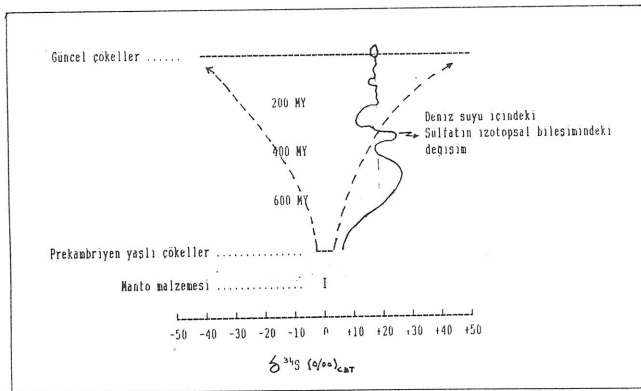
Çeşitli jeolojik malzemelerde kükürt izotopları bileşimi incelendiğinde özellikle jeoloji yaşa bağlı olarak gençleştikçe dağılım aralığı genişleyen bir değişim gözlenmektedir. Manto kökenli ksenolitlerde ve Prekambriyen yaşlı serilerde 0'a çok yakın $\delta^{34}\text{S}$ değerleri gözlenirken, jeolojik yaş gençleştikçe izotopsal bileşimin bir yelpaze şeklinde genişlediği görülmektedir (Şekil 2). Bu yelpazenin genişlemesinde sedimenter ortamlarda özellikle bakteriyel indirgenme süreçlerinin ve sülfat çökelimlerinin, magmatik ortamlarda ise asimilasyon ve kirlenme olaylarının çok etkili olduğu sanılmaktadır.

Hidrotermal cevherleşmelerde kükürt izotopları bileşimi oldukça karışık olup;

- i. Kaynaktaki rezervuarın izotopsal bileşimine,
- ii. Kaynaktan hidrotermal çözeltiye geçen kısmın izotopsal bileşimine,
- iii. Hidrotermal çözeltinin ve çevrenin Eh (f_{O_2}), pH ve sıcaklık gibi fizikokimyasal özelliklerine,
- iv. Oluşan minerallerin türüne ve mineraller arası ayrılma durumuna,
- v. Farklı kaynaklı malzemelerin karışmasına ve çevreden olabilecek olası kirlenmelere bağlı olarak değişiklik gözlenebilmektedir.

Birinci etken olarak kaynaktaki rezervuarın izotopsal bileşimi belirtilmiş olup, önemli iki kükürt kaynağı magmatik ve deniz suyu içindeki SO_4^{2-} şeklindedir. Bu kaynaklar doğrudan veya dolaylı olarak (daha sonraki hidrotermal çözeltilerle çözülerek) çeşitli yollardan kükürt kaynağı haline gelebilmektedirler.

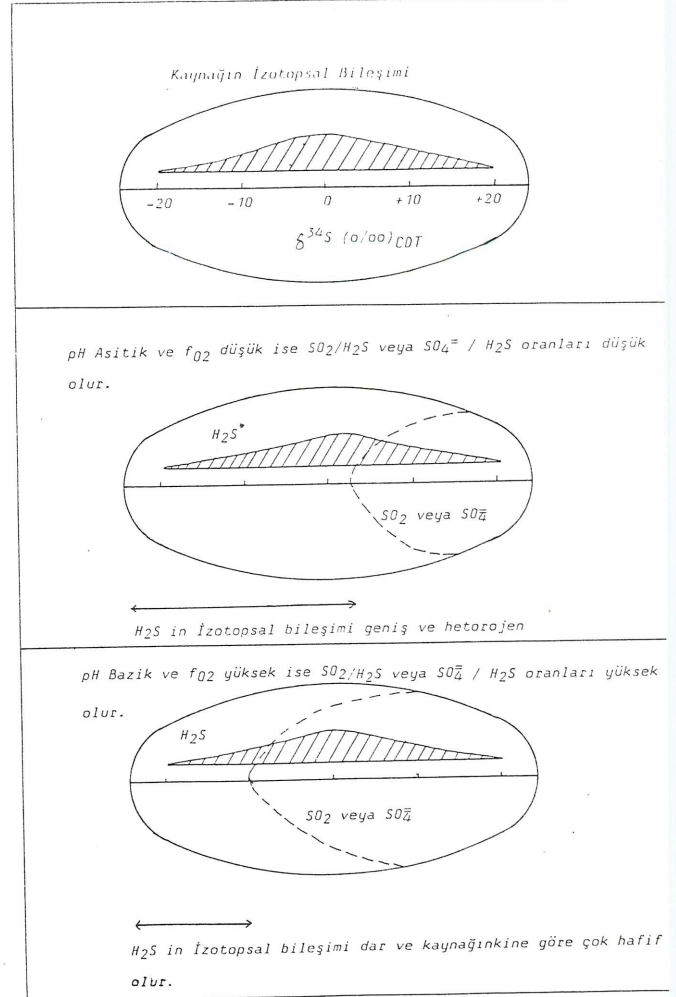
Magmatik kökenli kükürt ya doğrudan magmatik kökenli hidrotermal çözeltiler içine geçerek veya epijenetik



Şekil 2. Jeolojik malzemelerde kükürt izotopları bileşiminin jeolojik devirlere bağlı olarak olası değişimi (Deniz suyu içinde sülfatın izotopsal bileşim değişimi; Ohmoto, 1986; Claypool ve diğ., 1980'den).

hidrotermal çözeltilerle magmatik kayalardan ve/veya diğer magmatik oluşumlardan çözülerek zenginleşmekte ve hidrotermal cevherleşmelerdeki sülfürlü ve sülfatlı minerallerin yapısına girmektedir. Birinci tip oluşumlarda sıfıra çok daha yakın ve dar aralıklı $\delta^{34}\text{S}$ değerleri beklenebilir.

İkinci önemli kükürt kaynağını oluşturan deniz suyu içindeki SO_4 ya doğrudan deniz tabanlarında gelişen hidrotermal faaliyetler (eksalatif sedimenter) sırasında deniz suyundan sülfatlı minerallerin çökelişi, inorganik reaksiyonlarla sülfatın indirgenmesi, organik reaksiyonlarla sülfatın indirgenmesi veya kükürt içeren organik bileşiklerin parçalanması, bakteriyel faaliyetlerle sülfatın indirgenmesi (\pm) gibi süreçlerden birisi ile veya dolaylı olarak daha önceden bu kaynaktan belirtilen süreçlerden birisi ile tutuklanmış kükürtün epijenetik



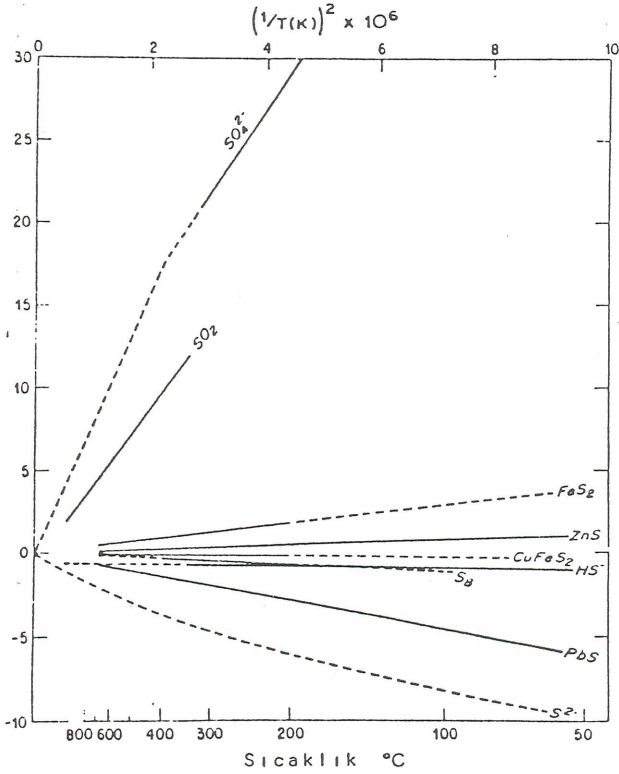
Şekil 3. Hidrotermal çözeltilerden f_{O_2} ve pH koşullarına bağlı olarak $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{S}$ veya $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$ oranlarının ve sülfürlü mineralleri oluşturacak H_2S 'nin izotopsal bileşiminin değişimi.

hidrotermal çözeltilerce çözülmesi ile hidrotermal cevherleşmeler için kükürt kaynağı oluşturabilmektedir.

Deniz suyu içindeki SO_4^{2-} 'ın kullanılarak jips ve barit gibi sülfatlı minerallerin çökelişi hem olağan yüzeysel koşullarda hem de hidrotermal koşullarda mümkün olup, minerallerin çökebilmesi için SO_4^{2-} ile Ca^{2+} ve Ba^{2+} gibi katyonların konsantrasyon çarpımlarının minerallerin çözünürlük çarpımı katsayılarını aşması yeterli olmaktadır. Oluşan sülfatlı minerallerin kükürt izotopları bileşimi deniz suyu içindeki sülfatın izotopsal bileşimine çok yakın olmaktadır. Ancak daha geniş bir dağılım aralığına sahip olduğu düşünülmektedir (Ohmoto ve Rye, 1979).

Deniz suyu içindeki sülfatın yapısındaki kükürtün kullanılarak sülfürlü minerallerin oluşabilmesi için "bakteriyel, organik ve inorganik" indirgenme süreçlerinden birisi ile kükürtün S^{6+} değerlikten S^{2-} değerliğe indirgenmesi gerekmektedir.

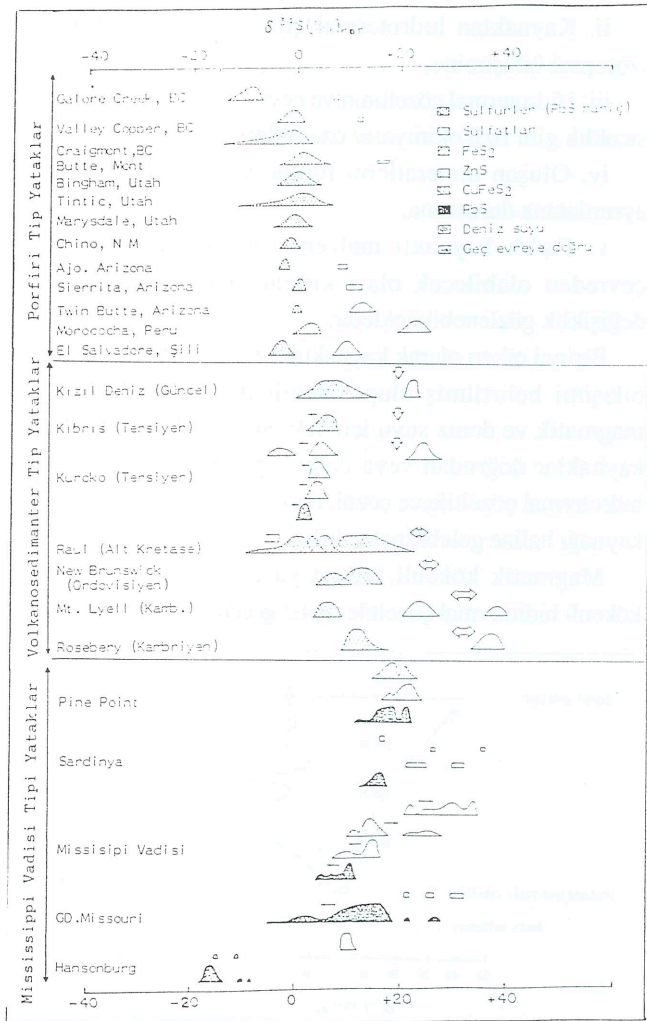
Bakteriyel süreçlerle indirgenme düşük sıcaklıklarda ($T < 50^\circ C$) en yaygın olarak gözlenen indirgenme sürecidir. Desulfotomaculum ve Desulfatobaculum ailelerine ait kükürt



Şekil 4. Sıcaklığın fonksiyonu olarak çeşitli kükürtlü bileşiklerin H_2S 'e göre denge halindeki ayrımlanma faktörlerinin değişimi (Ohmoto ve Rye, 1979'dan; devamlı çizgiler deneysel olarak saptanmış, kesik çizgiler ise tahmini ve teorik olarak hesaplanmıştır).

indirgeyici bakteriler sülfatı indirgeyerek hidrojen ve organik maddelerin aneorobik oksitlenmesiyle beslenmektedirler (Hoefs, 1987). Bakteriyel süreçlerle indirgenmiş kükürt -10 ‰'den daha hafif izotopsal bileşime sahip olması ile karakteristik olup, -60 ‰'e kadar inen $\sigma^{34}S$ değerleri gözlenebilmektedir.

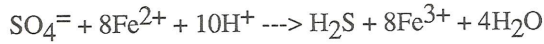
Organik bileşiklerin ve reaksiyonların etkisi ile sülfatın yapısındaki kükürtün indirgenmesi tam olarak anlaşılammış olmakla birlikte; sıcaklığın $50^\circ C$ 'yi (özellikle $80^\circ C$ 'yi) aşması halinde kükürt içeren organik bileşiklerin parçalanması, organik bileşiklerin indirgeyici koşullar oluşturması, SO_4^{2-} ça zengin yüzeysel kökenli suların organik maddece zengin sedimanlar içinden geçmesi



Şekil 5. Bazı önemli hidrotermal cevherleşmelerde (porfiri tip, volkanosedimanter tip ve Mississippi vadisi tipi) kükürtün izotopsal bileşimi (Ohmoto ve Rye, 1979'dan derlenmiştir).

ile H₂S oluşumu gibi süreçlerin kükürt sağlanmasında ve/veya indirgenmesinde etkili olduğu düşünülmektedir. Bu süreçlerle deniz suyu içindeki sülfatın göre 15±5 ‰ kadar daha hafif (+5 ile +20 ‰ arasında) izotopsal bileşime sahip H₂S üretilebilmektedir (Ohmoto ve Rye, 1979). Ancak bu indirgenme sürecinin organik madde içeriği çok yüksek sedimanter ortamlar dışında fazla etkili olamayacağı ve yalnızca dolaylı olarak epijenetik hidrotermal çözeltiler içinde etkili olabileceği söylenebilir.

İnorganik reaksiyonlarla deniz suyu içindeki sülfatın bileşiminde bulunan kükürtün indirgenmesi sıcak hidrotermal çözeltiler için en önemli indirgenme sürecidir. Bu süreç deneysel olarak ta incelenmiş olup (Ohmoto ve Rye, 1979; Mottl, 1976'dan) bu indirgenmede özellikle;



reaksiyonunun etkili olduğu kabul edilmektedir. Bu indirgenme reaksiyonu ile +20 ‰ civarında bir izotopsal bileşime sahip deniz suyu sülfatından -5 ile +20 ‰ arasında değişen izotopsal bileşime sahip H₂S'in üretilebileceği tahmin edilmekle birlikte, deneysel incelemelerde sülfürlü minerallerde +8.0 ile +20.7 ‰ arasında değişen değerler elde edilmiştir (Ohmoto ve Rye, 1979; Ohmoto ve diğ., 1976'dan).

Hidrotermal cevherleşmelerde kükürt izotopları bileşimine etki eden ikinci etken kaynaktan çözültüye geçen kısmın izotopsal bileşimi olup, genellikle kaynağın bileşimine çok yakın veya birkaç ‰ daha hafif olmaktadır.

Hidrotermal çözeltilerin fO₂ (Eh) ve pH koşulları da çökelen sülfürlü ve sülfatlı minerallerin izotopsal bileşimine etki eden önemli faktörlerden olup sistemin SO₂/H₂S ve SO₄²⁻/H₂S oranlarını ve bu bileşenlerin izotopsal bileşimlerini kontrol etmektedir (Şekil 3). fO₂'si yüksek çözeltilerde ve/veya ortamlarda H₂S' göre SO₂ veya SO₄²⁻ oluşumu fazla olmakta ve sülfürlü minerallerin yapısına girecek indirgen kükürt türleri bağlı olarak hafif bir izotopsal bileşime sahip olacaklardır. fO₂'si düşük çözeltilerde ve/veya ortamlarda ise H₂S; SO₂ ve SO₄²⁻e göre daha fazla olacak, dolayısıyla daha geniş bir aralıkta ve daha ağır bir izotopsal bileşime sahip olacak ve oluşacak sülfürlü minerallerde daha ağır bir izotopsal bileşim gözlenecektir.

Sıcaklık özellikle izotopsal ayırılma faktörlerini etkileyerek çözültü içindeki H₂S'e göre minerallerin sahip olacağı izotopsal bileşimin ve mineraller arasında kükürtün paylaşımını ve izotopsal farklılaşmayı kontrol etmektedir. Yüksek sıcaklıklarda daha homojen ve birbirine yakın, düşük sıcaklıklarda ise birbirinden farklı

σ³⁴S değerleri gözlenmektedir (Şekil 4). Sıcaklığa bağlı bu ayırılma özelliğinden jeotermometre olarak yararlanmak mümkün olup, "Kükürt İzotopları Jeotermometresi" geliştirilmiştir.

Bu jeotermometrede cevherleşme içinde bulunan sülfürlü ve sülfatlı mineral çiftleri belirlenerek σ³⁴S değerleri arasındaki fark (Δ) belirlenen mineral çifti için izotopsal ayırılma faktörleri ile sıcaklık arasındaki ilişkiden yararlanılarak geliştirilmiş sıcaklık hesaplama formüllerinde (Çizelge 1) yerine konularak sıcaklık hesaplanmaktadır.

Bu jeotermometre ile cevherleşmelerin oluşum sıcaklıklarının doğru olarak tesbit edilebilmesi için; çift oluşturan minerallerin oluşum sırasında dengede olmaları, mineraller oluşuktan sonra birbirleriyle ve çözültü ile aralarında izotopsal etkileşimin olmaması ve analiz sırasında mineral ayırılmalarının çok iyi bir şekilde ayrılarak hazırlanmış olması gerekmektedir.

Bu bilgilerin ışığında hidrotermal cevherleşmelerdeki sülfürlü ve sülfatlı minerallerde analiz edilen σ³⁴S değerlerinden yararlanılarak minerallerin yapısında bulunan kükürtün kökenini ve oluşum koşullarını belirlemek mümkün olabilecektir.

Bu anlatımlara göre doğrudan veya dolaylı olarak;

i. -10 ‰'den daha hafif σ³⁴S değerlerini "bakteriyel süreçlerle indirgenmiş kükürt",

Mineral çifti	Eşitlik (T Kelvin; Δ = δ ³⁴ S _A - δ ³⁴ S _B)	Belirsizlikler	
		1	2
Sülfat-Kalkopirit	$T = \frac{2.85 \times 10^3}{(\Delta \pm 1)^2}$ (T > 400°C)	± 25'	± 5'
" "	$T = \frac{2.30 \times 10^3}{(\Delta - 0 \pm 0.5)^2}$ (T < 350°C)	± 10	± 5
Sülfat-Pirit	$T = \frac{2.76 \times 10^3}{(\Delta \pm 1)^2}$ (T > 400°C)	± 25'	± 5'
" "	$T = \frac{2.16 \times 10^3}{(\Delta - 0 \pm 0.5)^2}$ (T < 350°C)	± 10	± 5
Pirit-Galenit	$T = \frac{(1.01 \pm 0.04) \times 10^3}{\Delta^2}$	± 25	± 20
Sfalerit(pirotin)-Galenit	$T = \frac{(0.55 \pm 0.03) \times 10^3}{\Delta^2}$	± 20	± 25
Pirit-Kalkopirit	$T = \frac{(0.67 \pm 0.04) \times 10^3}{\Delta^2}$	± 35	± 40
Pirit-Pirotin (sfalerit)	$T = \frac{(0.55 \pm 0.04) \times 10^3}{\Delta^2}$	± 40	± 55

Çizelge 1. Çeşitli mineral çiftlerinin σ³⁴S değerleri arasındaki farktan yararlanılarak oluşum sıcaklıklarının hesaplanması formülleri (Ohmoto ve Rye, 1979'dan).

ii. 0 ‰'a çok yakın ve dar bir aralıkta dağılım gösteren $\sigma^{34}\text{S}$ değerlerini "magmatik kökenli kükürt",

iii. +10 ‰'dan daha büyük $\sigma^{34}\text{S}$ değerlerini "deniz suyundan inorganik (\pm organik) reaksiyonlarla indirgenmiş kükürt",

iv. -10 - 0 ‰ arasındaki değerleri "magmatik ve bakteriyel kükürt karışımı, magmatik kükürt içeren hidrotermal çözeltilerden kükürtün yüksek Eh ve pH koşullarında ayrılması, magmatik kükürt içeren kaynaklardan hidrotermal çözeltilerce hafif kükürtün tercihli olarak çözülmesi, magmatik kükürtün sülfatlı ve sülfürlü mineraller arasında paylaşımı sonucu sülfürlü minerallerde hafif kükürtün kullanımı",

v. 0 - +10 ‰ arasındaki değerleri "magmatik ve denizel sülfat kökenli kükürt karışımı, denizel sülfatın aşırı indirgenmesi, hidrotermal çözeltilerin ve çevrenin fizikokimyasal koşullarına bağlı olarak magmatik kükürtün ağır kısmının ayrımlanarak kullanımı, denizel

sülfat kökenli kükürt içeren kaynaklardan hafif kükürtün tercihli olarak çözülmesi" şeklinde değerlendirmek mümkündür. Özellikle iv. ve v. maddelerindeki -10 ‰ ile +10 ‰ arasında değişen ve dağılım aralığı geniş olan $\sigma^{34}\text{S}$ değerlerini değerlendirmek oldukça zor olup, spekülatif sayılabilecek bazı yorumların ve/veya yaklaşımların yapılması ve teorik düzeyde yeni araştırmaların yapılması gerekmektedir.

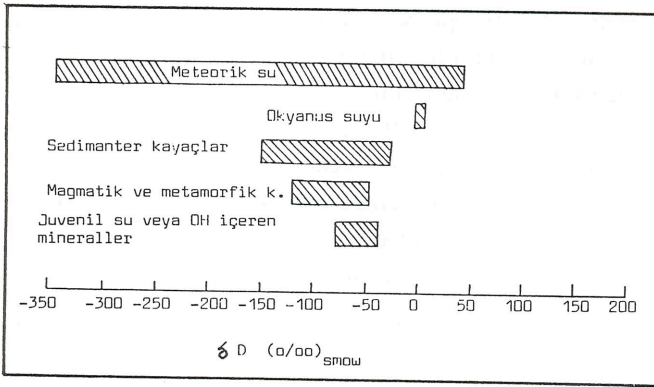
Bazı önemli hidrotermal cevherleşme tiplerinde analiz edilmiş $\sigma^{34}\text{S}$ değerleri Şekil 5'de olduğu gibi belirlenmiş olup, porfiri tip yataklarda 0 ‰'a yakın (magmatik), volkanosedimanter yataklarda 0 - +20 ‰ (çoğunlukla magmatik, bazılarında deniz suyu içindeki $\text{SO}_4^{=}$ 'tan etkilenmiş), Missisipi Vadisi tipi yataklarda ise +20 ‰'a yakın (çoğunlukla denizel $\sigma^{34}\text{S}$ değerleri gözlenmiştir).

HİDROJEN VE OKSİJEN İZOTOPLARI JEOKİMYASI İNCELEMELERİ

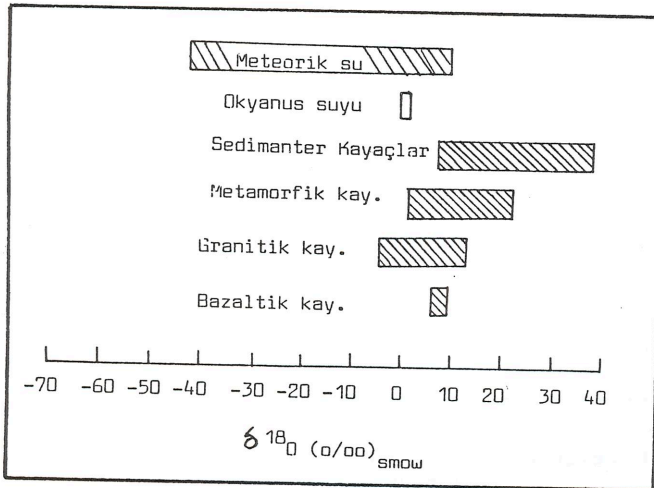
Hidrojen, atom numarası 1 olan ve atom ağırlığı 1 ile 3 arasında değişen (^1H , ^2D ve ^3T) 3 adet izotopu bulunan bir elementtir. ^3T izotopu radyoaktif olup, diğer izotoplarının ortalama oransal bollukları ^1H : %99.98, ^2D : %0.02 şeklindedir (Hoefs, 1987; Way ve diğ., 1950'den). İzotop jeokimyası incelemelerinde D/H oranı analiz edilmekte ve analiz sonuçları δD (‰) değerleri şeklinde analiz edilmektedir. Analizlerde "Okyonus Suyu Ortalaması (SMOW) en çok kullanılan standarttır. Ancak Hafifi Antartik Yağışı (SLAP) adıyla ikinci bir standart daha bulunmaktadır. Hidrojen izotopları ayrımlanma derecesi en çok olan ve doğal olaylar sırasında en hızlı ve kolay ayrımlanan izotoplardır. Bu nedenle jeolojik bakımdan da önemli olup, H_2O , H_2 , CH_4 ve OH^- içeren mineraller en önemli hidrojen içeren türevlerdir.

Jeolojik olarak önemli bazı malzemelerde H izotopları dağılımı Şekil 6'da olduğu gibidir. meteorik su en hafif ve en geniş izotopsal bileşime sahip hidrojen rezervuarıdır.

Oksijen ise atom numarası 8 olan ve atom ağırlıkları 16 ile 18 arasında değişen (^{16}O , ^{17}O ve ^{18}O) 3 adet izotopu bulunan bir elementtir. İzotoplarının ortalama oransal bollukları ^{16}O : %99.76, ^{17}O : %0.04 ve ^{18}O : %0.20 şeklindedir (Hoefs, 1987; Garlick, 1969'dan). İzotop jeokimyası incelemelerinde $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ oranları analiz edilmekte ve analiz sonuçları $\sigma^{18}\text{O}$ değerleri şeklinde ifade edilmektedir. Oksijen izotopları analizlerinde de hidrojen izotoplarında kullanılan standartlar (SMOW ve SLAP) kullanılmaktadır. Oksijen suyun yanı sıra oksitli ve sili-



Şekil 6. Jeolojik olarak önemli bazı maddelerde δD değerleri (Hoefs, 1987'den).



Şekil 7. Jeolojik olarak önemli bazı maddelerde $\sigma^{18}\text{O}$ değerleri (Hoefs, 1987'den).

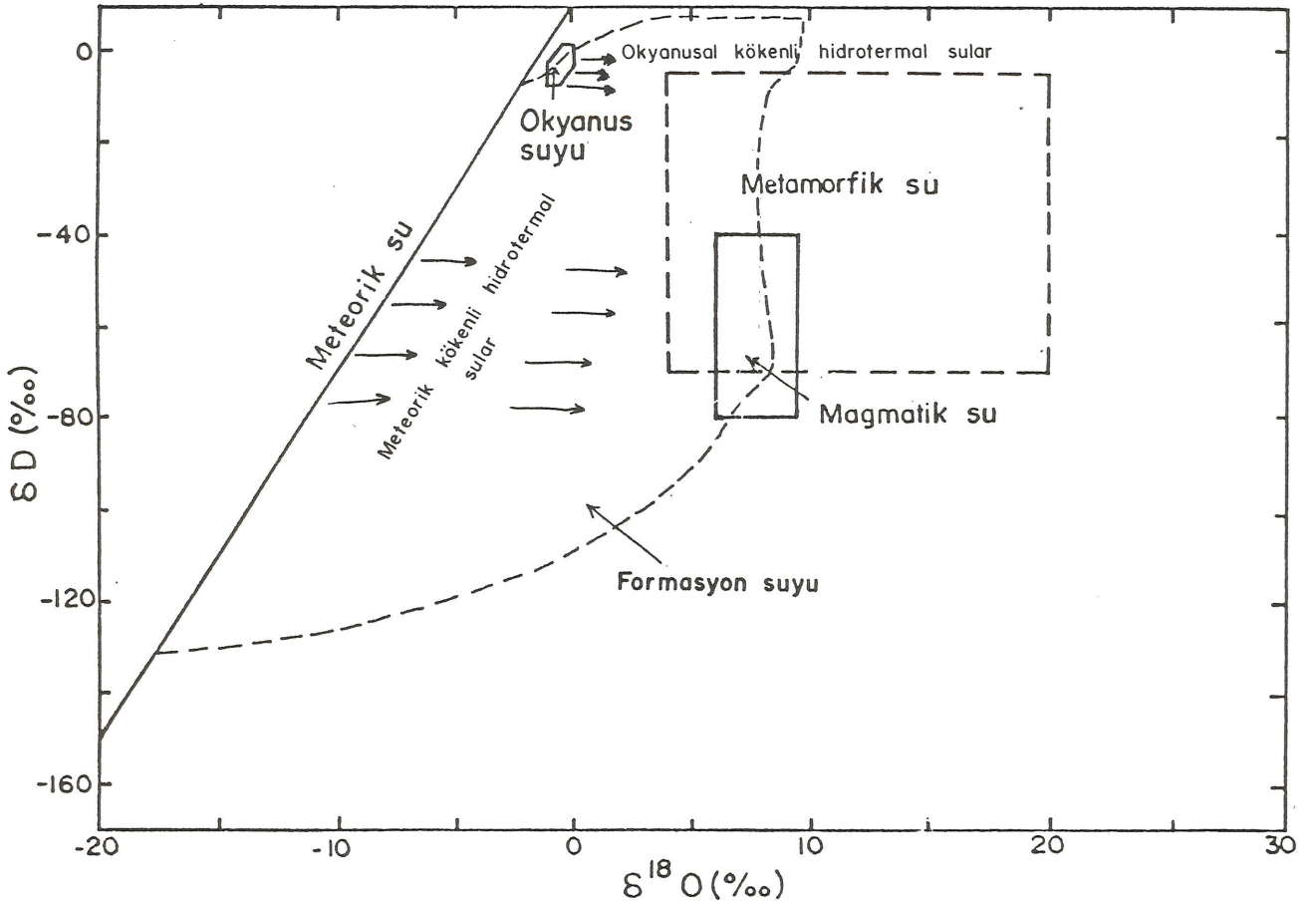
katlı minerallerin yapısında bol bulunduğu için jeolojik bakımdan en önemli izotoplar grubunu oluşturmaktadır.

Jeolojik bakımdan önemli olan bazı malzemelerde $\sigma^{18}\text{O}$ değerleri dağılımı Şekil 7'de olduğu gibi belirlenmiş olup, sedimanter kayalar en ağır, meteorik su ise en hafif O izotopları bileşimine sahip maddelerdir. Bu şekildeki dağılımdan yararlanılarak hidrotermal cevherleşmeler içindeki yapısında oksijen bulunan (örneğin kuvars) minerallerin çevredeki hangi kayalardan kaynaklanmış olduğunu şüpheli olarak tahmin etmek (örneğin $\sigma^{18}\text{O}$ değeri -5 - +15 ‰ arasında ise magmatik, +15 - +25 ‰ arasında ise metamorfik, +25 ‰'ten daha büyük ise sedimanter gibi) mümkün olabilmektedir. Ancak şekil üzerinde birbiri ile çakışan kesimler için bu tahmin mümkün olamayacaktır.

Jeolojik bakımından H ve O izotoplarının ortaklaşa kullanıldığı en önemli malzeme sudur. Bir eksene δD değerleri, diğerlerine $\sigma^{18}\text{O}$ değerleri konularak hazırlanmış diyagram üzerinde farklı kaynaklı suların konumu Şekil 8'de olduğu gibi belirlenmiştir. Bu şekil üzerinde okyanus

suju kendisi standart olarak kullanıldığı için 0 ‰ çevresinde σD ve $\sigma^{18}\text{O}$ değerleri, magmatik ($\sigma^{18}\text{O} = +5.5 - +10.1$, $\sigma\text{D} = -50 - 85$ ‰) ve metamorfik ($\sigma^{18}\text{O} = +5 - +25$, $\sigma\text{D} = -20 - -65$ ‰) sulara pozitif işaretli $\sigma^{18}\text{O}$ ve negatif işaretli σD değerleri gözlenmektedir. Meteorik kökenli su ise ekvatoran kutuplara doğru ve denizlerden kıta içlerine doğru hafifleşecek şekilde bir izotopsal değişim gösterdiği için şekilde görüldüğü gibi " $\sigma^{18}\text{O} \leq 0$, $\sigma\text{D} \leq 0$ ‰; $\sigma\text{D} = 8 \sigma^{18}\text{O} + 10$ ‰" şeklinde formüle edilebilecek bir doğru şeklinde σD ve $\sigma^{18}\text{O}$ değerleri göstermektedir.

Çeşitli suların izotopsal bileşimleri incelenirken dikkat edilmesi gereken en önemli konu, su ile içinden geçtiği ve/veya içinde bulunduğu kayalarla izotopsal etkileşimlerin gelişmesidir. Kayalar içinde oksijen içeren oksitli ve silikatlı mineraller bol bulunduğundan özellikle bu etkileşimin karşılıklı olarak O izotopları bileşiminde fazla olduğu, H izotoplarında ise CH_4 'çe çok zengin seviyelerin bulunmaması halinde bu etkileşimin ihmal edilebilecek derecede olduğu görülmektedir. Bu



Şekil 8. Çeşitli suların σD - $\sigma^{18}\text{O}$ diyagramındaki konumları (Sheppard, 1986'dan) ve okyanus suyu ile meteorik su kökenli hidrotermal suların su-yan kayaç etkileşimine bağlı olarak izotopsal bileşimlerinin değişimi (oklar yönünde).

etkileşmenin sonucu olarak meteorik ve deniz suyu kökenli hidrotermal suların izotopsal bileşimleri ağırlaşacak şekilde değişikliğe uğramaktadır (Şekil 8; oklar yönünde). İçinde devri daim yapan suların etkisi ile çevre kayalarda önemli miktarlarda OH⁻ içeren alterasyon mineralleri oluşmuş ise minerallerin su içinde hafif hidrojen daha kolay yapılarına lamları sonucu suyun σ D değerlerinin ağırlaşması da sözkonusu olabilmektedir. Bunun sonucu olarak Kanada Kalkarı kayaları içinde devridaim yapan meteorik kökenli yeraltı sularının meteorik su çizgisinin üstünde, okyanus tabanlarındaki kayalar içine sızmış denizel kökenli suların ise bazan okyanus suyu alanının daha üstlerinde konumlanan σ D değerlerine sahip oldukları gözlenmiştir.

Önemli bazı hidrotermal cevherleşmelerde gözlenen mineral oluşturucu suların izotopsal bileşimleri de şekil 9'da görülmektedir. Bu şekilden Kıbrıs tipi yataklarda cevher oluşturucu suların deniz suyu kökenli, kuroko tipi yataklarda deniz suyu ve meteorik su karışımı kökenli, porfiri tip yatakların iç kesimlerinde magmatik, dış kesimlerinde

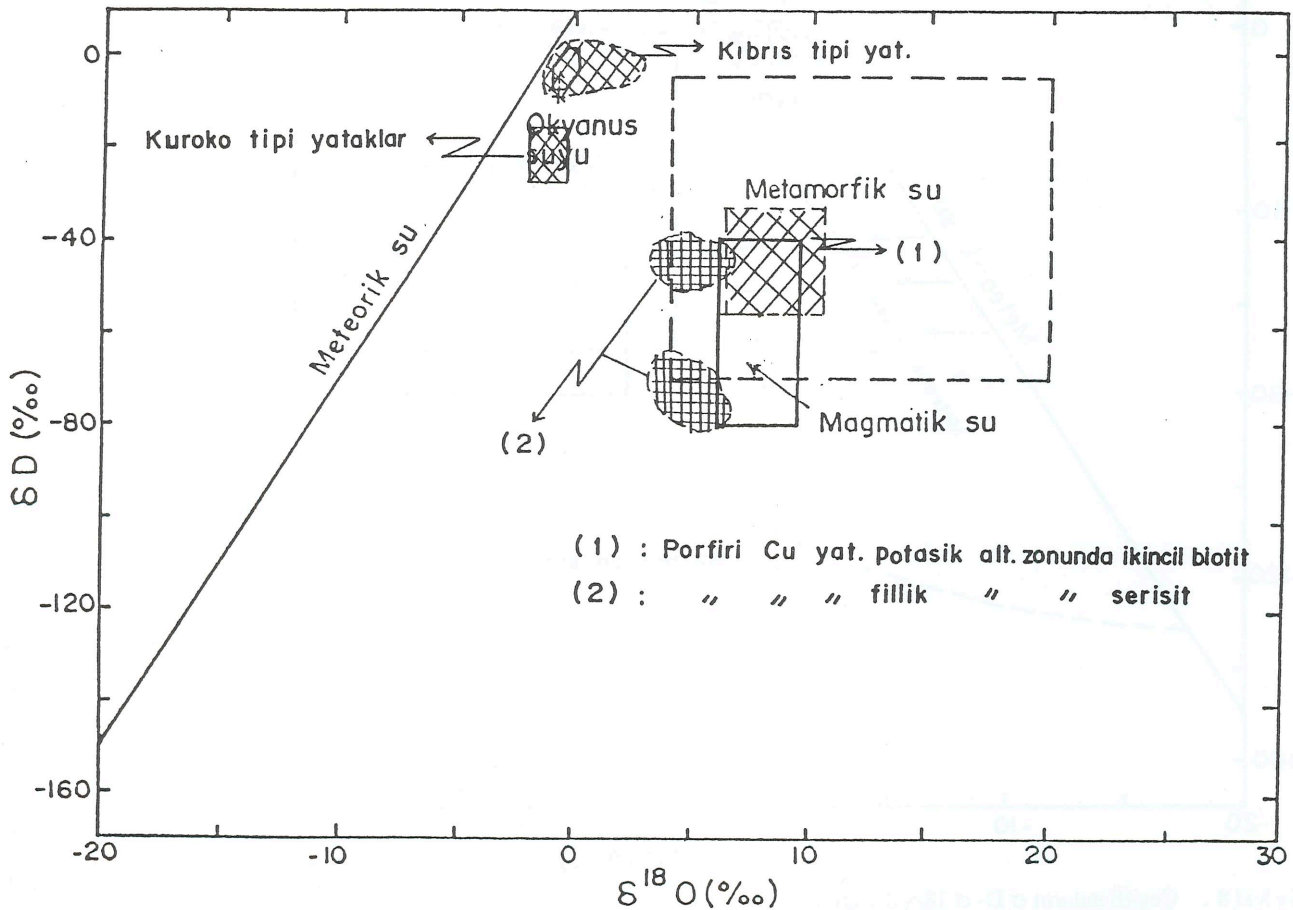
ise meteorik kökenli oldukları görülmektedir.

Yapılarında oksijen içeren çeşitli oksitli ve silikatlı mineraller arasında veya bu mineraller ile su arasında gelişen oksijen izotopları ayrışma faktörleri sıcaklığa bağlı olarak değişmekte olup, bu değişimden jeolojik termometre olarak veya hidrotermal cevherleşmeler içinde bu minerallerin izotopsal bileşiminden yararlanılarak cevher oluşturucu suyun izotopsal bileşiminin bulunmasında yararlanılmaktadır (Şekil 10).

KARBON İZOTOPLARI İNCELEMELERİ

Karbon, atom numarası 6 olan ve 3 tane izotopu (¹²C, ¹³C ve ¹⁴C) bulunan bir elementtir. ¹⁴C izotopu radyoaktif olup, diğer izotoplarının oransal bollukları ¹²C: %98.89 ve ¹³C: %1.11 şeklindedir (Hoefs, 1987; Nier, 1950'den). İzotop jeokimyası incelemelerinde ¹³C/¹²C oranı analiz edilmekte ve sonuçlar σ ¹³C değerleri şeklinde ifade edilmektedir. Standart olarak Chicago Pee Dee Belemniti (PDB) kullanılmaktadır.

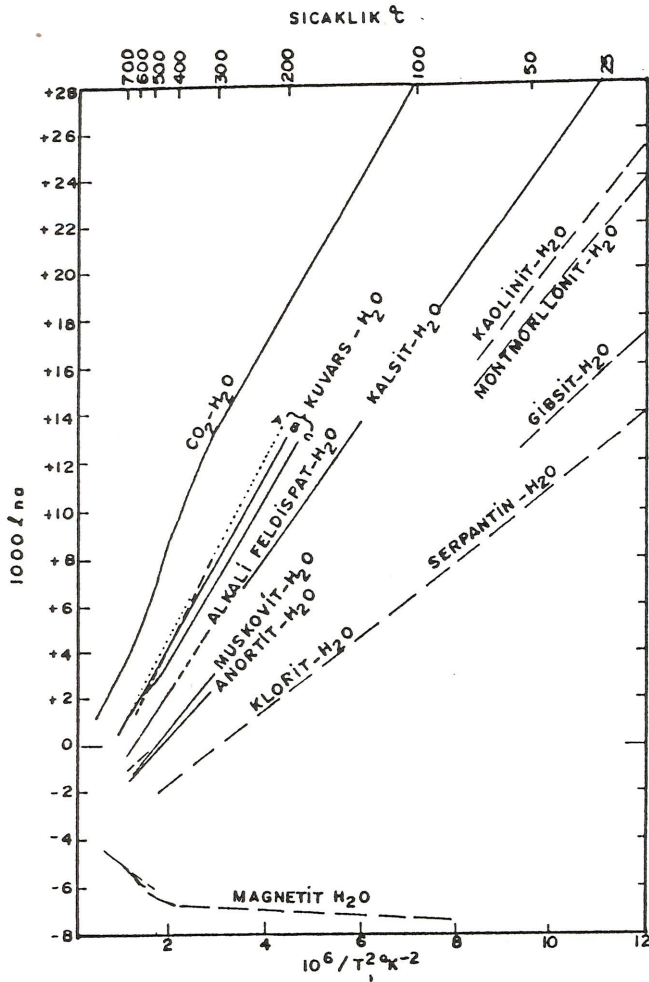
Jeolojik bakımdan önemli bazı malzemelerde σ ¹³C



Şekil 19. Bazı önemli hidrotermal cevherleşmelerde hidrotermal suların izotopsal bileşimi (Evans, 1987'den).

değerleri şekil 11'de olduğu gibi belirlenmiştir. Standart olarak kullanılan Chicago Pee Dee Belemniti denizel bir malzeme olduğundan denizel karbonatlar 0 ‰ çok yakın $\sigma^{13}\text{C}$ değerlerine sahiptirler. Diğer tüm malzemeler standarta ve denizel karbonatlara göre daha hafif izotopsal bileşimlere sahiptirler. Katı haldeki karbonatlı bileşikler en ağır, organik maddeler, petrol ve kömür en hafif, çözümlü iyonlar ise bunların arasında bir $\sigma^{13}\text{C}$ değeri göstermektedirler.

Hidrotermal cevherleşmelerde karbon izotopları verileri çok az olup, karbonatlı minerallerin ve sıvı kapanımları içindeki CO_2 , CH_4 gibi gazların yapılarındaki karbonun izotopsal bileşimi incelemektedir. Karbonatlı mineraller genellikle cevher minerallerine göre daha geç oluştukları için izotopsal bileşimden yararlanmak güçtür. Ayrıca sıcaklık değişiminden (100°C 'lik bir sıcaklık düşmesi $\sigma^{13}\text{C}$ değerinde 2-5 ‰'lik artışa neden olabilmektedir), çözeltinin



Şekil 10. Sıcaklığın fonksiyonu olarak çeşitli minerallerle su arasında gelişen denge halinde oksijen izotopları ayırılma faktörlerinin değişimi (Ohmoto ve Rye, 1979'dan).

pH ve Eh gibi özelliklerinden çok etkilenmektedir. Dolayısıyla şekil 11'de görülen dağılım alanlarının yalnızca diğerleri ile çakışmayan kesimleri için değerlendirme yapmak mümkün olup, çakışan kesimleri için birşey söylemek mümkün olamamaktadır. Nitekim bazı hidrotermal cevherleşmelerde saptanan ve -5 - -10 ‰ arasında değişen $\sigma^{13}\text{C}$ değerlerinin belirtilen kaynaklardan herhangi birinden sağlanması mümkün gözükmemektedir (Ohmoto ve Ryle, 1979). Son yıllarda sıvı kapanımları içindeki CO_2 - CH_4 gibi gazların $\sigma^{13}\text{C}$ değerlerinden ve izotopsal ayırılma özelliklerinden jeotermometre olarak yararlanma yolları araştırılmaktadır.

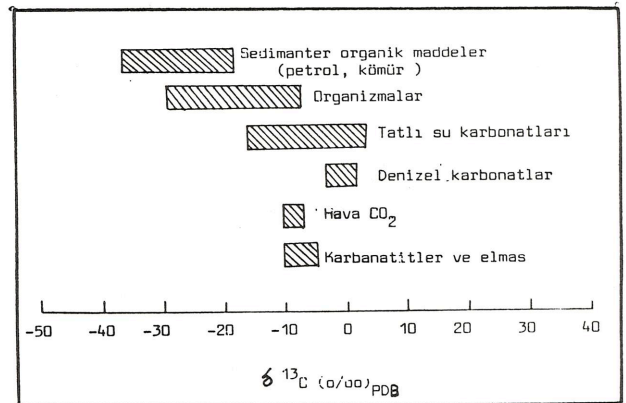
TÜRKİYE'DEN ÖRNEKLER

i. Karakoca (Simav-Kütahya) Kurşun-Çinko Yatağı

Bu yatakta yapılmış kükürt izotopları jeokimyası incelemeleri ülkemizde yapılmış ilk kararlı izotoplar jeokimyası incelemeleridir (Erler, 1979). Galen ve kalkopiritlerde +5.85 ile +7.91 ‰ arasında değişen $\sigma^{34}\text{S}$ değerleri saptanmıştır (Çizelge 2). Bu değerlere göre yataktaki sülfürlü minerallerin bileşiminde bulunan kükürtün magmatik kökenli olduğu belirtilmektedir.

Örnek No. Sample No.	Mineral	$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	binde $\delta^{34}\text{S}$ per mil
1	Galen	0,045302	+ 6,61
2	Kalkopirit	0,045360	+ 7,91
2	Galen	0,045271	+ 5,93
4	Galen	0,045337	+ 7,38
5	Galen	0,045268	+ 5,85
6	Galen	0,045284	+ 6,22

Çizelge 2. Karakoca (Simav-Kütahya) yatağında sülfürlü minerallerin $\sigma^{34}\text{S}$ değerleri (Erler 1979'dan).



Şekil 11. Jeolojik olarak önemli bazı maddelerde $\sigma^{13}\text{C}$ değerleri (Hoefs, 1987'den).

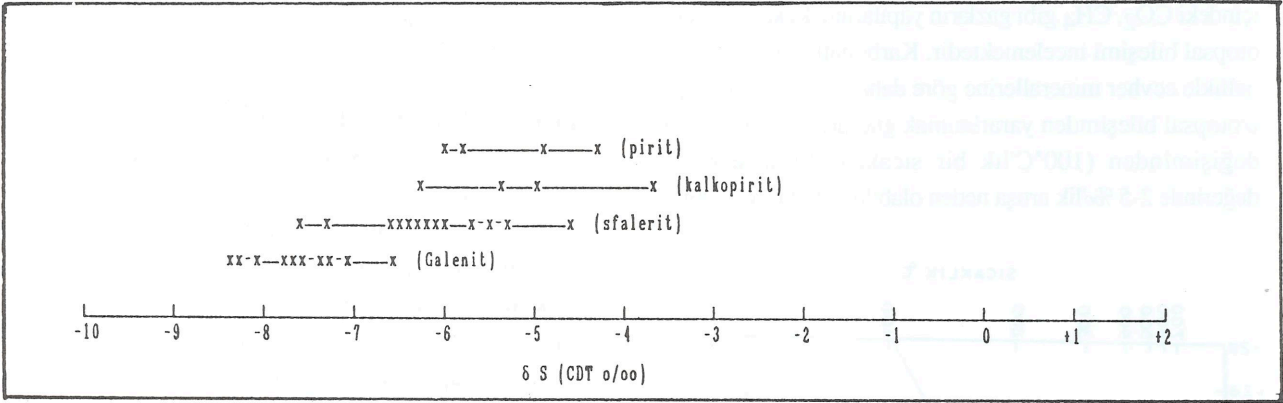
ii. Kurşunlu (Koyulhisar-Sivas) Pb-Zn-Cu Yatağı

Yöredeki Pb-Zn-Cu yatakları Üst Kretase Volkanitleri içindeki fay düzlemleri boyunca yataklanmış damar tipi yataklardır (Gökçe ve Özgüneylioğlu, 1988).

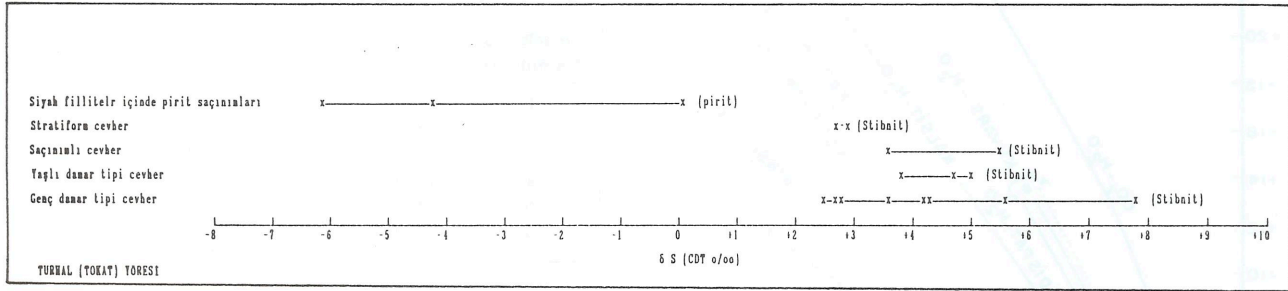
Cevher damarlarının değişik yerlerinden alınan örneklerden ayrılan pirit, kalkopirit, sfalerit ve galenitlerde Şekil 12'de görülmektedir. Bu $\sigma^{34}\text{S}$ değerlerinin volkanik yan kayaçlardan magmatik kükürtün hafif kısmının tercihli ola-

rak çözülmesi veya yıkanan magmatik kükürtün sülfürlü ve sülfatlı minerallerce paylaşımı sonucu sülfürlü mineralerde hafif kısmının kullanılması şeklinde ortaya çıkmış olabileceği düşünülmektedir (Gökçe, 1990).

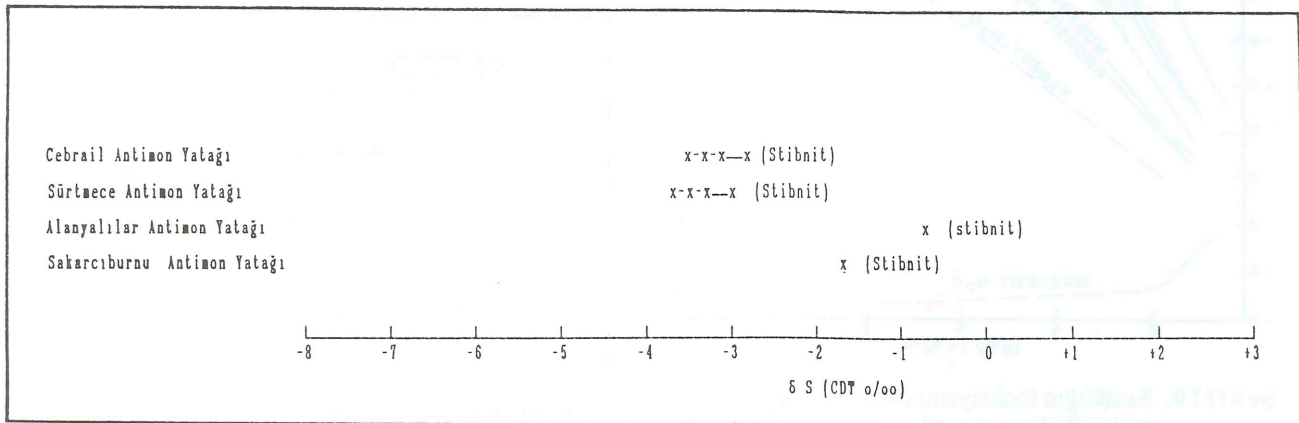
Yöredeki cevher damarlarından alınmış örneklerde yapılan oksijen ve hidrojen izotopları jeokimyası incelemelerinde hidrotermal çözeltileri oluşturan suyun yüzeysel kökenli olduğuna işaret eden veriler elde edilmiştir (A. Gökçe; yayınlanmamış bulgular).



Şekil 12. Kurşunlu yöresi yataklarında çeşitli sülfürlü minerallerin $\sigma^{34}\text{S}$ değerleri dağılımı (Gökçe, 1990'dan).



Şekil 13. Turhal yöresinde siyah fillitler içindeki piritlerin ve çeşitli cevherleşme tiplerindeki stibnitin $\sigma^{34}\text{S}$ değerleri dağılımı (Gökçe ve Spiro, 1991'den).



Şekil 14. Muratdağı antimon yöresinde çeşitli yataklarda stibnitin $\sigma^{34}\text{S}$ değerleri dağılımı (Gökçe ve Spiro, 1993'den).

iii. Turhal (Tokat) Yöresi Antimon Yatakları

Turhal Yöresi'nde antimon yatakları; fillit, metabazit, karbonatlı kuvarsit ve mermer bloklarından oluşan "Turhal Metamorfiti" içinde yer almaktadırlar. Yapılan incelemelerde a. Siyah renkli fillitler içinde stratiform tip, b. Karbonatlı kuvarsitler içinde stockwork ve saçınımlı tip, c. Fillitleri, metabazitleri ve karbonatlı kuvarsitleri kesen faylar boyunca damar tipi (yaşlı ve genç olmak üzere iki evreli) ve d. Fillit-kuvarsit dokunaklarında stratabound tip (epijenetik dokunak dolgusu) olmak üzere 4 farklı tip cevherleşme saptanmıştır (Gökçe, 1983, Gökçe ve Köksoy, 1984).

Siyah renkli fillitik yan kayaçlar içindeki pirit ve yukarıda belirtilen değişik cevherleşme tiplerinden alınan örneklerden ayrılan antimonit kristallerinde yapılan kükürt izotopları jeokimyası incelemelerinde Şekil 13'te görülen $\sigma^{34}\text{S}$ değerleri elde edilmiştir (Gökçe ve Spiro, 1991).

Bu çalışmada siyah renkli fillitik yan kayaçlar içindeki piritlerde gözlenen $\sigma^{34}\text{S}$ değerlerinin metamorfizma öncesi sedimanter ve/veya volkanosedimanter ortamın kükürt izotopları bileşiminin temsil ettiği, stibhitlerde gözlenen değerlerin ise bu değerlere göre çok yüksek olması nedeniyle farklı bir kaynaktan türemiş olması gerektiği belirtilmektedir. Kaynak olarak yöredeki metabazitik kayaçlar düşünülmekte olup, stratiform tip yataklar için bu kayaçların su altı magmatik faaliyetleri ile oluşumu sırasında oluşan hidrotermal çözeltilerce taşınan, diğer tip yataklar için ise bu kayaçlarda epijenetik hidrotermal çözeltilerce çözülen kükürtün kaynak oluşturduğu ve kaynağın oldukça homojen bir izotopsal bileşime sahip olduğu belirtilmektedir.

Aynı araştırmacılarca yöredeki damar tipi yataklar üzerinde yapılan oksijen ve hidrojen izotopları jeokimyası incelemelerinde cevherleşmelerin oluşumunda meteorik kökenli suyun etkili olduğuna ilişkin veriler elde edilmiştir (yayınlanmamış bulgular).

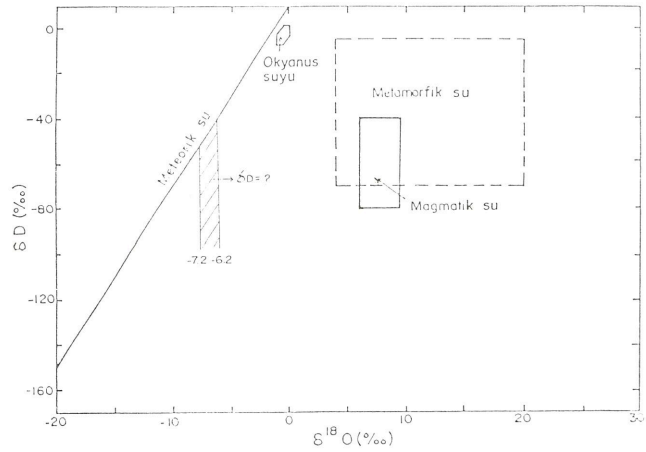
iv. Muratdağı (Gediz-Kütahya) Yöresi Antimon Yatakları

Muratdağı Yöresindeki antimon yatakları özellikle Muratdağı Karışığı olarak bilinen ve şistlerden, ofiyolitik kayaçlardan ve kireçtaşlarından oluşmuş bir birim içinde gözlenmektedirler. Fay zonlarının özellikle karbonatlı birimlerle temas halinde olduğu yerlerde dokunak ve fay dolguları şeklinde yataklanmış olup, güncel çok yakın bir zamanda (Miyosen sonrası), oluşmuşlardır (Gökçe, 1986 ve 1987).

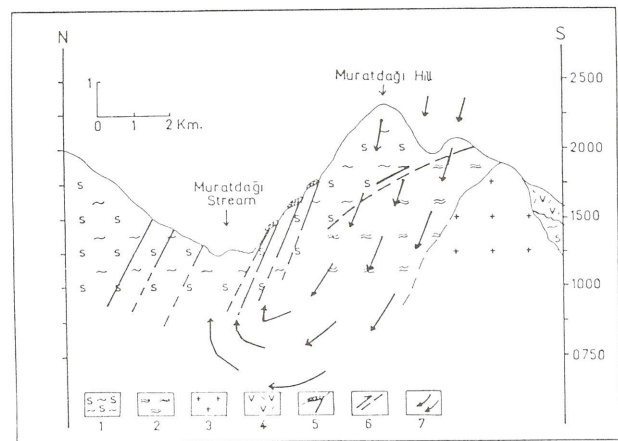
Yöredeki değişik antimon yatak ve cevherleşmelerinden alınan antimonit örneklerinden -3.6 ile -0.7 ‰ arasında değişen $\sigma^{34}\text{S}$ değerleri analiz edilmiştir (Şekil 14). Her ne kadar yöredeki şistler içinden piritler zenginleştirilerek metamorfizma öncesi sedimanter ortamın ve dolayısıyla yan kayaçların kükürt izotopları bileşimi analiz edilemişse de bu değerler Turhal ve Ödemiş yörelerinde saptanmış piritlere ait değerlerden çok daha ağır değerler olup, metadetritik kayaçlarla ilişkili gözükmemektedirler. Sıfıra yakın değerler olmaları nedeniyle magmatik kökenli olarak yorumlanmışlardır (Gökçe ve Spiro, 1993).

v. Beydağı (Ödemiş-İzmir) Yöresi Antimon ve Civa Yatakları

Beydağı Yöresi'ndeki antimon ve civa yatakları



Şekil 15. Muratdağı antimon yöresi Sürmece yatağında cevher oluşturucu hidrotermal suyun izotopsal bileşimi (Gökçe ve Spiro, 1993'ten değiştirilerek).



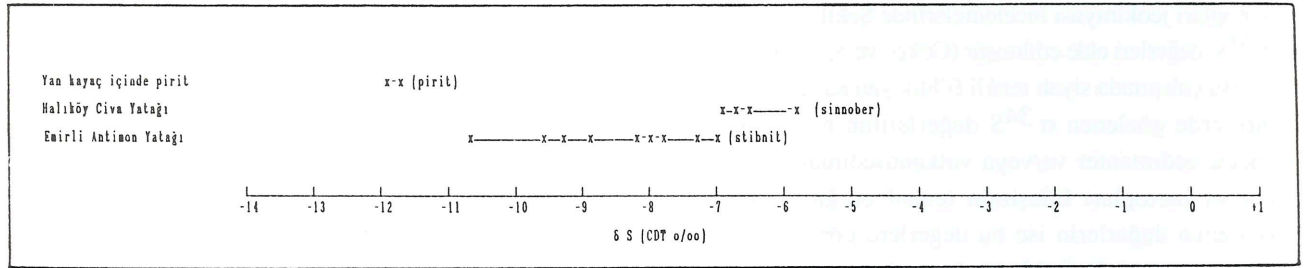
Şekil 16. Muratdağı antimon yöresindeki meteorik suyun sirkülasyonu ve cevherleşmelerin oluşumu modeli (Gökçe ve Spiro, 1993'ten).

Menderes Massifi içindeki şist ve gnaysları kesen fay zonları boyunca oluşmuş, damar tipi yataklardır. Yankayacı oluşturan şistler içindeki piritlerle yataklar içindeki antimonit ve sinnoberlerde saptanan $\sigma^{34}\text{S}$ değerleri Şekil 17'de görülmektedir. Antimonit ve sinnoberin bileşimindeki kükürt piritlerin bileşimindeki kükürt aynı kökenli olsalardı deneysel olarak saptanmış izotopsal ayırılma yönü gereği piritlere göre daha hafif bir izotopsal bileşime sahip olmaları gerekirdi (Ohmoto ve Rye, 1979). Piritlere ait değerlerin metamorfizma öncesi sedimanter ortamın izotopsal bileşimini temsil ettiği düşünülürse antimonit ve sinnoberlerdeki kükürtün piritlere göre farklı bir kaynaktan türemiş olmaları gerekmektedir. Saptanan $\sigma^{34}\text{S}$ değerlerinin sıfırdan uzak sayılabilecek negatif işaretli değerler olmaları nedeniyle

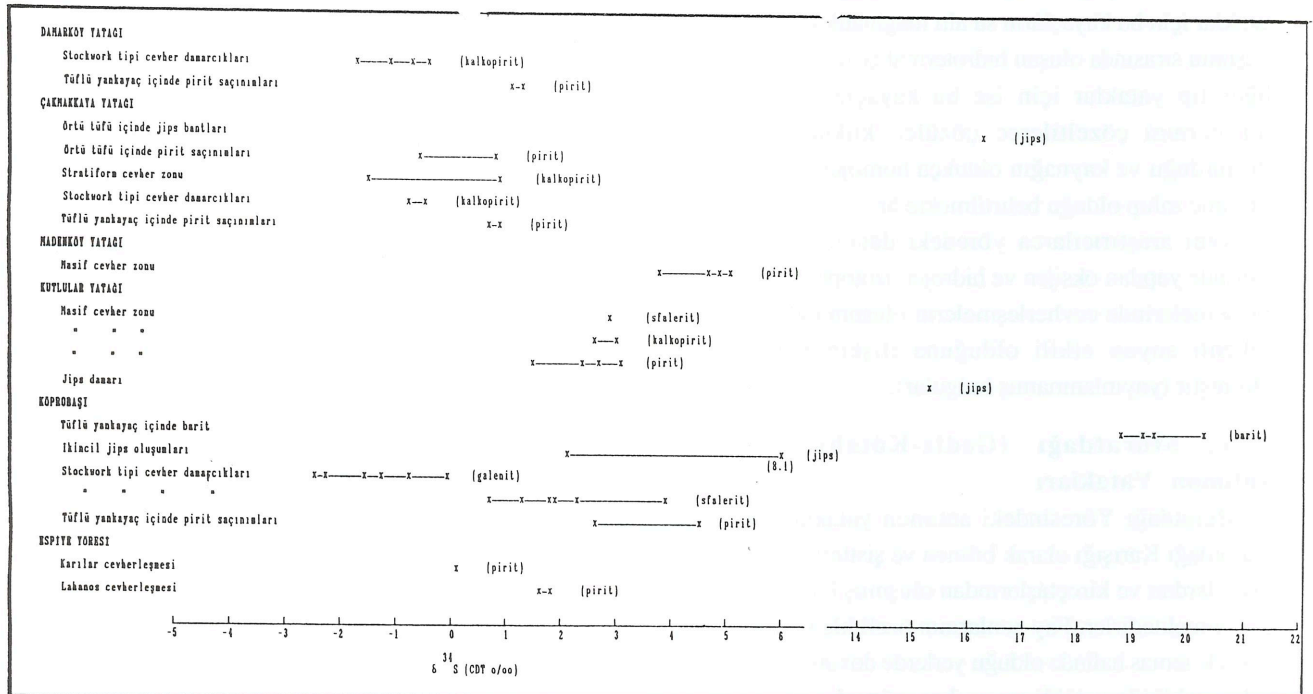
köken olarak; magmatik kükürt ile piritlerin bileşimine benzer bileşimdeki yankayaçlar içindeki kükürt karışımı şeklinde bir kaynak önerilebilir.

iv. Doğu Karadeniz Bölgesindeki Stockwork ve Stratiform Tip Cu-Pb-Zn Yatakları

Doğu Karadeniz Bölgesi stockwork ve stratiform tipi Cu-Pb-Zn yataklarının yaygın olarak gözlemlendiği oldukça büyük bir metalojenik provens özelliğindedir. Bölgedeki bazı yataklardaki değişik mineraller de analiz edilen $\delta^{34}\text{S}$ değerleri Şekil 18'de görülmekte olup, sülfürlü minerallerin yapısındaki kükürtün özellikle volkanik yankayaçlardan çözülerek zenginleştirilmiş magmatik kökenli kükürt olduğu düşünülmektedir (Gökçe, 1992).



Şekil 17. Beydağı yöresindeki metamorfitler içindeki pirit, Halıköy civa yatağındaki sinnober ve Emirli antimon yatağındaki stibnitlerin $\sigma^{34}\text{S}$ değerleri dağılımı (Gökçe ve Spiro, 1993'ten).



Şekil 18. Doğu Karadeniz Bölgesindeki bazı stockwork ve stratiform yataklarda çeşitli sülfürlü ve sülfatlı minerallerin $\sigma^{34}\text{S}$ değerleri dağılımı (Gökçe, 1992'den).

KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR

Turhal Yöresindeki incelemelerde ÖZDEMİR ANTİMON MADENLERİ LTD. ŞTİ., Muratdağı Yöresindeki incelemelerde METSAN A. Ş. ve ÇOBAN MADENCİLİK A. Ş., Beydağı Yöresindeki incelemelerde ETİBANK HALIKÖY MADENLERİ MÜESS. MÜDÜRLÜĞÜ, Kurşunlu Yöresindeki incelemelerde KAVALA MADENCİLİK, Doğu Karadeniz Bölgesindeki incelemelerde K. B. İ. A. Ş. Murgul ve Kutlular İşletme Müdürlükleri, DEMİR EXPORT A. Ş. ve TÜBİTAK (Yer Bilimleri Araştırma Grubu), İzotop Analizlerinin Yapılması Sırasında NIGLE (NERC İzotop Geos. Lab. İngiltere) ve TÜBİTAK (Bilim Adamı Yetiştirme Grubu) önemli katkılarda bulunmuşlardır. Yazar yardımları için bu kurum ve kuruluşlara teşekkür eder.

DEĞİNİLEN BELGELER

- Claypoll, G. E., Holser, W. T., Kaplan, I. R. Sakai, H. and Zak, T., 1980, The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretations. *Chem. Geol.*, 28, 199-260.
- Erler, A., 1979, Karakoca (Simav-KÜTAHYA) Kurşun yatağı kükürt izotopları, *T. J. K. Bull.*, 32/1, 117-120.
- Evans, A. M., 1987, An introduction to ore geology (second ed.), Blackwell Sci. Publ., Oxford, 358p.
- Garlick, G. D., 1969, The stable isotopes of oxygen (In: Wedepohl, K. H. (ed.). *Handbook of geochemistry*. 8B. Berlin-Heidelberg-New York, Springer.
- Gökçe, A., 1983, Turhal antimon yataklarının maden jeolojisi. Hacettepe Üniv., Doktora Tezi (yayınlanmamış), 150 s.
- Gökçe, A., 1986, Cebirail (Gediz-KÜTAHYA) antimon yatağının jeolojisi. *Cumhuriyet Üniv., Müh. Fak. Yerbilimleri Dergisi*, 3/1, 27-35.
- Gökçe, A., 1987, Muratdağı Bölgesi (Gediz-KÜTAHYA) antimon cevherleşmelerinin jeolojisi. *Cumhuriyet Üniv., Müh. Fak., Yerbilimleri Dergisi*, 4/1, 65-86.
- Gökçe, A., 1990, Kurşunlu (Ortakent-Koyulhisar-SİVAS) Pb-Zn-Cu yataklarında kükürt izotopları incelemesi. *M. T. A. Dergisi*, 111, 111-118.
- Gökçe, A., 1992, Doğu Karadeniz Bölgesindeki Kukoro tipi (masif ve stockwork) Cu-Zn-Pb sülfid yataklarının kükürt izotopları incelemesi. TÜBİTAK projesi, No: TBAG-915/YBAG-0008, 103 s.

- Gökçe, A. ve Köksoy, M., 1984a, Turhal antimon yataklarının jeolojisi ve kökeni. *T. J. K. Bull.*, 27, 131-140.
- Gökçe, A. ve Özgüneylioğlu, A., 1988, Kurşunlu (Ortakent-Koyulhisar-Sivas) Pb-Zn-Cu yataklarının jeolojisi, oluşumu ve kökeni. *Cumhuriyet Üniv. Müh. Fak., Yerbilimleri Dergisi*, 5/1, 23-36.
- Gökçe, A. and Spiro, B., 1991, Sulfur isotope study of source and deposits of stibnite in the Turhal area. *Mineralium Deposita*, 26, 30-33.
- Gökçe, A. and Spiro, B., 1993 (?), Stable isotope study of antimony deposits in the Muratdağı Region, Western Turkey. *Mineralium Deposita* (incelemede).
- Hoefs, J., 1987, *Stable isotope geochemistry* (Third ed.), Springer Verlag, 241 p.
- Macnamara, J. and Thode, H. G., 1959, Comparison of the isotopic constitution of terrestrial and meteoric sulfur, *Phys. Rev.*, 78, 307-308.
- Mottl, M. J., 1976, Chemical exchange between sea water and basalt during hydrothermal alteration of the oceanic crust. Unpublished Ph.D. thesis, Harvard Univ.
- Neir, A. O., 1950, A redetermination of the relative abundances of the isotopes of carbon, nitrogen, oxygen, argon and potassium. *Phys. Rev.*, 77, 789.
- Ohmoto, H., 1986, Stable isotope geochemistry of ore deposits (In: Valley et all. (Edts.); *Stable isotopes in high temperature geological processes*, Reviews in mineralogy, V: 16, 491-559).
- Ohmoto, H., Cole D. R. and Mottl, M. J., 1976, Experimental basalt-seawater interaction: sulfur and oxygen isotope study. *EOS*, 57, 342.
- Ohmoto, H. and Rye, O., 1979, Isotopes of sulfur and carbon (In: Barnes, H. L. (ed.), *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, p. 506-567, Wiley, Newyork.
- Sheppard, M. F., 1986, Characterization and isotopic variations in natural waters (In: Valley et all. (Edts.); *Stable isotopes in high temperature geological processes*, Reviews in mineralogy, V: 16, 165-183).
- Way, K., Fano, L., Sctt, M. R. and Thew, K., 1950, Nuclear data. A collection of experimental values of half-lives, radiation energies, relative isotopic abundances, nuclear moments and cross-sections *Nat. Bur. Standards U. S. Circ.* 499.