



ŞEBİNKARAHİSAR(Giresun)BÖLGESİ SÜLFİDLİ VE  
SÜLFATLI CEVHERLERİNDE KÜKÜRT İZOTOPLARI

{SULFUR ISOTOPES IN SULFIDE AND SULFATE BEARING  
MINERALIZATIONS OF ŞEBİNKARAHİSAR(Giresun)REGION }

İsmet Özgenç\*

ÖZET / ABSTRACT

Kükürt izotop analizleri, çalışılan bölgeden alınan sülfidli ve sülfatlı cevherlerden elde edilen monomineralik konsantrelerde yapılmıştır. Bu bölgenin seçilmesinin nedenleri (1) cevherleşmelerin düşük sıcaklıkta(epi-mezotermal) oluşması, (2) cevherlerdeki bantlı yapının parajenezdeki minerallerin oluşum sırasını açıkça ortaya koyması,(3) cevher dokularının iki veya daha fazla sülfidli mineralin birlikte oluştuğunu göstermesi, (4) oluşum sonrası bir rekristalizasyon veya metamorfizma gözlenmemesi (5) Şebinkarahisar bölgesinin aynı zamanda sülfatlı cevherleşmelerin de yoğun olarak görüldüğü bir bölge olması şeklinde belirtilebilir. Bölgedeki hipojen sülfatlı mineraller[alünit{ $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ }] belirgin olarak  $^{34}S$  bakımından (+ 8,9‰ ile + 12,8 ‰ arası) hipojen sülfidlere (- 1,3 ‰ ile - 5,3 ‰ arası) göre zenginleşmiştir. Hipojen sülfidler içindeki  $^{34}S$  pirit-sfalerit-galen sırasını izleyerek tüketilmektedir. Sülfid mineralleri için hesaplanan ayırılma faktörü ( $\alpha$ ) değeri 1,0016 ile 1,0040 arasında değişmektedir. İzotop verileri hipojen sülfatlar içindeki kükürdün mağmatik hidrotermal ortamdan türediğini gösterir.  $\delta^{34}S_{SO_4}$  değerleri deniz suyu sülfatları için belirlenen değerlere göre oldukça küçük olduğundan bunların deniz suyu kökenli olmadığı söylenebilir.

Pirit-sfalerit, pirit-galen ve sfalerit-galen mineral çiftleri için hesaplanan ayırılma faktörleri ve buna bağlı izotopik sıcaklıklar  $150^\circ - 319^\circ C$  arasında bulunmuştur. Bu değerler sıvı kapanım çalışmalarlarıyla belirlenen oluşum sıcaklıkları ( $140^\circ - 270^\circ C$ ) ile genel bir uyum göstermektedir.

*Sulfur isotope analyses were performed on monomineralic concentrates of sulfide and sulfate minerals. This region was chosen because (1) mineralizations were formed at low temperature(epi-mesothermal), (2) the banded character of the ores provide the basis for a precise paragenetic sequence, (3) textural evidence indicates that two or more sulfide minerals were deposited together, (4) the ores have not been recrystallized and metamorphosed,(5)Coexisting hypogene sulfate mineralizations were also formed in the region. In Şebinkarahisar district the hypogene sulfates[Alunite { $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ }]*

*(+ 8,9 ‰ to + 12,8 ‰) are enriched in  $^{34}S$  relative to hypogene sulfides (- 1,3 ‰ to - 5,3 ‰). Coexisting hypogene sulfides are increasingly depleted in  $^{34}S$  in the order pyrite-sphalerite-galena. The isotopic data suggest that sulfur in hypogene sulfates were derived from magmatic hydrothermal environment and  $\delta^{34}S$  values of sulfates are smaller than  $\delta^{34}S$  in sea water and therefore they can not be derived from sea water. Pyrite-galena, pyrite-sphalerite and sphalerite-galena fractionation pairs( $\alpha$ )range from 1,0016 to 1,0040 indicating the temperature of 150 to 319 °C which generally agree with fluid inclusion data(140 to 270 °C).*

ANAHTAR KELİMELER / KEY WORDS

İzotop; Ayırılma faktörü .  
Isotope, Fractionation factor

## 1- GİRİŞ

Kükürt atom numarası 16 ve atom ağırlıkları 32 ile 36 arasında değişen dört kararlı izotopu olan bir elementtir. İzotopların oransal bollukları  $^{32}\text{S} = \% 95,02$ ;  $^{33}\text{S} = \% 0,75$ ;  $^{34}\text{S} = \% 4,21$  ve  $^{36}\text{S} = \% 0,2$  olarak verilmektedir ( Stanton, 1972 ; Ohmoto ve Rye, 1979; Guilbert ve Park, 1985). İzotop çalışmalarında  $^{34}\text{S} / ^{32}\text{S}$  oranı hesaplanmakta ve ölçümlerde Canon Diablo Troilit Meteoriti standart olarak kullanılmaktadır. Analiz sonuçları  $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$  (permil) olarak verilmektedir. Negatif veya pozitif değerler  $^{34}\text{S}$  'ün zenginleştiğini veya tüketildiğini gösterir. Jeolojik açıdan  $\text{SO}_2$  ,  $\text{SO}_4^-$  ,  $\text{SO}_3^-$  ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  ,  $\text{H}_2\text{S}$  ,  $\text{S}_2$  ,  $\text{S}_6$  iyon ve bileşikleri ile sülfidli ve sülfatlı mineraller önemlidir. İzotopik açıdan sülfidli mineraller  $^{32}\text{S}$  bakımından sülfatlı mineraller ise  $^{34}\text{S}$  bakımından zengindir. Diğer taraftan bazı önemli jeolojik ortamlarda  $\delta^{34}\text{S}$  oranı, magmatik kayalarda 0 ‰o deniz suyu sülfatında + 20 ‰o ve evaporitik sülfatlarda + 5 ile + 25 ‰o değerindedir(Hoefs, 1987).Kükürt izotopları çözeltilerin yapısında bulunan kükürdün mineraller arası ayrılma özelliklerinden yararlanılarak jeotermometre olarak kullanılmaktadır. İzotopik ayrılma faktörü ( $\alpha$ ) sıcaklığa bağlıdır ve sıcaklık arttıkça küçülür. Ağır izotoplar(  $^{34}\text{S}$  ) yüksek  $f\text{O}_2$  koşullarında molekül içinde zenginleşir. Yüksek sıcaklıklarda daha tekdüze ve birbirine yakın  $\delta^{34}\text{S}$  değerleri elde edilirken, düşük sıcaklıklarda birbirinden farklı ve düzensiz dağılımlar izlenmektedir( Sakai, 1968; Stanton, 1972; Ohmoto, 1972; Rye ve Ohmoto, 1974). Mineraller arası izotopik dengenin tam olarak kurulması halinde  $^{34}\text{S}$  değeri Pirit-Kalkopirit-Sfalerit-galen sırasını izleyerek azalır.

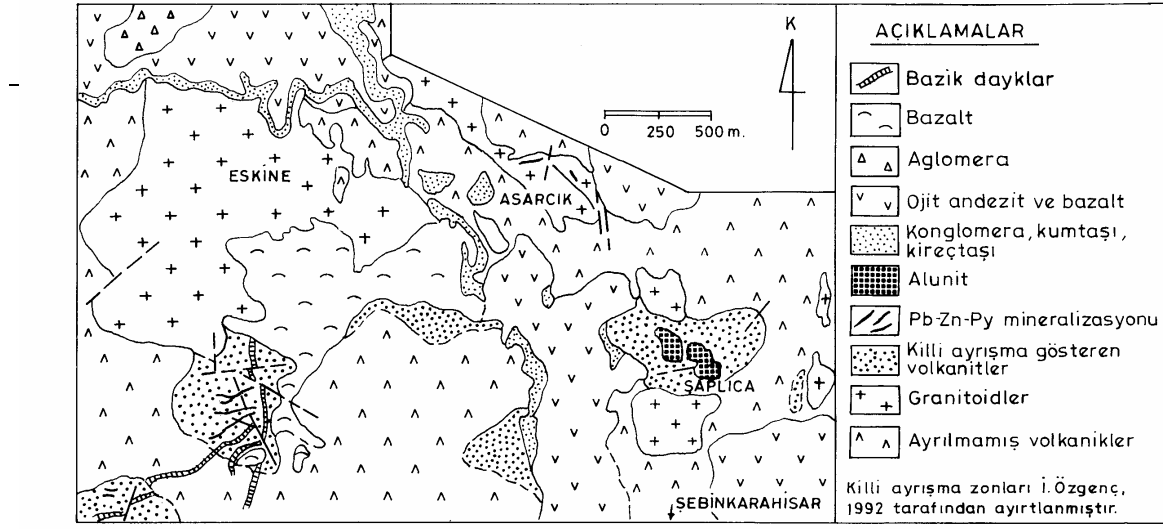
Bu çalışmanın amacı, Şebinkarahisar bölgesinde yer alan İner Yaylası Pb-Zn yatağında kükürt izotop jeotermometresinden yararlanarak oluşum sıcaklıklarına bir yaklaşım yapmak ve farklı jeolojik yöntemlerle önceden belirlenen oluşum sıcaklıklarıyla karşılaştırmaktır. Bu bölgenin seçilmesinin temel nedenleri şunlardır.

- Bölgedeki cevherleşmeler epi-mezotermal koşullarda(düşük sıcaklık) oluşmuştur.
- Cevherlerin bantlı yapısı, parajenezdeki oluşum sırasını açıkça ortaya koymaktadır.
- İki veya daha fazla sülfidli cevher birarada oluşmaktadır.
  - Cevherleşme sonrası bir rekristalizasyon veya metamorfizma gözlenmemiştir.
- Şebinkarahisar bölgesi aynı zamanda sülfatlı minerallerinin de yoğun olarak görüldüğü bir bölgedir.

## 2- JEOLJİK VE JEOTEKTONİK KONUM

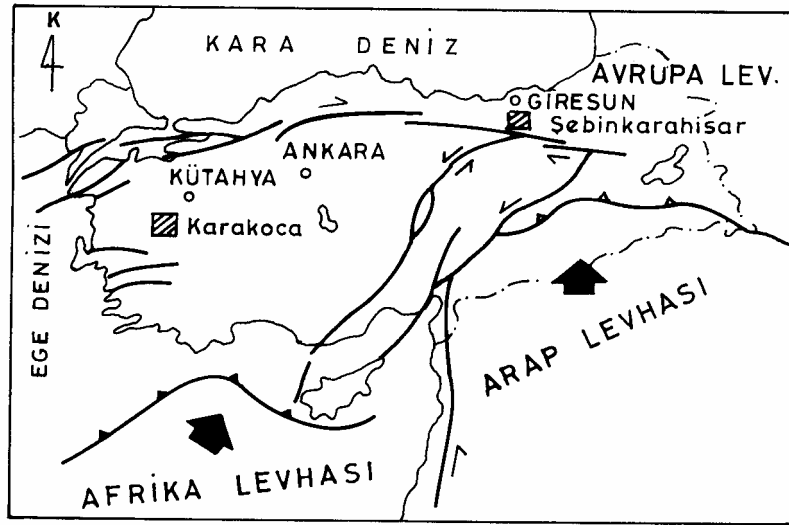
### 2.1- Şebinkarahisar bölgesi

Şebinkarahisar bölgesi doğu Pontid yapısal birliği(Ketin, 1966) içinde kuzey Anadolu fayının kuzeyinde yer alır (Şekil.1). Bölgede, kumtaşı ve kireçtaşı arakatmanları içeren ayrılmamış volkanitler ve granitoidler (Ayan, 1991) ile Eosen yaşlı ojit-andezit ve bazalt bileşimli lavlar (Tokel, 1977) yüzlek verirler. Bu birimler üzerine gelen volkanitler Miyosen yaşlı olup başlıca andezit ve bazalt bileşimli lav ve piroklastiklerden oluşur ( Terzioğlu, 1985; Güner, 1991). Üst Kretase yaşlı volkanitlerde ve granitoidlerde görülen cevherleşmeler ve hidrotermal



Şekil-2. Şebinkarahisar bölgesi genel jeoloji haritası(Ayan, 1991)

ayrışmalar, bunları üstleyen Eosen ve Miyosen volkanitlerinde görülmektedir(Şekil.2). Ayrılmamış volkanitler başlıca andezit, trakit, dasit ve riyolitik lav ve piroklastiklerden oluşur ve bunlar bölgedeki önemli cevherleşmelerden olan İnler yaylası cevherleşmesine ev sahipliği yapar. Granitoidler esas olarak granit, kuvars-siyenit ve monzonit türü kayalarla temsil edilir. Bunlar VAG, syn-COLG ve WPG gibi her üç karakterin de özelliklerini gösterirler. Granitoidler için 58-75 Ma.(Üst Kretase-Paleosen) yaşları belirlenmiştir(Oyman ve diğ., 1995).

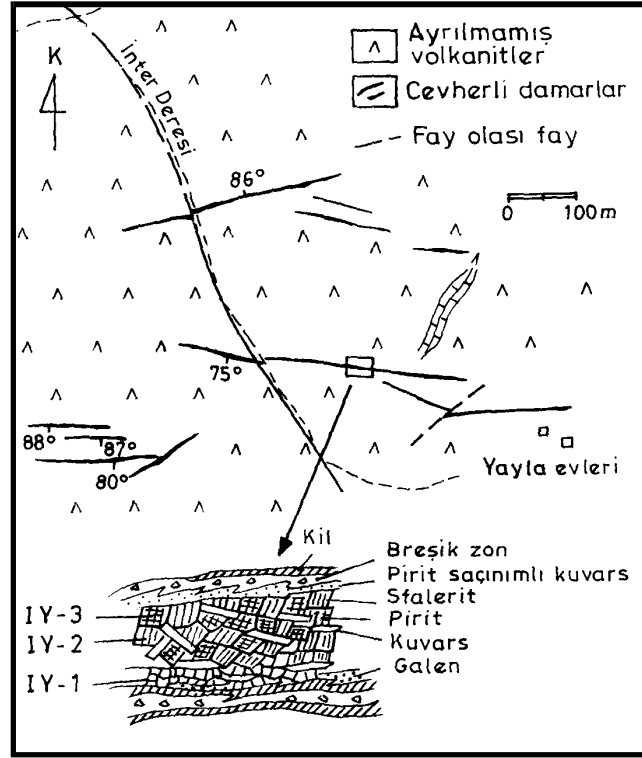


Şekil-1. Yer buldurular haritası

### 2.1.1- İnler Yaylası Pb-Zn yatağı

Yatak, Şebinkarahisar bölgesinde bulunan ekonomik öneme sahip cevherleşmelerden biridir. Yayla evlerinin batısında dört önemli damar vardır(Şekil. 3). Damarlar D-B doğrultulu olup

55°-90° güneye eğimlidirler(Ayan, 1991). Esas olarak Pb-Zn ve Cu sülfidlerini içeren damarların yan kayasını yoğun alterasyona uğramış ayrılmamış volkanitler oluşturur. Yatağın genel parajenezi *pirit-kuvars-kalkopirit-sfalerit-galen* olarak belirlenmiştir.Ayan(1991) kuvars minerallerinde yaptığı sıvı kapanım çalışmalarında 140°-270° C aralığında değişen (epi-mezotermal) bir oluşum sıcaklığı saptamıştır.



Şekil.3- İner Yaylası yatağı jeoloji haritası(Ayan, 1991) ve analizi yapılan örneklerin damar dolgusu içindeki konumu.

### 2.1.2- Şaplıca Alünit Yatağı

Şebinkarahisar'ın 20 km kuzeyinde bulunan yatak, ayrılmamış volkanitlerin alt seviyesini oluşturan riyolit-riyodasit bileşimli lav ve piroklastiklerin içinde oluşur(Şekil.2). Alünit oluşumu, magmatik hidrotermal ortamdan üretilmiş  $H_2SO_4$  bakımından zengin çözeltilerin yan kayaçlar üzerindeki yoğun kimyasal çözündürme(leaching) etkisiyle gelişen ilerlemiş killi ayrışma zonunun merkezinde gelişmiştir(Özgenç, 1993).

## 3- SÜLFİDLİ VE SÜLFATLI MİNERALLERDE KÜKÜRT İZOTOP ÇALIŞMALARI

### 1. İzotop çalışmaları, Şebinkarahisar bölgesinde hem sülfidli(İner Yaylası Pb-Zn yatağı) hem de

Sülfatlı (Şaplıca alünit yatağı) minerallerde yapılmıştır.

### 3.1- Örnek seçimi

Şebinkarahisar bölgesinde İner Yaylası yatağında örnekler ana damar 'ın ( A ) 1850 m. kotunda cevherleşmenin en yoğun olduğu düzeyden alınmıştır. Damar dolgusu bakışsız

bantlı yapı gösterir(Şekil. 3 ). Damarın alt ve üst dokanakları breşik ve eziktir. Yan kayacı oluşturan dasit ve riyolitlerde silisleşme, kaolenleşme, kloritleşme ve epidotlaşma gibi yoğun hidrotermal alterasyonlar izlenmiştir. Damar dolgusu pirit saçınımları içeren kuvars bantı ile başlar. Bunu birbirine kenetlenmiş iri sfalerit ve pirit kristallerinin oluşturduğu bant izler. Saçınım şeklinde galen içeren ince kuvars düzeyleri arasında küçük kristalli galen minerallerinin olduğu bant, saçınmış galen mineralleri içeren ince kuvars bantı ile tamamlanır. Analizler için aynı damar dolgusu içindeki sınır ilişkisi olan pirit-sfalerit-galen mineralleri seçilmiştir. Şaplıca alünit yatağında ise örnekler, işletme galerilerinden parça örnek şeklinde alınmıştır.

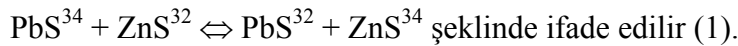
### 3.2-Analiz yöntemi

Şebinkarahisar bölgesine ait sülfid ve sülfat minerallerine ait izotop analizleri Nottingham( İngiltere) İzotop Jeolojisi Laboratuvarında yapılmıştır. Sülfatlar doğrudan yakma, sülfidler ise bakır oksitle yakma yöntemi ile SO<sub>2</sub> gazına çevrilmiş( Sakai ve Yamomoto, 1966) ve kütle spektrometresinde standart örneklerle birlikte( Canon Diablo Troilit Meteoriti) analiz edilmiştir. Ölçüm hassasiyeti ± %0,02 dir.

## 4- SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Şebinkarahisar bölgesinde analizi yapılan sülfid ve sülfat minerallerine ait izotop analizlerinin sonuçları Tablo. 1' de verilmiştir. Şaplıca alünitleri δ<sup>34</sup>S değerleri bakımından ( + 8,9 ‰ ; + 10,7 ‰ ; + 12,8 ‰ ) bölgedeki sülfidlere ( - 1.3 ‰ ; - 2.9 ‰ ; -5.3 ‰ ) göre zenginleşmiştir. Bu değerler, deniz suyundaki SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> için belirlenen standart değere ( δ<sup>34</sup>S = + 20 ‰ , Claypool ve diğr., 1980 ) göre küçük olduğundan, bunların deniz suyundan türemediği söylenebilir.

Diğer taraftan birlikte oluşmuş sülfid mineralleri arasındaki izotop dağılımı kimyasal bir reaksiyona benzer şekilde ifade edilebilir. Örneğin, galen-sfalerit mineral çifti için reaksiyon;



Bu reaksiyon çift yönlü bir reaksiyondur ve buradan izotopik denge sabiti,

$$K_{\text{sfl-gl}} = \frac{(\text{}^{34}\text{S} / \text{}^{32}\text{S})_{\text{sfl}}}{(\text{}^{34}\text{S} / \text{}^{32}\text{S})_{\text{gl}}} \text{ formülü ile ifade edilir(2).}$$

(K) değeri, sülfid mineralleri arasında sıcaklığa bağlı olarak gelişen ve kükürt izotopları değişim dengesini belirten **izotopik ayırılma faktörü ( α )** değerine eşittir. ( α ) aşağıda verilen formül yardımıyla hesaplanır( Sakai, 1968 ; Ohmoto, 1972 ; Rye ve Ohmoto, 1974 ).

$$\alpha = \frac{1 + \delta^{34}\text{S} \text{ ‰ sfl} / 10^3}{1 + \delta^{34}\text{S} \text{ ‰ gl} / 10^3} \text{ (3) şeklinde verilebilir.}$$

Diğer taraftan birlikte oluşan mineral çiftleri arasında sıcaklığa bağlı ayrımlanma kuramı çerçevesinde gelişen ve kükürt izotopları değişimi sonunda ortaya çıkan farklar da (  $\Delta$  ) sembolü ile gösterilir ve aşağıdaki formül ile ifade edilir( Hulston, 1962; Rye ve Ohmoto, 1974; Field ve Gustafson, 1976).

$$\Delta_{\text{sfl-gl}} = {}^{34}\text{S}_{\text{sfl}} - {}^{34}\text{S}_{\text{gl}} \quad \text{veya} \quad \Delta = 1000 \times \ln \alpha \quad (4)$$

Tablo.1- Şebinkarahisar bölgesindeki sülfid ve sülfat minerallerine ait kükürt izotop analizleri

Örnek no *	Mineral	$\delta^{34}\text{S}$ ‰
<i>Şebinkarahisar</i>		
İY-1	Galen	- 5,3
İY-2	Pirit	- 1,3
İY-3	Sfalerit	- 2,9
GD 1/5	Alünit	+ 10,7
GD 2/1	Alünit	+ 8,9
GD 2/2	Alünit	+ 12,8

Diğer taraftan her iki bölgeye ait sülfid mineral çiftleri için hesaplanan (  $\alpha$  ), (  $\Delta$  ) ve (  $T^{\circ}\text{C}$  ) değerleri Tablo.2 ' de verilmiştir. Tablo.1' den izleneceği gibi, Şebinkarahisar bölgesindeki İner Yaylası Pb-Zn yatağından elde edilen  $\delta^{34}\text{S}$  değerleri - 1,3 ile - 5,3 arasında değişmektedir. Yatakta saptanan genel parajenez *pirit-sfalerit-galen* sırasıyla gelişmektedir(Ayan,1991). İzotopik sonuçlar bu oluşum sırasını desteklemektedir. Birlikte oluşan mineraller arasında izotopik dengenin kurulmuş olması halinde  $\delta^{34}\text{S}$  pirit-sfalerit-galen sırasıyla azalmaktadır(Stanton, 1972 ).  $\delta^{34}\text{S} = (- 0 ) - (- 10 )$  aralığında bulunması, magmatik hidrotermal çözeltilerden hafif kükürdün (  ${}^{32}\text{S}$  ) yüksek Eh - pH koşullarında tercihli olarak çözüldüğü ve sülfid minerallerinde hafif kükürdün kullanılmış olduğu şeklinde yorumlanabilir( Stanton, 1972; Rye ve diğer., 1992; Gökçe, 1993)

Tablo.2 – Şebinkarahisar ve Karakoca Pb-Zn yataklarında sülfid mineral çiftleri için hesaplanan izotopik ayırılma faktörleri (  $\alpha$  ), izotopik farklar (  $\Delta$  ) ve sıcaklıklar ( T°C )

Örnek no	Mineral çifti	$\alpha$	$\Delta^{34}\text{S}$	T°C*
<b>2. Şebinkarahisar</b>				
İY-2 / İY-3	Py – Sfl	1,0016	1,603	319
İY-3 / İY-1	Sfl – Gl	1,0024	2,397	230
İY-2 / İY-1	Py – Gl	1,0040	4,010	150

- T°C değerleri Hulston(1962) ve Ohmoto ve Rye ‘a (1979) göre hesaplanmıştır.

Diğer taraftan sıcaklık, izotopik ayırılma faktörünü etkileyen önemli bir parametredir. Sıcaklık, çözeltiler içindeki H<sub>2</sub>S oranına göre minerallerin izotopik bileşimi ile mineraller arasında kükürdün paylaşımını ve dolayısıyla (  $\Delta$  ) değerini kontrol eder. Böylece yüksek sıcaklıkta daha tekdüze, düşük sıcaklıklarda ise birbirinden farklı  $\delta^{34}\text{S}$  değerleri elde edilir. Sıcaklığa bağlı ayırılma kuramı çerçevesinde İnler Yaylası yatağında uygun mineral çiftleri için hesaplanan (  $\alpha$  ), (  $\Delta$  ) ve T°C değerleri Tablo.2 ‘ de verilmiştir. İnler Yaylası yatağı için hesaplanan sıcaklık 150° – 319 °C aralığındadır. Ayan(1991) tarafından kuvars minerallerinde yapılan sıvı kapanım ölçümlerinde 140° –270°C (epi-mezotermal) aralığında değişen bir oluşum sıcaklığı elde edilmiştir. Hesaplanan izotopik sıcaklıklar bu değerlerle genel bir uyum içindedir.

## TEŞEKKÜR

Yazar, kükürt izotop analizlerinin yapılmasına olanak sağlayan Nottingham(İngiltere) İzotop Jeolojisi Laboratuvarı sorumlusu Dr. Baruch Spiro’ ya teşekkür eder.

## KAYNAKLAR

- Ayan, Z. (1991): “ Şebinkarahisar(Giresun) kuzeybatısındaki Pb-Zn-Cu cevherleşmelerinin mineralojik-jeokimyasal incelemesi ve kökensel yorumu”. DEÜ. Müh. Fak. Jeoloji Müh. Bölümü, Doktora tezi(yayınlanmamış), İzmir.
- Bingöl, E. (1977 ): “ Muratdağı jeolojisi ve ana kayaç birimlerinin petrolojisi”. TJK Büllt. C.20, S.2, 13-66, Ankara.
- Bingöl, E.; Delaloye, M.; Ataman, G. ( 1982): “ Granitic intrusion in western Anatolia: A contribution to the geodynamic study on this area”. Eclog. Geol. Helv, 75, 437-446.
- Claypool, G.E.; Holzer, W.T.; Kaplan, I.R.; Sakai, H.; Zock, I. ( 1980 ): “ The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation”. Chem. Geol. 28,199-26.
- Field, C.W.; Gustafson, L.B. ( 1976 ): “ Sulfur isotopes in the porphyry copper deposit at El Salvador, Chile.” Econ. Geol., v. 71, p. 1533-1548.

- Gökçe, A. (1993 ): “ Hidrotermal maden yataklarının köken ve oluşum koşullarının araştırılmasında kararlı izotoplar jeokimyası incelemeleri ve Türkiye’den örnekler.” Jeoloji Mühendisliği, s. 42, 89-101, Ankara.
- Guilbert, M.J.; Park, F.C. (1985): “The geology of ore deposits.” W.H Freeman and Comp. 983p
- Hoefs, J. (1987): “ Stable isotope geochemistry(third ed. ), Springer Verlag, 241 p.
- Hulston, J.R. ( 1962): “ New Zealand sulfur standarts in relation to meteoritic sulfur, in. Biogeochemistry of sülfür isotopes”, Jensen, M, edit. Natl. Sci. Foundation symposium. Yale Univ. p. 36-41.
- Oyman, T.; Delaloye, M.; Pişkin, Ö.; Çalapkulu, F. (1995): “ Petrochemical and K-Ar radiometric investigations of granitoids from Şebinkarahisar area (Giresun-Turkey ).” IESCA Proceedings, v. II, İzmir.
- Özgenç, İ. ( 1993 ): “ Şaplıca(Şebinkarahisar-Giresun) Alünit yatağının jeolojisi ve alünit oluşumuna kükürt izotop verileri ile bir yaklaşım.” Türkiye Jeoloji Bült. c. 36, s. 25-36, Ankara.
- Ohmoto, H. (1972):” Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits.” Econ. Geol., v. 67, p.551-578.
- Ohmoto, H.; Rye, R.O. (1979): “ Isotopes of sulfur and carbon,” in Barnes, H.L.; ed, Geochemistry of hydrothermal ore deposits. New York, Wiley-Intersci., p. 509-567.
- Rye, R.O.; Ohmoto, H. ( 1974 ): “ Sulfur and carbon isotopes and ore genesis; a review.” Econ. Geol., v. 69, p. 826-842.
- Sakai, H. ( 1968 ): “ Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal process.” Geochem. Journal, v.2, p. 29-49, Japan.
- Sakai, H.; Yamamoto, M. ( 1966): “ Fractionation of sulfur isotopes in the preparation of sulfur dioxide; an improved technique for preccision analyses of stable sulfur isotopes.” Geochem. Journal, v. 1, p. 35-42, Japan.
- Stanton, R.L.(1972): “ Ore petrology.” Mc. Graw-Hill Book. Comp, 313 p.





