

BULANCAK'TAKİ SÜLFİT DAMARLARINDA KEŞFEDİLEN BETEKTİNİT MİNERALİ HAKKINDA

Ömer T. AKINCI

Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü, Ankara

İnceleme alanı, Bulancak'ın takriben 10 km kadar güneyinde Küçükdere köyü ve Darıköy ile Çamkoza ve Büyükgüre dereleri arasında yer alır. Sülfid damarları Doğu Karadeniz volkaniklerinin alt bazik ve dasitik serilerine ait kayaçlarda bulunmaktadır.

Damarların çevre kayaçlarının petrografik incelemesi ve kimyasal analizleri, hidrotermal ayrışmalarına rağmen, bunların esas itibarıyla kalk-alkalin karakterde olduklarını göstermiştir. Volkanizmanın Üst (muhtemelen Alt) Kretaseden Miyosene kadar devam ettiği 25 milyon yaşındaki İntruzif kayaçların varlığı ile saptanmıştır (Çoğulu, 1970).

Bulancak'taki Cu-Pb-Zn sülfid damarları Doğu Karadeniz cevher bölgesinde yer alan değişik tipteki oluşukların en iyi temsilcilerinden biridir. 2500 den fazla sıvı kapantılarının (flüid inclusions) incelenmesi, cevher yapıcı eriyiklerin orta tuzlulukta olduğunu ve tuzluluk derecesinin % 13.2 NaCl ün karşılığında tatlı suya (wt % NaCl) kadar değiştiği eriyiklerin yoğunluklarının damar oluşumu başlangıcında 0.74 gr/cm³ ten, sülfid minerallerinin oluşumunun tamamlandığı son safhada 0.98 gr/cm³ e yükselmesiyle saptanmıştır. Kapanımların homojenleşme (gaz kabarcıklarının eriyik içinde kaybolması) sıcaklıkları yaklaşık olarak 340°C den 80 °C ye kadar inmiştir (Akıncı, 1974).

BETEKTİNİTİN OPTİK ÖZELLİKLERİ

Yazarın bildiği kadarıyla bu mineral daha önce ne Bulancak'ta, ne de Türkiye'nin her hangi bir yerinde bulunmuştur. İncelenen alanda da yalnız bir damarda damarın ana bileşeni olarak görülmüş, birkaç damarda da az miktarda tespit edilmiştir.

Parlak kesitlerde betektinitin pembemsi hissini veren gri ile krem rengi arasında bir görüntüsü vardır. Bornitle kıyaslandığında krem rengi görülür. Bornit ve dijenit (Cu₉S₅) ile beraber bulunduğu zaman parlak, dijenitin ayrıntı şeritleri (exsolution lamellae) arasında görüldüğü zaman mat renklidir. Yansıma çok renkliliği (reflection pleochroism) zayıf olup, tanelerin yönelimine göre değişir. Polarizasyon renkleri donuk kırmızı veya mavi ise de, nikellerin çaprazlığı hafifçe bozulduğunda portakal, mavi, sarı-yeşil veya mor renklerde görülebilir.

Dilinimi, ancak üç istikamette yönelen dijenit ayrıntı şeritleri kapsadığı zaman belirlenmektedir.

İncelenen numunelerde galen, bornit, dijenit, tetrahedrit, pirit, kuvars, dolomit ve serüsit ile beraber görülmüştür. Bornit ekseriyetle betektinit hudutlarını şerit şeklinde çevrelediği gibi, betektinit içindeki kırıklar veya altıgen kesitli kuvars kristalleri etrafında çemberler yapar; ayrıca dijenitle beraber damarcıklar şeklinde betektinit kateder. Yine betektinit içinde mirmekitik galen-bornit ve nadir olarak da galen-dijenit iç büyümeleri (intergrowths) görülmüştür (Akıncı, 1974 levha 5, 6, 10b,c,d).

Schüller ve Wohlman (1955) ile Matsukama (1971) tarafından tasvir edilenlere aynen benzeyen bu mirmekitik dokunun, betektinitin çözülmesine veya bozulmasına işaret ettiği düşünülmektedir.

Betektinit galeni kuvars-galen hudutları veya dilinim düzlemleri boyunca ornatır (replace), kendisi de dijenit tarafından kırıklar veya kuvars kapanımları boyunca ornatılır. Tane hudutları düzensiz, yamalar şeklinde bazı galen oluşuklarının betektinit içindeki dijenit ayrınıt şeritçiklerini kestiği de müşahede edilmiştir. Yer yer betektinit kuvarı da ornatır ve muhtemelen daha önceden mevcut galenden meydana gelmiş serüsit ile de iç içe girmiş vaziyette görülebilir.

Parlatma sertliği, tenantit ve bornite dokanak halinde olduğu yerlerde denenmiş ve bornitten daha sert olduğu bulunmuştur. VMH'in (Vickers microhardness) 100 gramlık yük altında 148.9 ile 182 kg/mm² arasında değiştiği bulunmuşsa da, ölçümlerin ekseriyeti 150 kg/mm² vermiştir. Tso-nev ve diğerleri (1970), betektinitin VMH'ini 5 gramlık yük altında Hohneman tipi mikrosertlik ölçeri ile 210-230 kg/mm² olarak saptamıştır.

Bulancak betektinitinin optik özellikleri Mansfeld ve Dzhezkazgan'da bulunanlara benzerse de, anizotropisinin şiddeti değişebilir. Adı geçen yerlerde bulunan betektinitin prizmatik ve iğnesel kristalli görünüşünün aksine, Bulancak'ta bulunanlar hafif Ondüleli ve yuvarlanmış hudutlara sahiptir. Hâkim mineral topluluğu Mt. Lyell zuhurları ile (Markham & Otteman, 1969) hemen hemen aynı özelliklere sahiptir. İlk keşfedildiği zamanlarda bu mineral kalkosin ve vitiçinit (witichinite) mineraleri ile karıştırılmış olup, enargit ile benzer renk ve reflektivite özelliklerine sahiptir.

X IŞINLARI YANSIMA ÖRNEĞİ

Ucuna iğne takılmış basit el delgisi (hand drill), X ışınları fotoğrafını hazırlamak için lüzumlu mineral tozunu elde ederken diğer kirlenici mineral tozlarından kaçınmak için kullanılmıştır. Bu yolla X ışını fotoğrafı için parlak kesitten saf betektinit tozu mikroskoptan aynı zamanda gözetlemek suretiyle elde edilmiştir.

Klug ve Alexander (1962) tarafından açıklandığı şekilde Straumanis film tekniği yöntemi kullanılarak (14.6cm çaplı) Debye-Scherrer kamerası ve filtrelenmiş KORadyasyonu X ışınları fotoğrafını elde etmek için kullanılmıştır. Diğer yayımlanmış verilerle birlikte Bulancak betektinitinin yansıma örneği Tablo 1 de verilmiştir.

HKL değerlerinin ve birim hücre parametrelerinin bulunması için DPOW (Hall, 1971) adlı programla elde edilen d aralıklarının değerleri GENSTRUK ve COHEN (Marples & Shaw, 1966) adlı diğer iki programa sırasıyla verilmiştir.

Tablo - 1

Betektinitlerin X ışınları yansıma örneği

hkl	Bulancak		Dzhezkazgan ¹		Radka ²		Mansfeld ³	
	I/I ₀	d (Å°)	I	d (Å°)	I	d (Å°)	I	d (Å°)
—	—	—	—	—	2	12.3	—	—
—	—	—	—	—	1	11.3	—	—
200	20	7.37	—	—	—	—	—	—
040	50	5.65	—	—	1	5.72	—	—
310	50	4.77	3	4.77	3	4.80	4	4.77
150	20	4.32	1	4.31	2	4.36	1	4.30
330	—	—	—	—	1	4.13	—	—
060,011	—	—	—	—	1	3.82	—	—
400	—	—	—	—	1	3.67	—	—
121	20	3.56	—	—	—	—	—	—
420	20	3.49	—	—	2	3.50	—	—
350	30	3.33	—	—	2	3.34	—	—
—	—	—	—	—	—	—	1	3.27

Tablo - 1 (devam)

170,141,231	—	—	—	—	2	3.13	—	—
301,440	80	3.09	7	3.08	8	3.06	8	3.08
051,321	100	2.94	8	2.94	9	2.93	9	2.93
080	—	—	—	—	1	2.83	—	—
530,251,370	30	2.74	—	—	3	2.72	—	—
341,161,280	50	2.68	4	2.67	3	2.68	4	2.67
071,431,190	50	2.52	—	—	2	2.52	—	—
550,071	50	2.48	5	2.48	3	2.47	5	2.46
620	50	2.40	1	2.40	2	2.39	2	2.39
271	70	2.35	6	2.36	5	2.36	6	2.35
451,521	30	2.30	3	2.31	2	2.30	4	2.29
640,390,480	30	2.26	3	2.26	2	2.25	4	2.25
—	—	—	—	—	—	—	1	2.15
091	20	2.11	—	—	1	2.11	—	—
660,471,611	15	2.06	—	—	2	2.06	—	—
730,291	10	2.02	4	2.02	2	2.02	6	2.01
631	10	1.995	—	—	—	—	—	—
561	—	—	—	—	1	1.987	—	—
—	—	—	6	1.952	—	—	7	1.946
4.10.0,002	60	1.934	—	—	6	1.938	—	—
0.12.0,022	10	1.899	—	—	—	—	—	—
651	15	1.888	4	1.894	2	1.892	4	1.894
721,800,042,491	90	1.830	10	1.832	10	1.834	10	1.832
152,770	40	1.762	6	1.766	5	1.769	7	1.766
5.11.0,262	5	1.680	1	1.684	2	1.682	1	1.682
860,172	—	—	4	1.653	3	1.649	—	—
—	—	—	—	—	—	—	4	1.643
—	—	—	—	—	2	1.596	—	—
5.13.0	20	1.506	1	1.510	—	—	1	1.514
—	—	—	1	1.462	1	1.462	3	1.461
—	—	—	—	—	1	1.428	—	—
2.16.0	10	1.399	1	1.409	1	1.405	3	1.406
752,6.14.0	20	1.355	2	1.363	1	1.360	3	1.359
682,6.13.1	20	1.338	2	1.340	1	1.337	3	1.340
10.8.0	20	1.305	4	1.312	2	1.307	5	1.307
103,9.11.0	10	1.283	1	1.287	1	1.285	1	1.287
213,0.18.0	20	1.265	2	1.275	2	1.268	4	1.268
862	15	1.256	1	1.250	—	—	1	1.260
053,792	10	1.239	—	—	1	1.242	4	1.241
882,10.9.1	20	1.206	2	1.212	1	1.214	4	1.208
—	—	—	2	1.192	—	—	4	1.191
10.02	5	1.168	—	—	—	—	—	—
11.11.0	30	1.122	1	1.126	2	1.122	7	1.125
12.71	20	1.099	7	1.103	2	1.101	8	1.103
0.11.3	50	1.093	—	—	—	—	—	—
583	10	1.089	—	—	—	—	—	—
—	—	—	1	1.074	—	—	4	1.074
11.13.0	10	1.0604	1	1.065	—	—	1	1.065
—	10	—	1	1.057	—	—	4	1.056
693	10	1.038	5	1.034	—	—	5	1.034
9.13.2	10	1.0145	5	1.018	—	—	5	1.018
14.80	20	0.984	1	1.005	—	—	—	—
15.30	20	0.970	—	—	—	—	—	—

1 Mukanov ve diğerleri, 1961.

2 Tsonev ve diğerleri, 1970.

3 Tsonev ve diğerleri, 1970.

Birim hücre parametreleri Dornberger-Schiff ve Höhne (1959) tarafından Mansfeld betektinitini için aşağıda verilen değerlere uymaktadır:

<i>Bulancağ</i>	<i>Mansfeld, Almanya</i>
$a_0 = 14.693 \pm 0.006$	14.67 (Å°)
$b_0 = 22.720 \pm 0.003$	22.80
$c_0 = 3.861 \pm 0.005$	3.86

Bu parametrelerden hesaplanan birim hücre hacmi 1288.9 Å^3 olup, $Z=4^1$ için betektinitin yoğunluğu (g) 5.68 olarak bulunmuştur. Bu değer her ne kadar Mukanov ve diğerleri (1961) tarafından 6.13 olarak ölçülmüş değerden küçük görünüyorsa da, Dornberger-Schiff ve Höhne 'nin (1959) bunu 5.73 olarak hesaplandığı göz önüne alındığında, bu değere çok yakın olduğu görülür.

ELEKTRON MİKROPROB ANALİZLERİ

Araştırmalar esnasında X ışını yönelim açısı² (take-off angle) 75° olan Cambridge Scientific Instruments yapısı Geoscan-Mk II model aleti ve elektronları hızlandırmada 20 kW'lık bir akım kullanılmıştır. Analizi yapılan elemente ve harekete geçirilen yörünge elektronlarına bağlı olarak numune akımı 0.02 MA ile 0.12 MA arasında değiştirilmiştir. Standartlar ve analizi yapılan numuneler, film kalınlığı kontrol edilerek aynı zamanda ve aynı şartlar altında buharlaştırılmış karbon ile kaplanmıştır.

Prob devresine takılı ve TIM-3 ile programlanmış olan Varian 620-100 bilgisayar (computer) yardımıyla ilk algılar (raw counts), 4 mikrosaniyelik sayaçtaki gecikme (dead-time) ve elektronik dalgalanmalar (drift) için düzeltmeleri yapıldıktan sonra, Sweatman ve Long (1969) yöntemi takip edilerek kullanılmış olan K, L ve M yörünge çizgileri için kütle emmesi (mass-absorption), ikincil flüoresans (secondary fluorescence), atom numarası tesiri (atomic number effect) düzeltmeleri için işlem görmüştür.

Ag metali, Cu metali, pirit, galen ve sfalerit, Ag, Fe, Cu, Pb ve S standartları olarak kullanılmıştır.

Yazara Sayın Ethem Acar tarafından verilen Tirebolu, Harköy madenine ait bir numunenin de betektinit kapsadığı prob analizi ile saptanmış ve Tablo 2 ye dahil edilmiştir. Daha önce bu madende olağan sülfitlerin dışında yalnız enargitin varlığı bildirildiğinden tayinlerde betektinit ile enargit birbirine karıştırılmış olabilir.

Bulancağ ve Harköy betektinitleri şimdiye kadar Türkiye dışında bilinen altı zuhurla hemen hemen aynı kimyasal bileşime sahiptir (Tablo 2). Bunlardan yalnız La Leona (Arjantin) betektinitini, bileşimi düşük Pb ve biraz yüksek S, Fe ve Cu bileşenleri dolayısıyla diğerlerinden fark eder. Gümüş yalnız Dzhezkazgan zuhurunda tespit edilmiştir.

Betektinit için kabul edilen formül üzerinde tam bir anlaşma sağlanamamıştır. Her ne kadar Schüller ve Wohlman'ın (1955) ilk olarak verdiği $\text{Cu}_{10}(\text{Fe,Pb})\text{Se}$ formülü sonradan Dornberger-Schiff ve Höhne (1959) tarafından $\text{Pb}_3(\text{Cu,Fe})_{21}\text{S}_{15}$ olarak düzeltilmişse de, Mukanov ve diğerleri (1961) (Pb, Ag) $(\text{Cu, Fe})_{11}\text{S}_7$ şeklinde bir formül teklif etmiştir. Anlaşmazlık S ve Cu atomlarının miktarı üzerinde olduğundan Tablo 2 deki formüller 1 Pb atomu esas olarak yeniden düzenlenmiştir.

¹ Birim hücredeki atom sayısı.

² Numune yüzeyi ile spektrometreye yönelen X ışını şaası arasındaki açı. J. Zussman, «Physical Methods in Determinative Mineralogy» (1967), s. 219.

Tablo - 2
Betektinit analizleri

	<i>Bulancak</i>		<i>Harköy</i>	<i>Mansfeld</i>	<i>Mt. Lyell</i>	<i>La Leona</i>	<i>Dzhezkazgan</i>	<i>Bulgaria</i>	<i>Japan</i>
	1a	1b	2	3	4	5	6	7	8
Cu	59.67	59.34	58.64	59.70	59.00	61.40	58.88	59.07	57.20
Pb	18.71	19.34	18.34	17.33	17.30	12.60	17.47	18.01	18.60
Fe	2.42	2.41	2.65	2.69	2.70	3.50	2.81	1.65	2.50
Ag	N.D.	N.D.	0.14	—	—	—	0.79	—	—
S	19.45	20.19	20.93	20.09	20.60	22.80	20.16	20.77	21.70
1a	Cu _{10.40} Fe _{0.48} Pb _{1.0} Ag _{0.0} S _{6.72}			(Present study)					
1b	Cu _{10.00} Fe _{0.46} Pb _{1.0} Ag _{0.0} S _{6.75}			(Present study)					
2	Cu _{10.43} Fe _{0.54} Pb _{1.0} Ag _{0.01} S _{7.38}			(Present study)					
3	Cu _{11.24} Fe _{0.58} Pb _{1.0} Ag _{0.0} S _{7.50}			(A. Schüller, 1960).					
4	Cu _{11.13} Fe _{0.58} Pb _{1.0} Ag _{0.0} S _{7.70}			(N.L. Markham & J. Otteman, 1968).					
5	Cu _{15.89} Fe _{1.03} Pb _{1.0} Ag _{0.0} S _{11.70}			(B.M. Honnorez-Guerstein, 1971).					
6	Cu _{10.99} Fe _{0.60} Pb _{1.0} Ag _{0.09} S _{7.50}			(K.M. Mukanov ve diğerleri, 1961).					
7	Cu _{10.70} Fe _{0.34} Pb _{1.0} Ag _{0.0} S _{7.45}			(D. Tsonev, ve diğerleri 1970).					
8	Cu _{10.04} Fe _{0.49} Pb _{1.0} Ag _{0.0} S _{7.55}			(T. Matsukama, 1971).					

BETEKİTİNİN DURAYLILIĞI

La Leona, Mansfeld ve Dzhezkazgan'da varlığı bilinen betektinitler benzer jeolojik ortamlara aittirler. Bulancak, Radka (Bulgaristan) ve Furotope madeni (Japonya) betektinitleri kalkopiritten bornit ile birlikte ortaç bir safhada meydana gelmiş ve yarı duraylı kristaller halinde korunmuş kalkosinin geliştiği Kuroko tipi volkanik ortamlara aittirler.

200°C nin üzerinde yaptıkları laboratuvar sentezlerinin hiç birinde Craig ve Kullerud (1967, 1968) betektinit elde edememişlerdir. Markham ve Otteman (1968) 505°C de betektinit yapmaya teşebbüs etmişlerse de, yukarıda adı geçen Craig ve Kullerud'un elde ettiği aynı mineraller topluluğunu elde etmişlerdir. Slavskaya ve diğerleri (1963) tabii betektinitin 150°C de oda sıcaklığında duraylı olan dijenit ve galen karışımına dönüştüğünü ortaya koymuşlardır. Dönüşme bir hacim azalması yaratmaktadır. Bu sebeple betektinitin 150°C nin üzerinde duraylı olduğu düşünülmemektedir. Matsukama (1971), betektinitin Kuroko yataklarında son olarak meydana gelmiş mineral olduğunu göz önüne alarak, 100°C civarında oluşabileceğini ileri sürmektedir ki, duraylılığı bornit ve kalkosin arasındaki dar bir alana sıkışmaktadır. Markham ve Otteman (1968) tarafından açıklanan Mt. Lyell yataklarında betektinitin yeniden kristallenmiş galen içinde görülmesi, yükselen sıcaklığın betektinit duraylılık alanına kadar ulaşabildiğini düşündürmektedir. Bunun aksine Mansfeld ve Dzhezkazgan betektinitlerinin galen ve bakır sülfidlerine dönüştüğü görülmektedir. Betektinit, galen ve dijenitin beraber görüldüğü Bulancak numunelerinde dokusal deliller dönüşmenin hangi yönde olduğunu saptamaya yeterli bulunmamıştır.

TEŞEKKÜR

Bu yazının bütün laboratuvar çalışmaları İngiltere'deki Durham Üniversitesi Jeoloji Bölümünde yapılmıştır. Yazar, adı geçen üniversitenin öğretim görevlilerinden Mr. R. Phillips, Dr. A. Peckett ve Mr. R. Hardy'ye çalışmalar esnasındaki yardımları için teşekkürü bir borç bilir.

Sayın Dr. Tandogan Engin ve Şenol Derici'nin metnin hazırlanması esnasında yapmış olduğu işbirliğinin sonuçları çok verimli olmuştur.

BİBLİYOGRAFYA

- AKINCI, Ö.T. (1974): The geology and mineralogy of copper, lead, zinc sulphide veins from Bulanca, Turkey. *Unpubl. Ph. D. Thesis, University of Durham, England.*
- CRAIG, J.R. & KULLERUD, G. (1967): Phase relations and mineral assemblages in the Ag-Bi-Pb-S system. *Mineral Deposits*, 1, 278-306.
- (1968): Phase relations and mineral assemblages in the copper-lead-sulfur system. *Ara. Mineralogist*, 53,145-161.
- ÇOĞULU, E. (1970): Gümüşhane ve Rize granitik plutonlarının mukayeseli petrolojik ve jeokronolojik etüdü. *İ.T.Ü. Maden Fakültesi (Doçentlik tezi)*, İstanbul.
- DORNBERGER-SCHIFF, V.K. & HÖHNE, E. (1959): Die Kristallostruktur des Betehtinit $Pb_2 (Cu, Fe)_{21}S_4$. *Acta Cryst.*, 12, 646-651.
- HALL, A.J. (1971): The mineralogy of some synthetic sulphosalts. *Unpubl. Ph. D. Thesis, University of Durham, England.*
- HONNOREZ-GUERSTEIN, B.M. (1971): Betehtinite and bisulphosalts from the copper mine of «La Leona» (Argentina). *Mineral Deposita (Berl.)*, 6, 111-121.
- KLUG, H.P. & ALEKANDER, L.E. (1962): X-ray diffraction procedures. *John Wiley and Sons, Inc.*, 716, p.
- MARKHAM, N.L. & OTTEMAN, J. (1968): Betehtinite from Mt. Lyell, Tasmania. *Mineral Deposita (Berl.)*, 3, 171-173.
- MARPLES, J.A.C. & SHAW, J.L. (1966): Two crystallographic computer programs for lattice parameter refinement and for calculating expected line position. *UKAEA Research Group, Report AERE-R 5210.*
- MATSUKAMA, T. (1971): Betehtinite from the Kuroko deposits of the Furotobe Mine, Akita Prefecture, Japan. *Mineral. Soc. Japan Spec. Paper* 1, 191-195.
- MUKANOV, K.M. ve diğerleri (1961): On the occurrence of betekhtinite in the Dzhezkazkan ore deposits. *Dokl. Acad. Sci. USSR, Earth Sci. Sect.*, 130, 133-135.
- SCHÜLLER, A. (1960-1961): Zur Kenntnis des Betehtinit $(Cu, Fe)_m PbS_n$. *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 121-131.
- & WOHLMAN, E. (1955): Betehtinit, ein neues Blei-Kupfer-Sulfid aus den Mansfelder Rücken. *Geologie*, 4, 535-555.
- SLAVSKAYA, A.I. ve diğerleri (1963): O razlozhenii betekhtinita pri nagrevanii. *Journal for Geology of Ore Deposits; (Rusça)*, 3, 97-100.
- SWEATMAN, T.R. & LONG, J.V.P. (1967): Quantitative electron-probe microanalysis of rock-forming minerals. *Jour. Petrology*, 10, 332-379.
- TSONEV, D. ve diğerleri (1970): Betehtinite from the Radka deposit. *Bull. Geol. Inst. Bulgar. Acad. Sci. Ser. Geochem. Min. Petrogr.*, 19, 167-177.