



**Çöpler (Erzincan, İç-Doğu Anadolu) Porfiri-Epitermal Altın Yatağında
Arjilik Alterasyona İlişkin Mineralojik Kanıtlar**
*Mineralogical Evidences on Argillic Alteration in the Çöpler Porphyry-Epithermal Gold Deposit
(Erzincan, East-Central Anatolia)*

**Ömer Bozkaya^{*1}, Gülcan Bozkaya¹, Nurullah Hanilçi²,
A. Samed Güven³, David A. Banks⁴, I. Tonguç Uysal⁵**

¹ Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 20070, Denizli

² İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü,
34320, Avcılar/İstanbul

³ Alacer Gold Madencilik, Mustafa Kemal Mahallesi. 06530, Çankaya/Ankara

⁴ School of Earth and Environment, University of Leeds, Leeds, LS2 9JT, United Kingdom

⁵ Australian Resources Research Center (ARRC), CSIRO - Kensington, WA, Australia

Geliş/Received : 28.09.2018 • Düzeltilmiş Metin Geliş/Revised Manuscript Received : 07.10.2018 • Kabul/Accepted : 08.10.2018 • Baskı/Printed : 10.10.2018

Araştırma Makalesi/Research Article

Türkiye Jeol. Bül. / Geol. Bull. Turkey

Öz: Çöpler porfiri-epitermal altın yatağı, Tetis Alpin-Himalaya orojenik kuşağında açılmalı tektonizma sonucu gelişen orta Eosen yaşlı plütonik sokulumlarla ilişkili bir altın yatağıdır. Plütonik kayaçlar (granodiyorit porfir, diyorit porfir) Geç Paleozoyik-Mesozoyik yaşlı metapelit ve metakarbonat kayaçlar içerisine sokulum yaparak porfiri-epitermal bir Cu-Au yatağı oluşturmuş ve hidrotermal alterasyon zonlarının (potasik, fillik, propilitik, arjilik) gelişimine neden olmuştur. Bu çalışmada, önceki araştırmacılarca yerel ve sınırlı alanda geliştiği belirtilen süperjen alterasyonun aksine, geniş yayılım sunan arjilik alterasyon zonlarının mineralojik-petrografik özelliklerinin ortaya konulması amaçlanmıştır. Bu kapsamda, optik ve taramalı elektron mikroskop (SEM ve SEM-EDS), X-ışınları kırınımı (XRD), O-H izotop jeokimyası ve K/Ar yaş tayini incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Aşırı killeşmiş granodiyorit porfirlerde bile, ilksel porfiritik doku izlenebilmekte, ince-kristalli kil ve kuvarlar homojen ve yer yer mikrolaminasyonlar şeklinde gözlenmektedir. Simektit ve karışık-tabakalı illit-simektit (I-S) mineralleri yapraksı-tüysü, illit ve kaolinitler levhamsı biçimler sergilemektedir. Kuvars ve jarositler özşekilli kristaller, kristobalitler kurtçuk görünlü, krandalitler ise ince-taneli granüler topluluklar şeklinde gözlenmektedir. Arjilik zona ait örnekler fillik zona yakın iç kesimlerde (ileri arjilik zon) kuvars + I-S, kuvars + krandalit + jarosit ve kristobalit, dış kesimlerde (arjilik zon) ise kuvars + simektit + kaolinit birliktelikleri sergilemektedir. Simektitler dioktahedral bileşime sahiptir ($d_{060} < 1.500 \text{ \AA}$, oktahedral Al=1.47-1.66). I-S mineralleri yüksek illit bileşenli ($I_{85-S_{15}}$) ve R3 tipi ara tabakalanmaya sahip olup, oktahedral Al ve yapraklar arası K içerikleri sırasıyla 1.66-1.71 ve 0.58-0.75 arasında değişmektedir. I-S'lerin O-H izotop bileşimi, düşük sıcaklık koşullarında ve magmatik suyun baskın olduğu bir oluşumu işaret etmektedir. Jarosit içeren örneğin K/Ar yaş verisi ($43.6 \pm 1.0 \text{ My}$), arjilik alterasyonun plütonik sokulum sırasında veya hemen sonrasında (<1 My) başladığına işaret etmektedir. Elde edilen bulgular, Çöpler porfiri-epitermal altın yatağında geniş yayılım sunan, düşük sıcaklık (<200 °C) ve asidik koşullarda gelişmiş, alüminyum fosfat ve demir sülfat minerallerinin de geliştiği bir arjilik alterasyonun varlığını ortaya koymaktadır.

Anahtar kelimeler: Alterasyon, İç-Doğu Anadolu, Porfiri altın yatağı, Mineraloji, Petrografi

Abstract: The Çöpler porphyry-epithermal gold deposit is associated with middle Eocene intrusive rocks related to an extensional tectonic phase in the Tethyan Alpine-Himalayan orogenic belt. The intrusive rocks (granodiorite porphyry and diorite porphyry) were emplaced into Late Paleozoic–Mesozoic metapelite and metacarbonate rocks creating the porphyry-epithermal Cu-Au deposit and hydrothermal alteration zones (potassic, phyllic, propylitic, argillic). The mineralogic-petrographic and geochemical properties of the extensive argillic alteration zones (not supergene alteration described previously) were determined by optical and scanning electron microscopy (SEM and SEM-EDS), X-ray diffraction (XRD), O-H isotope geochemistry and K-Ar dating. Within the primary porphyritic texture, fine-grained clay and quartz crystals are present as homogeneous and partly micro-laminations in the more intensely argillized granodiorite porphyry. Smectite and mixed-layer illite-smectite (I-S) minerals exhibit flaky/sponge-like and fibrous shapes, respectively, whereas illites and kaolinites show platy/tabular crystal shapes. Quartz and jarosite have euhedral crystals, cristobalites and crandallites (first determined here) are shown as worm-like and fine-grained granular aggregates, respectively, developed within the pores indicating direct precipitation from the hydrothermal fluids. The samples from the argillic zone display quartz + I-S in the inner parts (advanced argillic zone) close to phyllic zone, whereas quartz + smectite + kaolinite associations are towards outer parts (argillic zone). Smectites have a dioctahedral composition ($d_{060} < 1.500 \text{ \AA}$, octahedral Al=1.47-1.66 a.p.f.u). I-S minerals have a high illite component ($I_{85}-S_{15}$) with R3 type ordering of interlayering. The tetrahedral Al and interlayer K contents are 1.66-1.71 and 0.58-0.75, respectively. Oxygen and hydrogen isotope composition of I-S indicate the low temperature conditions from the magmatic water dominant fluids. K/Ar age data from jarosite-bearing sample ($43.6 \pm 1.0 \text{ My}$) indicates that the argillic alteration started during or shortly after ($< 1 \text{ Ma}$) the plutonic intrusion. The data demonstrate the argillic alteration was widely distributed and developed under low temperature ($< 200 \text{ }^\circ\text{C}$), acidic conditions in association with the aluminum phosphate and iron phosphate minerals.

Keywords: Alteration, Central-east Anatolia, Porphyry gold deposit, Mineralogy, Petrography

GİRİŞ

Çöpler altın yatağı (128 milyon ton rezerve sahip, 1.7 g/t Au, 4.8 g/t Ag ve % 1 Cu içerikli) Keban Metamorfitleri ve Munzur Kireçtaşı (Özgül vd., 1981) içerisine sokulum yapan orta Eosen yaşlı ($43.75 \pm 0.26 - 44.19 \pm 0.23 \text{ My}$) magmatik kayalarla ilişkili porfiri-epitermal bir yataktır (Kuşçu vd., 2013; Imer vd., 2013, 2016). Cevherleşmeye neden olan magmatik sokulum alloktan Munzur (meta)karbonat kayalarının altında blok-faylı olarak 1x2 km genişliğe sahip DKD doğrultulu bir tektonik pencere (Çöpler penceresi) boyunca yüzeylenmektedir (Imer vd., 2013; 2016).

İnceleme alanında çok sayıda genel jeolojik amaçlı çalışma (Özgül vd., 1981; Özgül ve Turşucu, 1984; Aktimur, 1986; Tunç vd., 1991; Özer, 1994) gerçekleştirilmiş olup, bölgedeki litostratigrafi birimleri tanımlanarak ayrıntılandırılmıştır. Bu çalışmayı doğrudan ilgilendiren ve altın cevherleşmesini konu alan çalışmalar (Imer vd., 2013, 2016,

Aslan vd., 2013; Canbaz ve Gökçe, 2014; Akçay vd., 2016) cevherleşmeyle ilgili mineralojik-petrografik, jeokimyasal (duraylı ve radyojenik izotop jeokimyası) ve sıvı kapanım incelemelerini kapsamakta olup, alterasyon zonlarıyla ilgili epitermal geç evreye ait kil mineralojisi ile ilgili herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.

Granodiyorit porfir ve diyorit porfir bileşimli magmatik kayaların Geç Paleozoyik-Mezozoyik metasedimanter temel ve bunları üzerleyen karbonat kayalar içerisine yerleşmesi porfiri-epitermal Cu-Au yatağı ve bununla ilişkili yaygın hidrotermal alterasyon zonlarının gelişimine neden olmuştur. Önceki araştırmacılara (Imer vd., 2016) göre; Çöpler porfiri-epitermal yatağının ana alterasyon zonlarını potasik, fillik, piropilitik alterasyonlar ile bunlara eşlik eden skarn ve süperjen alterasyonlar oluşturmaktadır. Yazarlar fillik-alterasyon zonunun üzerindeki arjilik ya da ileri arjilik zonların açık biçimde gözlenmediğini, bunun nedeninin ise hidrotermal sistemin evrimi sırasında Çöpler penceresi içerisinde litolojik

kontrollü derin aşınmadan kaynaklanmış olabileceğini belirtmişlerdir. Yazarlara göre, damarların yaklaşık derinlikleri (~ 1.5 km), Çöpler penceresindeki erozyonun çoğunlukla karbonat kayaları ile sınırlı olduğunu ve bu nedenle düşük sıcaklık koşulları altındaki arjilik alterasyon topluluklarının hiçbir zaman oluşmadığını işaret etmektedir. Bu modele göre, zayıf asidik magmatik-hidrotermal akışkanların, kireçtaşı ve/veya mermer ile temas ettiğinde nötralize olduğu ve soğuma sırasında daha asidik bileşimlere dönüşmesinin engellendiği ileri sürülmüştür.

Epitermal ortamlar yüksek asidik çözeltilerle karakteristik olup, mineralizasyonlar için önemli bir kılavuz niteliğindedir. Alüminyum silikatların bozulması silis zenginleşmesine ve silisçe-zengin arjilik alterasyon zonlarının gelişimine neden olmaktadır. Ortaç ve mafik bileşimli magmatik-kayaçlar içerisinde gelişen arjilik alterasyon zonlarındaki kil mineralleri ilk aşamada plajiyoklazları ve mafik silikatları (hornblend, biyotit) ornatmakta, daha sonraki süreçlerde hidrotermal çözeltilerden itibaren çatlak ve/veya gözenek dolgusu biçiminde neoformasyon ürünü olarak oluşmaktadır. Arjilik alterasyon 100-300 °C arasındaki sıcaklık koşullarında, yüksek H⁺ metasomatizması ve asit yıkanmayla ilişkili asidik ortamı temsil eden kil minerallerinin (halloysit, kaolinit, dikit, pirofillit) oluşumuyla karakteristiktir (Örneğin, Pirajno, 2010). Asidik ortam koşulları kil/fillosilikat minerallerinin yanı sıra silis (opal, opal-CT, kristobalit, tridimit, kuvars), sülfat (alünit) ve oksit (diyaspor) minerallerinin oluşumunu da sağlamaktadır. Arjilik alterasyon zonu aşırı asidik (düşük pH) koşullardan nötral (düşük-ortaç pH) koşullara doğru sırasıyla silika, alünit, alünit-kaolin ve kaolin grubu şeklinde alt mineral birlikteliklerine ayrılmaktadır (Corbett ve Leach, 1998) Arjilik alterasyon zonu iç kesimlere doğru artan sıcaklığın ve pH ile birlikte fillik zona, dış kesimlere doğru ise artan pH (nötr ve bazik koşullar) ile birlikte piropilitik zona geçiş göstermektedir. Bu tür değişimler porfiri

sistemlerde yaygın olmakla birlikte, aşınma nedeniyle çoğu porfiri yataklarda bu tür alterasyon zonları gözlenememektedir (Pirajno, 2010).

Bu çalışmada, hidrotermal sistemin geç evresindeki düşük sıcaklıkla ilişkili, daha önceki araştırmacılarca aşınmış olabileceği ve sınırlı alanda geliştiği öne sürülen süperjen alterasyondan ziyade, geniş alanlara yayılmış kilce-zengin düşük sıcaklık alterasyon (arjilik alterasyon) zonlarının belirlenmesi ve mineralojik-petrografik ve jeokimyasal özelliklerinin ortaya konulması amaçlanmıştır. Bu kapsamda ilk kez ayrıntılı kil mineralojisi ve jeokimyası çalışmaları yapılarak, killi alterasyon zonlarının koşulları ve mineral-oluşturucu çözeltilerin kökeni ve hidrotermal alterasyon süreci hakkında bilgiler sunulacaktır.

JEOLJİK KONUM VE LİTOLOJİ

Çöpler porfiri-epitermal altın cevherleşmesi Alp-Himalaya orojenik kuşağında “Tetis Avrasya Orojenik Kuşağı” (Şekil 1a, Jankovic, 1986; Jingwen vd., 2014) içerisinde yer alan, açılmalı/genişlemeli tektonik bir fazla bağlantılı magmatizmayla doğrudan ilişkili bir yataktır. İnceleme alanının temelini Keban Metamorfitlerine ait bölgesel metamorfizma ürünü Permo-Triyas yaşlı metasedimanter kayaçlar oluşturmaktadır (Şekil 1b; Özgül vd., 1981; Özgül ve Turşucu, 1984). Stratigrafik olarak alt seviyeleri oluşturan metasedimanter istif ofiyolitlerin Geç Kretase’de Torosların kuzey kenarına doğru yerleşimiyle ilişkili olarak düşük-dereceli metamorfizmaya (alt yeşilşist fasiyesi) uğramıştır. Metasedimanter kayaçlar başlıca fillitlerle temsil edilmekte olup, düşük sıcaklık yeşil şist fasiyesinde metamorfizmasını temsil eden klorit + kuvars + serizit/mika + epidot mineral birlikteliğiyle karakteristiktir. Metamorfik temel Geç Triyas-Kretase yaşlı allohton karbonat platformu (Munzur Kireçtaşı, Özgül vd., 1981) tarafından tektonik bir sınır boyunca üzerlenmektedir (Şekil 2). Munzur kireçtaşları kalınlığı 1200 m

ye ulaşan masif ve tabakalı çoğunlukla kristalize kireçtaşlarından (intrabiyomikrit) oluşmaktadır. Granitoyid sokulumlarının çevresinde kontakt metamorfizma etkisiyle granoblastik dokulu mermerlere dönüşmüştür (Şekil 2). Plütonik-mermer sınırlarında epidot granat, skapolit, klorit ve tremolit/aktinolit minerallerinin geliştiği küçük çaplı yersel skarn oluşumları ile kahverengi renkli biyotitçe-zengin ve soluk yeşil renkli diopsitçe-zengin hornfeslerin geliştiği belirtilmiştir (Imer vd., 2013, 2016; Canbaz ve Gökçe, 2014).

Orta Eosen magmatik kayaların (porfirik granitoyidler) meta-sedimanter temel ve kireçtaşları içerisine sokulumu birkaç yüz metreden birkaç kilometreye kadar ulaşmaktadır (Şekil 2 ve 3; Imer vd., 2013, 2016). Erken evre porfiri cevherleşme başlıca ana zonda açığa çıkan granodiyorit porfir içerisinde gelişmiş olup, 300 × 500 m'lik bir alanda yüzeylenmektedir (Şekil 2). Imer vd. (2016) bölgede aynı zamanda porfiri sistemi etkileyen küçük çaplı epitermal mineralizasyon içerdiğini belirtmiştir.

Bu çalışmada, Çöpler altın yatağı ve çevresinde geniş alanlara yayılmış büyük ölçekli ve yaygın arjilik alterasyonun geliştiği belirlenmiştir (Şekil 3). Arjilik alterasyon zonları genellikle granodiyorit porfir içerisinde Munzur kireçtaşı bindirme sınırına yakın kesimlerde konumlanmaktadır (Şekil 3a, b). Arjilik alterasyon bol kil ve silis içeriği nedeniyle açık renkli (beyaz, açık krem) görünüm sergilemekte, demiroksit-hidroksit (limonit) bozuşmaları nedeniyle yer yer sarımsı-turuncu-bordo/kahverengi zonlar eşlik etmektedir (Şekil 3c, d). Kilce-zengin alterasyon zonları onlarca metre yayılım sunan geniş ölçekli yayılımların yanısıra bozuşmuş granodiyorit porfir kütlesi içerisinde iç kesimleri silis ve kil minerallerince zengin beyaz, çeperleri sarımsı turuncu renkli limonitçe zengin 50-100 cm kalınlığa sahip damar dolguları biçiminde de gözlenmiştir (Şekil 3 d).

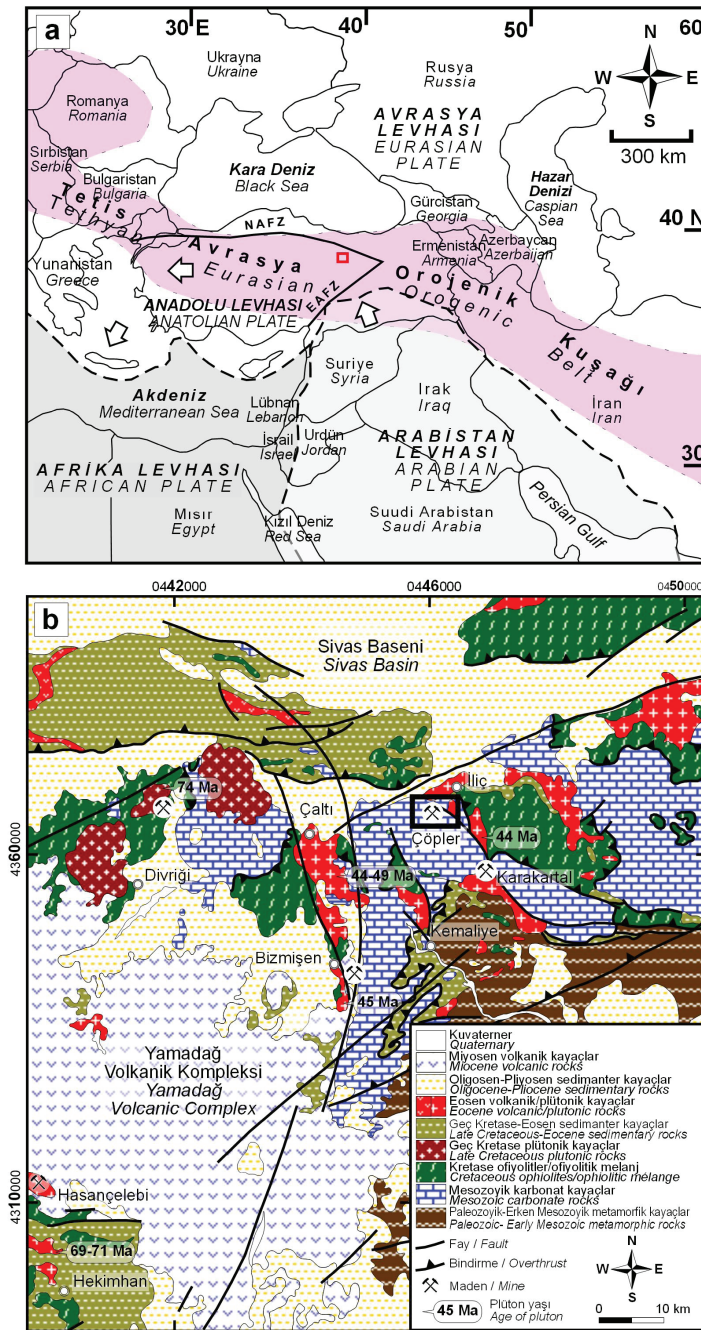
MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada Çöpler altın yatağında bozuşmamış yan kayaç ve kilce-zengin alterasyon zonlarından itibaren toplam 40 adet sistematik örnek alınmıştır. Örnekler saf suyla yıkanarak yüzeysel tozlardan arındırıldıktan sonra optik mikroskop, X-ışınları kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskop (SEM) ve buna bağlı enerji yayılım spektrometresi (EDS), duraylı (O, H) ve radyojenik (K/Ar) izotop jeokimyası incelemeleri gerçekleştirilmiştir.

Optik mikroskopi (OM) incelemeleri Olympus marka alttan ve üstten aydınlatmalı polarizan mikroskopta gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem ile kayacı oluşturan bileşenler ve bunların dokusal özellikleri tanımlanarak kayaların adlandırılmalarının yanı sıra; bozuşma ve bozunma ürünleri aydınlatılmaya çalışılmıştır. Kayaların adlandırılmalarına esas olan mineralojik bileşimlerin belirlenmesinde XRD verilerinden de yararlanılmıştır.

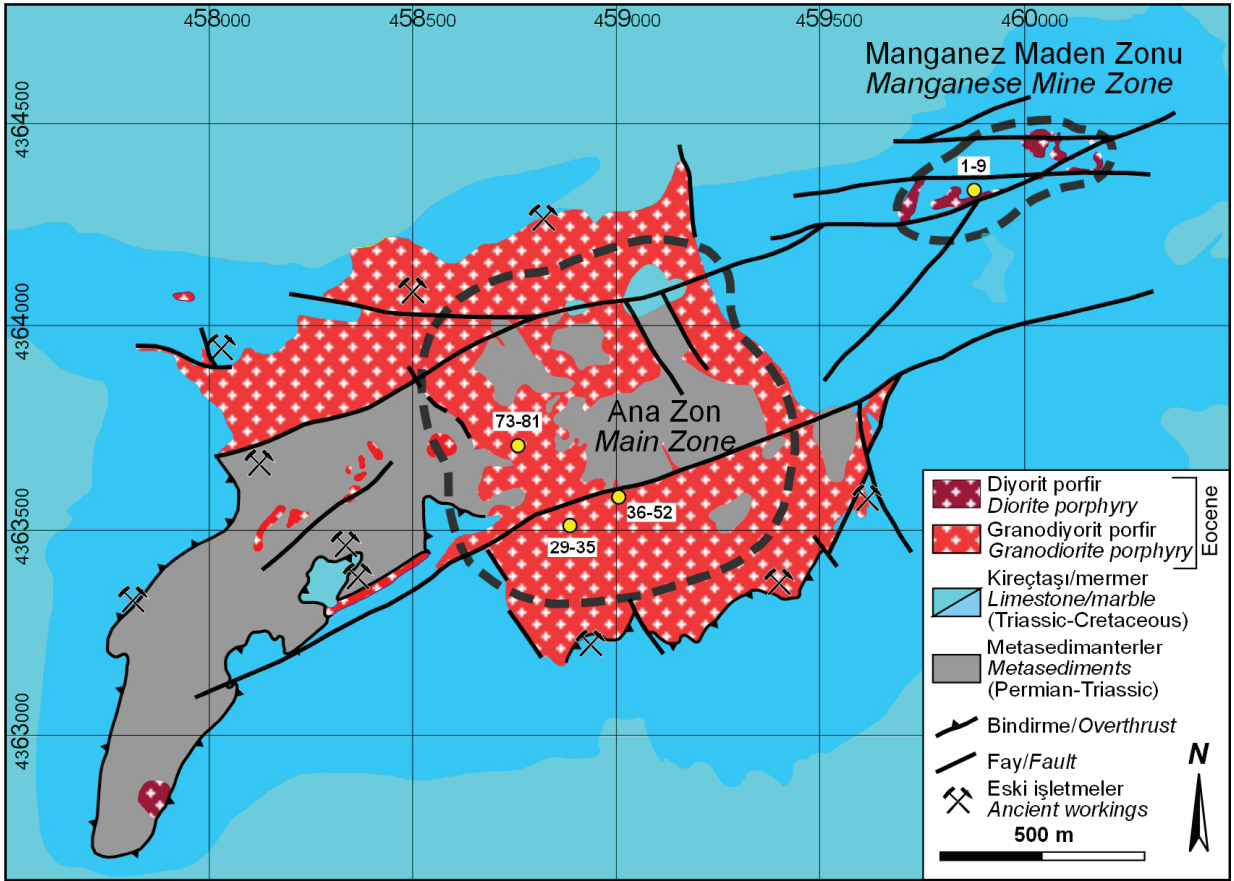
XRD incelemelerinde kullanılacak örnekler önce 3-5cm' lik parçalar halinde çekiçle, daha sonra çeneli kırıcıda 5 mm'den küçük taneler halinde kırılmış ve istenilen tane boyutu için eleme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Toz örneklerin elde edilmesi için kırma işlemi sonrasında Retch marka çanaklı öğütücüde sertlikleri de dikkate alınarak yaklaşık 10-30 dk süreyle öğütülmüştür. Bu şekilde elde edilen malzemeler kutu veya torbalara konulup etiketlenerek incelemelere hazır konuma getirilmiştir.

Fillosilikat/kil içeren kayalarda, bu minerallerin kil-dışı minerallerden ayrılması işlemleri esas itibarıyla kimyasal çözme (kil-dışı fraksiyonun uzaklaştırılması), santrifüjleme - dekantasyon / dinlendirme ve yıkama, süspansiyon oluşturma - sedimantasyon - sifonlama - santrifüjleme ve şişeleme işlemlerinden oluşmaktadır. Santrifüjleme işlemi 5000 devir/dak hıza ve 100 cc kapasiteli kodelere sahip santrifüjde yapılmıştır.



Şekil 1. (a) İç-Doğu Anadolu bölgesinin ana tektonik levhalar ve Tetis Avrasya Orojenik Metalojenik Kuşağı'ndaki (Jingwen vd., 2014) konumu (b) İnceleme alanının bölgesel jeoloji haritası (MTA, 2002'den düzenlenmiştir) ve plütonik kayaların radyometrik yaşları (Boztuğ vd. 2006; Kuşçu vd., 2010, 2013; Imer vd., 2013, 2016), NAFZ: Kuzey Anadolu Fay Zonu, EAFZ: Doğu Anadolu Fay Zonu.

Figure 1. (a) Location of the Çöpler area in relation to the boundaries of the major tectonic plates and Tethyan Eurasian Orogenic Metallogenic Belt (Jingwen et al., 2014), (b) Regional geology of the study area (modified from MTA, 2002). and radiometric ages of plutonic rocks (Boztuğ et al. 2006; Kuşçu et al., 2010, 2013; Imer et al., 2013; 2016), NAF: North Anatolian Fault Zone, EAF: East Anatolian Fault Zone.



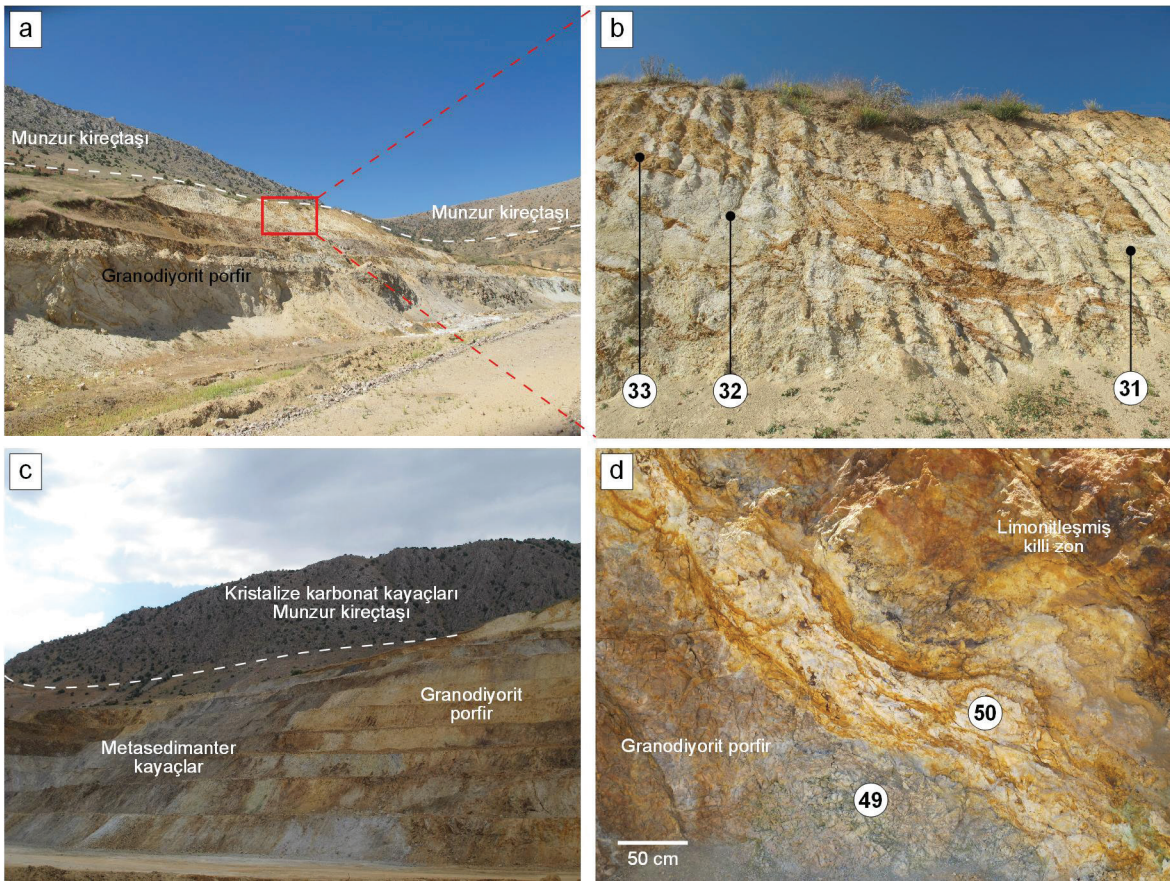
Şekil 2. Çöpler porfiri altın yatağının jeoloji haritası (Imer vd., 2013 ve 2016'dan düzenlenmiştir)

Figure 2. Geology map of the Çöpler porphyry gold deposit (modified from Imer et al., 2013, 2016).

XRD yöntemi, optik mikroskop ile incelenemeyecek kadar küçük (submikroskopik) tane boyuna sahip kayaçların tüm kayaç (XRD-TK) mineralojik bileşimlerinin ve kil boyu bileşenlerinin (XRD-KF) belirlenmesi amacıyla kullanılmıştır. XRD çözümlenmeleri GNR APD 2000 PRO marka X-ışınları difraktometresinde (Anot = Cu, $(CuK\alpha = 1.541871\text{Å})$, Filtre = Ni, gerilim = 40 kV, akım = 30 mA, gonyometre hızı = $2^\circ/\text{dak}$, çekim aralığı: $2\theta = 5-45^\circ$) yapılmıştır. XRD çözümlenmeleri sonucunda örneklerin tüm kayaç ve kil boyu bileşenleri ($< 2\ \mu\text{m}$) tanımlanmıştır. d-mesafelerinin ölçülmesinde kuvars iç standart olarak kullanılmıştır. Kil minerallerinin tanımlanması (001) bazal yansımalarına göre yapılmıştır (Moore ve Reynolds, 1997). Kil

fraksiyonu çekimlerinde gonyometre hızı $1^\circ/\text{dak}$ ve kayıt aralığı $2q=2-30^\circ$ (hata miktarı $\pm 0.04^\circ$) olarak ayarlanmıştır.

Taramalı elektron mikroskop (SEM) incelemeleri Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Merkezi Uygulama ve Araştırma Laboratuvarlarında JEOL marka JSM-7600F model elektron mikroskopunda gerçekleştirilmiştir. Elektron mikroskop incelemesi yapılacak örnekler 5 mm'lik parçalara ayrılıp tozlardan arındırıldıktan sonra altın veya paladyum kaplanarak ikincil elektronlar (secondary electrons; SEM-SE) yardımıyla üç boyutlu görüntüler alınmış ve mineraller üzerinde Oxford INCA sistemine sahip EDS yardımıyla yarı-kantitatif kimyasal bileşimleri belirlenmiştir.



Şekil 3. (a-b) Beyaz renkli ve yer yer demir oksit-hidroksit (limonit) içeren yaygın killeşmiş kayaçlar, (c) Yan kayaç ve arjilik zon dağılımlarının arazi görünümü, (d) Bozmuş granodiyorit porfir ve beyaz renkli kilce-zengin dolgu.

Figure 3. (a-b) White coloured and partly iron oxyhydroxide (limonite)-bearing intensely argillized rocks, (c) contact and distributions of the argillic zone and host rocks, (d) Altered granodiorite porphyry and white colored clay-rich filling.

Saf aratabakalı illit-simektit (I-S) üzerinde uygulanan oksijen ve hidrojen izotop jeokimyası incelemeleri Cape Town Üniversitesi (Güney Afrika) Arkeoloji Bölümü laboratuvarında Thermo Delta XP kütle spektrometresinde yapılmıştır. Veriler standart ortalama okyanus suyu (SMOW) bileşimine göre $d^{18}O$ ve dD [$\delta^{18}O = ((^{18}O/^{16}O)_{\text{örnek}} / ^{18}O/^{16}O_{\text{standart}}) - 1)1000$] ve [$\delta D = ((D/H)_{\text{örnek}} / (D/H)_{\text{standart}}) - 1)1000$] olarak verilmiştir.

Jarositli örneğin K/Ar yaş tayini Avustralya CSIRO Perth laboratuvarlarında yapılmıştır. Potasyum içeriği atomik absorpsiyon yöntemiyle belirlenmiş olup, hata oranı % 2'den düşük

olup 0.5 ppm hassasiyetinde ölçülmüştür. Ar'un izotopik bileşimi VG3600 kütle spektrometresi ile ölçülmüştür.

PETROGRAFİ

Optik Mikroskop İncelemeleri

Temeli oluşturan metasedimanter kayaçlar düşük dereceli metamorfizma nedeniyle epidot, kuvars, kalsit, kuvars ve az miktarda aktinolit içermektedir. En az iki fazlı çatlak dolguları gelişmiş bazik (grovak?) bileşimli bu kayaçlarda birinci faz çatlaklarda epidot+kuvars

birlikteliği gelişirken ikincil faz çatlaklar epidot+kuvars+kalsit+plajyoklaz birlikteliği sunmaktadır.

Plütonik kayalar holokristalin porfirik dokulu olup, diyorit porfirler başlıca prizmatik plajiyoklaz, öz şekilli-yarı öz şekilli çubuksu prizmatik hornblend ve az miktarda özşekilsiz kuvars mineralleri içermektedir. Plajiyoklazlarda serizitleşme, karbonatlaşma ve epidotlaşma, hornblendlerde karbonatlaşma ve opaklaşma gelişmiştir. Hamur büyük ölçüde silis, kısmen serizit ve karbonat minerallerinden oluşmaktadır. Sınırlı alanlarda (Demir Mağara Batısı) monzodiyorit porfir olarak adlandırılan kayalar da tespit edilmiş olup başlıca plajiyoklaz, amfibol, kuvars ve az ortoklaz içermektedir. Tali mineral olarak titanit ve apatit içeren bu kayalardaki plajiyoklazlarda yer yer epidotlaşma gelişmiştir. Holokristalin porfirik dokulu granodiyorit porfirler başlıca plajiyoklaz, kuvars, ortoklaz, hornblend, tali mineraller olarak sfen, zirkon ve yer yer yuvarlaklaşmış epidotlar gözlenmiştir. Plajiyoklazlarda epidotlaşma ve serizitleşme, hornblendlerde opaklaşma gelişmiştir.

Plütonik kayaç-mermer sınırından alınan aktinolit-epidot-kuvars felsler başlıca kuvars, skapolit, epidot, kalsit, tremolit/aktinolit ve az miktarda opak mineraller içermektedir. Skapolitler damar dolgusu şeklinde gelişmiş olup, kalsitlerle birlik oluşturmaktadır. Kuvars-granat-kalsit skarn ve epidot-kuvars-granat skarn olarak adlandırılan kayalarda granat, kuvars, epidot ve kalsit bulunmaktadır. Granatların kalsitleri kestikleri net olarak gözlendiği kayalarda opak cevher mineralleri skarn minerallerinin aralarındaki boşluklarda sonradan gelişmiştir. Kuvars ise cevher minerallerini izleyen son fazı temsil etmektedir.

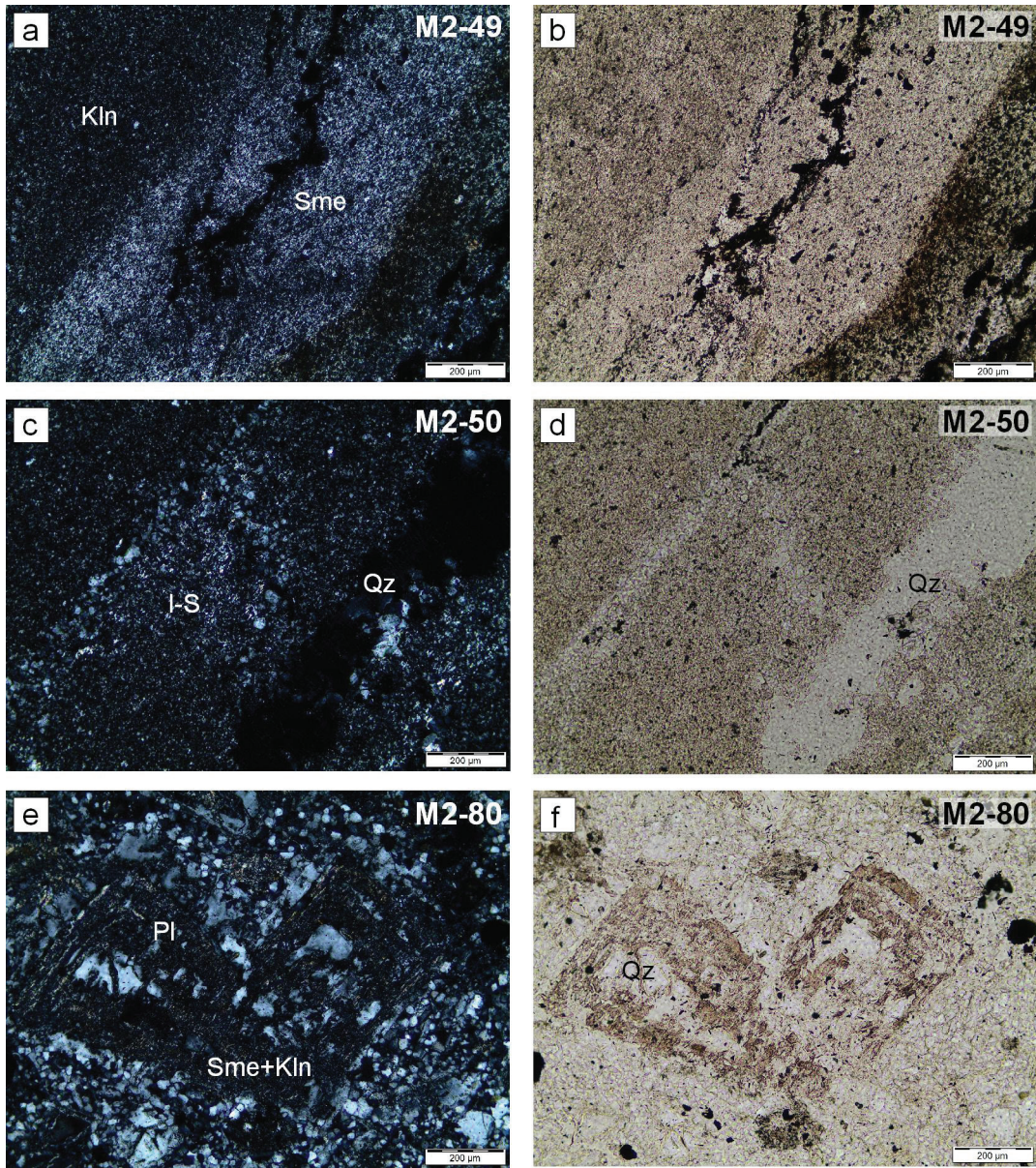
Yüksek sıcaklığı temsil eden potasik alterasyon serizitik görümlü biyotit ve özşekilli K-feldispat/adularya mineralleriyle temsil edilmekte, azalan sıcaklıkla birlikte fillik

alterasyon (serizit + kuvars) ve arjilik alterasyon (kuvars/kristobalit, jarosit, smektit, kaolinit, karışık-tabakalı illit-smektit) izlemektedir.

Metasedimanter ve granodiyorit porfir ana kayaçlı arjilik alterasyon zonlarından alınan örnekler yaygın killeşme sergilemektedir. Granodiyorit ana kayaçlı killeşmiş örneklerde farklı mikro-tabakalar ve/veya seviyelerde farklı kil/fillosilikat mineralleri (XRD incelemelerine göre simektit ve kaolinit) gelişmiştir (Şekil 4a, b). Aşırı killeşmiş örnekler tekdüze biçimde dağılmış kil ve kuvars oluşumlarıyla karakteristiktir. XRD incelemelerine göre I-S olduğu belirlenen kil mineralleri çok ince-taneli kristaller şeklinde gözlenmektedir (Şekil 4c, d). Simektit bakımından zengin bozuşmuş granodiyoritlerde, başlıca simektit ve kısmen de kaolinitlerce ornatılmış plajiyoklaz fenokristalleri ile oluşturulan orijinal magmatik porfirik doku izlenebilmektedir (Şekil 4e, f).

Taramalı Elektron Mikroskop İncelemeleri

Ana zon olarak bilinen ocaktaki arjilik alterasyon zonlarından alınan kilce zengin granodiyorit porfir yan kayaç örneğinin (M2-49) SEM incelemelerine göre; simektitler gözenek ve/veya boşluklarda özşekilsiz bükülmüş yapraksı, kaolinitler ise yarı özşekilli levhamsı/yapraksı biçimlere sahiptir (Şekil 5a). Yarı özşekilli ve özşekilli jips kristal toplulukları killerin oluşumundan sonra sıcaklığın düşük olduğu en son evreyi temsil etmektedir (Şekil 5b). Granodiyorit porfir içerisinde çatlak dolgusu biçiminde gelişen beyaz renkli seviyeden alınan örnekte (M2-50) yarı özşekilli feldispat kristallerinin üzerinde ornatmış biçimde ve feldispatlar arasındaki boşluklarda neoformasyon ürünü lifsel biçimli I-S'ler gözlenmiştir (Şekil 5c). I-S kristalleri çok ince taneli olup, 1 µm den küçük kalınlığa sahip lifsel yapraksı topluluklar sergilemektedir (Şekil 5d).



Şekil 4. (a-b) Bozuşmuş granodiorit porfir örneğinde farklı mikro tabakalar şeklinde gözlenen kil mineralleri, (c-d) Kilce-zengin dolgu tabakasında kil (I-S) ve kuvars minerallerinin tekdüze dağılımları, (e-f) Simektit ve kaolinitlerce ornatılan plajiyoklaz fenokristali ve porfiritik doku kalıntısı.

Figure 4. (a-b) Clay minerals as different micro layers in altered granodiorite porphyry, (c-d) Homogeneous distributions of clays (I-S) and quartz in clay-rich filled layer; (e-f) Relict porphyritic texture and plagioclase phenocrysts replaced by smectites and kaolinites.

Silisce zengin bozuşmuş litolojileri temsil eden silis örneğinde (M2-51) özşekilsiz kuvarsların yanı sıra boşluklarda tüpsü ve/veya kurtçuk biçimli kristobalitler belirlenmiştir (Şekil 5e). Bu durum kristobalitlerin kuvarsların oluşumundan sonraki evrede düşük sıcaklık (< 100 °C) koşullarında silisce doygun çözeltilerle çöktildiğini işaret etmektedir. Kil boyu fraksiyonu büyük ölçüde simektitlerin oluşturduğu granodiyorit porfir örneğinde yarı özşekilli-özşekilli feldispat kristalleri arasında neoformasyon ürünün süngerimsi görünümü peteksi simektitler gelişmiştir (Şekil 5f). Örnekte yapraksı kaolinitlerin yanı sıra, özşekilli pirit toplulukları da gözlenmiştir.

Mangan içeren cevherli zonun yer aldığı “Manganez Maden Zonu” (Şekil 2) olarak bilinen ocaktan alınan silisce zengin diğer bir örnekte (CMN-03) gözeneklerde trigonal prizmatik özşekilli kuvarslar ve kübik jarositler gelişmiştir (Şekil 5g). Kübik jarositler çoğunlukla çok küçük kristalli (< 0.1 µm) krandallit topluluklarından oluşan matris tarafından çevrelenmiştir (Şekil 5h).

MİNERALOJİ

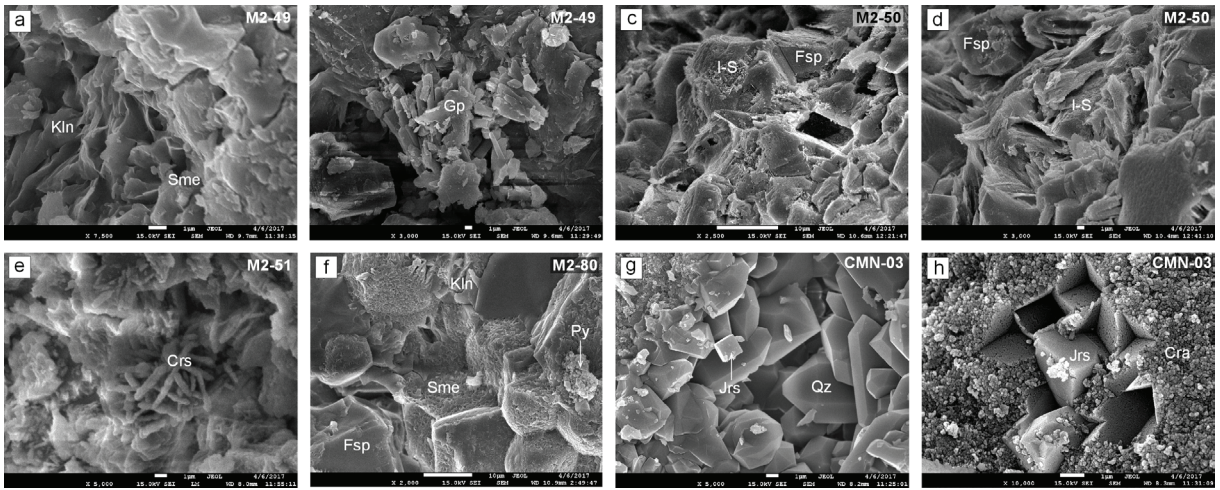
Mineralojik veriler optik ve elektron mikroskop incelemelerinden elde edilen verilere ek olarak, özellikle kilce zengin bozuşmuş örneklerin tüm kayaç ve kil boyu bileşenlerinin tanımlanmasına yönelik XRD yöntemiyle sağlanan bilgileri kapsamaktadır (Çizelge 1, Şekil 6). Bu çalışma kapsamında incelenen örneklerin ana bileşenlerini kuvars, feldispat (çoğunlukla plajiyoklaz) ve kil mineralleri oluşturmakta, feldispat içermeyen dört

örnekten ikisi yüksek oranda kristobalit, diğer ikisi de kuvars içermektedir (Çizelge 1).

Altere granodiyorit porfirlerin XRD tüm kayaç verileri bunların başlıca kuvars, feldispat ve kil minerallerinden oluştuğunu göstermiştir (Şekil 6a). Feldispat dışındaki mineraller arjilik alterasyonla ilişkilidir. Silisce zengin diğer bir örnek (M2-51) büyük ölçüde kristobalit ve daha az da kuvarstan oluşmaktadır (Şekil 6b). Mangan içeren ocaktan alınan silisli kayaç XRD tüm kayaç verilerine göre neredeyse tümüyle kuvars içermekle (> % 95) birlikte, örneğin 2 µm’den küçük tane boyu fraksiyonunda krandallit ve EDS analizlerine göre krandallit bileşimine benzer kimyaya sahip amorf faz içerdiği belirlenmiştir (Şekil 6c).

Kil minerallerini başlıca simektit ve kaolinit oluşturmakta (Şekil 6d), birer örnekte saf simektit ve aratabakalı illit-simektit ile temsil etmektedir (Şekil 6e, f). Kaolinit piklerinin dar olması kristallik derecelerinin yüksek olduğunu göstermektedir. Mineral birlitlikleri arjilik zonun düşük sıcaklık kesimini temsil eden dış kesimlerinde kuvars + simektit + kaolinit, fillik zona yakın ve sıcaklığın daha yüksek olduğu iç kesimlerinde kuvars + I-S şeklindedir.

Simektit ve I-S minerallerinin d_{060} pik değerleri sırasıyla 1.4922 ve 1.4975 Å olup dioktahedral bileşimi ($d_{060} < 1.500$ Å) yansıtmaktadır. I-S’ler yüksek illit bileşenli (I = %85, S = %15) R3 düzenlenme tipine (Moore ve Reynolds, 1997) sahiptir (Şekil 6e). Simektitlerin bazal pik değerleri normal çekimde 15 Å, glükollü çekimde 17 Å olup, bunların başlıca Ca-simektit olduklarına işaret etmektedir (Şekil 6f).



Şekil 5. (a) Bozmuş granodiyorit porfir örneğinde gözenek ve/veya boşluklarda gelişmiş yapraksı simektitler ve levhamsı kaolinit istifleri, (b) Boşluklarda gelişmiş yarı özşekilli ve özşekilli çubuksu-prizmatik jips kristalleri, (c-d) Yarı özşekilli feldispatlar ve feldispatları ornatın ve gözenekte gelişen lifsel I-S'ler, (e) Boşluklarda tüpsü/kurtçuk biçimli kristobalit toplulukları, (f) Feldispat kristalleri arasındaki boşluklarda neoformasyon ürünü gelişmiş, yer yer feldispatları ornatın sünger görünümlü simektitler ve özşekilli pirit toplulukları, (g) Gözenekte özşekilli kuvars ve kübik jarosit kristalleri, (h) Çok küçük-kristalli krandalit matrisinde özşekilli kübik jarositler.

Figure 5. (a) Flaky smectites and platy kaolinite stacks developed within the pores and/or spaces in altered granodiorite porphyry, (b) Subhedral and euhedral rod-like prismatic gypsum crystals within the pores, (c-d) Subhedral feldspars and filamentary I-S replacing the feldspars and within the pores, (e) Tubular/worm-like cristobalite aggregates within the pores, (f) sponge-like smectites developed within the pores amongst the feldspar crystals and partly replacing the feldspars, and pyrite crystal aggregates, (g) Euhedral quartz and cubic jarosite crystals within the pores, (h) Cubic jarosites within the very fine-grained crandallite matrix.

JEOKİMYA

Kil Minerallerinin Ana Element Oksit Bileşimleri

Simektit, I-S ve illitlerin elektron mikroprop analiz (EPMA) sonuçlarına göre kalibrasyonu yapılmış (Bozkaya vd., 2017) EDS analiz sonuçlarına göre belirlenen ana element oksit bileşimleri ve 11 oksijen atom sayısına göre (Weaver ve Pollard, 1973) hesaplanan yapısal formülleri Çizelge 2'de verilmiştir.

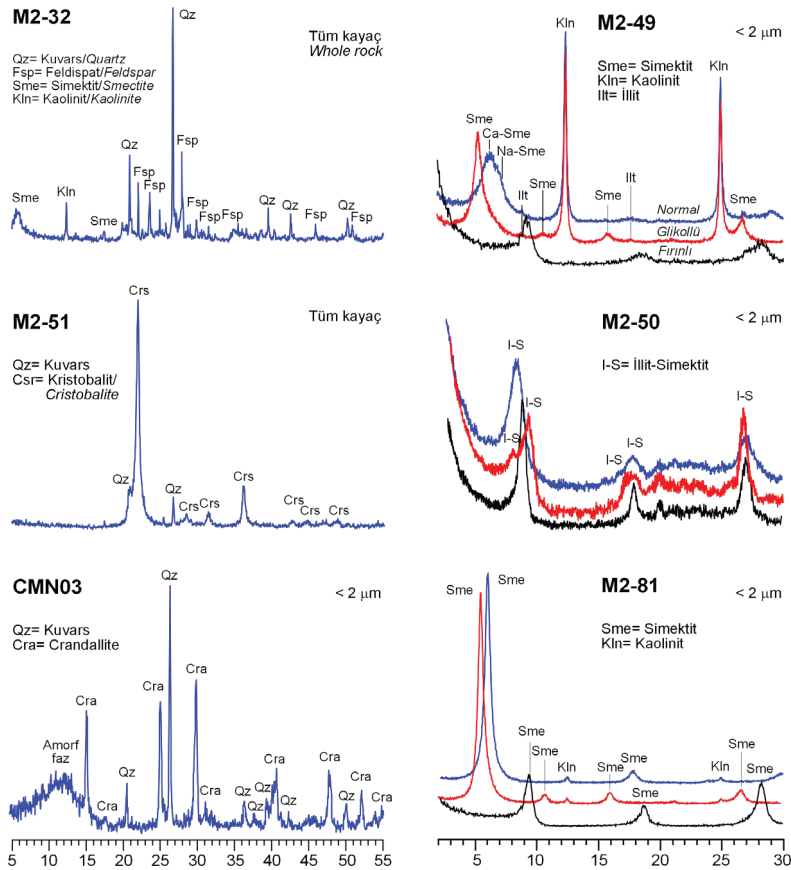
Simektitler dioktahedral bileşimi temsil etmekte olup, oktahedral Al içerikleri 1.47-1.66, oktahedral Fe+Mg süstitüsüyonu 0.49-

0.65 arasında değişmektedir. Tetrahedral Al süstitüsüyonu 0.12-0.50 olarak belirlenmiştir. Yapraklararası katyonları K, Na ve Ca oluşturmaktadır. I-S'lerin oktahedral Al içerikleri 1.66-1.71 olup, oktahedral Fe+Mg süstitüsüyonu (0.06-0.28) simektitlerden çok daha düşüktür. Dioktahedral bileşime sahip I-S'lerin yapraklar arası K içerikleri (0.58-0.75) arasında değişmekte ve yüksek illit bileşenli aratabakalanmayı işaret etmektedir. Diğer bir ifadeyle, illit bileşeninin yüksek olduğuna ilişkin mineralojik bulgular kimyasal verilerle de doğrulanmıştır. İllitler I-S'lere benzer tetrahedral ve oktahedral bilşimlere sahip olup, daha yüksek yapraklar arası K içermektedir (Çizelge 2).

Çizelge 1. Alterasyon zonlarından alınan örneklerin XRD-TK ve XRD-KF bileşimleri (+: %20, ±: %5'den az). Qz: Kuvars, Fsp: Feldispat, Crs: Kristobalit, Ps: Fillosilikat, Sme: Simektit, Kln: Kaolinit, I-S: Karışık tabakalı illit-simektit, Ilt: İllit.

Table 1. XRD-WR and XRD-CF composition of the samples taken from alteration zones (+: 20%, ±: below 5%). Qz: Quartz, Fsp: Feldspar, Crs: Cristobalite, Cra: Crandallite, Ps: phyllosilicate, Sme: Smectite, Kln: Kaolinite, I-S: Mixed-layered illite-smectite, Ilt: Illite.

Örnek No	XRD-TK				XRD-KF			
	Qz	Fsp	Crs	Ps	Sme	Kln	I-S	Ilt
M2-31	++	+		++	++++	+		
M2-32	++	+		++	++++	+		
M2-33	++	++		+	+++	++		
M2-49	+	++	Gp: ±	+++	++	+++		±
M2-50	+	+++		+			+++++	
M2-51	+		++++					
M2-52	+		++++					
M2-75	+	+++		+		+++	+++	
M2-80	+	++		+++	++++	+		
M2-81	+	+++		+	+++++			
CMN03	+++++		Cra:+					
CMN04	+++++		Cra:+					



Şekil 6. Silis ve kil bakımından zengin bozuşmuş örneklerin yönlendirilmemiş tüm kayaç ve yönlü kil fraksiyonlarının (<2 μm) XRD desenleri.

Figure 6. XRD patterns of unoriented whole rock and oriented clay (<2 μm) fractions of clay- and silica-rich altered samples.

Kil minerallerinin mineral kimyası verileri çeşitli diyagramlarda değerlendirilmiştir (Şekil 7). Si – Na+K diyagramında illitler, fenjitik illit ve seladonit bileşimli iken, I-S ve simektitler illitten pirofillite doğru değişen bileşimler sergilemektedir (Şekil 7a). Tetrahedral ve oktahedral yük verilerinin değerlendirildiği muskovit-seladonit-pirofillit diyagramında, illit-I-S ve simektitler, illitten simektite doğru azalan tetrahedral ve oktahedral yük değerleri sunmakta ve ilgili mineraller için çizilen alanlarda kümelenmektedir (Şekil 7b). $M^{+} - 4Si - R^{2+}$ üçgen diyagramında, illitler illit-muskovit ve illit-seladonit arasında, I-S'ler muskovit I-S arasında, smektitler montmorillonit bileşimine yakın bileşimler sunmaktadır (Şekil 7c). İllit ve I-S'lerin politipi incelemeleri yapılamamakla birlikte, Meunier ve Velde (2004) tarafından belirtildiği gibi $M^{+} - 4Si$ arasındaki % 50 çizgisinin altında konumlanması, bunların $1M$ ve/veya $1M_d$ politiplerine sahip olduğunu, diğer bir ifadeyle birincil magmatik mikalardan ziyade arjilik alterasyon ürünü olduklarını göstermiştir.

Oksijen ve Hidrojen İzotop Jeokimyası

Kil minerallerinde duraylı izotop incelemeleri killeri oluşturan sıvının bileşimi biliniyor ise termometre; sıcaklık koşulları biliniyor ise sıvı-kayaç etkileşiminin izlerini saptamak üzere genellikle iki alanda uygulanmaktadır. Birincisi, oluşum sıcaklıkları ile ilişkili iki faz arasındaki

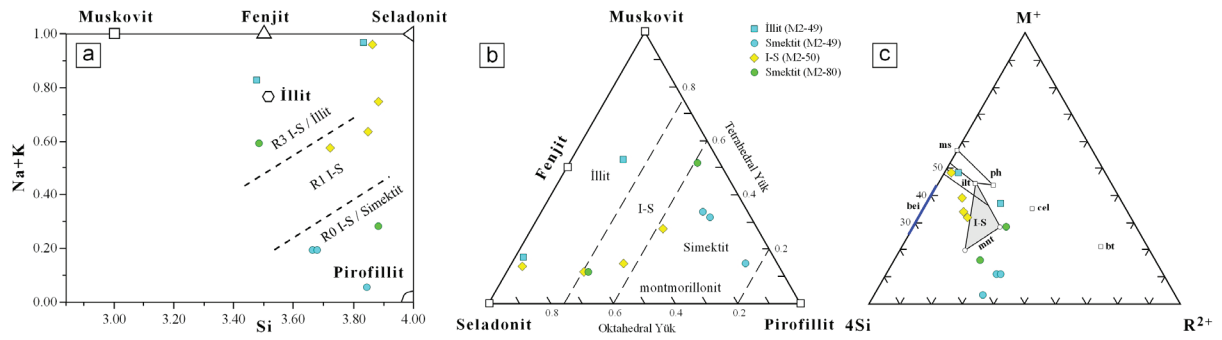
ayrışmayı esas almaktadır. İkincisi ise sıvının kaynağını değerlendirmede sıvı veya kayacın izotopik bileşiminin kullanılmasıdır. Oksijen ve hidrojen izotop jeokimyası saf I-S üzerinde gerçekleştirilmiş olup, $\delta^{18}O$ ve δD değerleri sırasıyla ‰ 20.5 ve ‰ -104.0 belirlenmiştir. Oksijen ve hidrojen izotop bileşimi, meteorik su çizgisi (Craig, 1961), süperjen-hipojen çizgisi (Sheppard vd., 1969), montmorillonit çizgisi (Savin ve Epstein, 1970), deniz suyu, magmatik su (Taylor, 1979) ve meteorik su bileşimlerini (Doğu Akdeniz Meteorik Suyu – DAMS, $\delta^{18}O = \text{‰} -6.12$, $\delta D = \text{‰} -37.96$, Gat vd., 1996) içerecek biçimde $\delta^{18}O - \delta D$ diyagramında değerlendirilmiştir (Şekil 8a).

I-S izotop bileşimi yüzeye yakın alterasyon koşullarını temsil eden süperjen alanda montmorillonit çizgisi üzerinde yer almaktadır. I-S mineralini oluşturan suyun kökeninin belirlenmesi amacıyla, farklı sıcaklık değerleri için sıcaklıkla birlikte değişen izotopsal yönelimi de gösterilmiştir (Şekil 8a, b). Sıcaklıkla birlikte izotop bileşim değişimine yönelik hesaplamalarda ($\delta^{18}O_{H_2O} = \delta^{18}O_{\text{mineral}} - 1000 \ln \alpha$ ve $\delta D_{H_2O} = \delta D_{\text{mineral}} - 1000 \ln \alpha$) oksijen izotopu için Savin ve Lee (1988), hidrojen izotopu için Yeh (1980) eşitlikleri kullanılmıştır. $\delta^{18}O_{H_2O}$ magmatik su orta değeri ($\delta^{18}O_{H_2O} = 7.5$; Taylor, 1979) esas alındığında; I-S yaklaşık 100 °C sıcaklık koşullarını yansıtmakta (Şekil 8b) ve oluşumunun arjilik alterasyonla ilişkili olduğunu göstermektedir.

Çizelge 2. Çöpler arjilik alterasyon zonundan alınan örneklerdeki kil minerallerinin EDS analiz sonuçları ve yapısal formülleri. T.Y.: Tetrahedral yük, O.Y.: Oktahedral yük, T.O.K.: Toplam oktahedral katyon, Y.A.Y.: Yapraklar arası yük, T.Y.Y.: Toplam yaprak yükü.

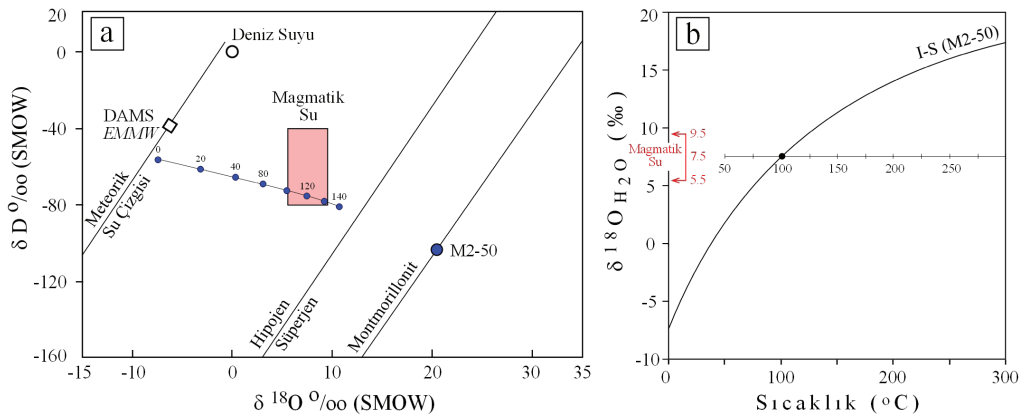
Table 2. The results of EDS analysis and structural formulas of clay minerals in the samples taken from the argillic alteration zone. T.Y.: Tetrahedral charge, O.Y.: Octahedral charge, T.O.K.: Total octahedral cations, Y.A.Y.: Inter-layer charge, T.Y.Y.: Total layer charge.

Mineral	İllit		Simektit		Simektit		Simektit		I-S		I-S	
	M2-49	M2-49	M2-49	M2-49	M2-80	M2-80	M2-80	M2-50	M2-50	M2-50	M2-50	M2-50
% Oksit												
SiO ₂	54.21	61.88	60.25	59.83	64.94	63.01	55.18	62.95	61.09	62.70	63.10	63.10
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	27.25	25.09	27.20	27.09	26.01	21.82	27.74	25.23	27.69	24.17	25.29	25.29
FeO _{toplam}	6.10	0.79	7.59	8.13	4.60	6.44	9.16	0.00	1.58	3.06	1.21	1.21
MnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	2.31	0.62	2.48	2.48	3.73	1.71	1.65	0.63	2.23	0.58	2.19	2.19
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.44	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na ₂ O	0.00	1.23	0.00	0.00	0.00	0.00	2.04	2.08	0.00	0.00	0.00	0.00
K ₂ O	10.14	10.38	2.47	2.47	0.72	3.57	4.22	9.11	7.42	9.49	8.21	8.21
Toplam	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Tetrahedral												
Si	3.47	3.83	3.68	3.66	3.85	3.88	3.48	3.86	3.72	3.88	3.85	3.85
Al	0.53	0.17	0.32	0.34	0.15	0.12	0.52	0.14	0.28	0.12	0.15	0.15
T.Y.	0.53	0.17	0.32	0.34	0.15	0.12	0.52	0.14	0.28	0.12	0.15	0.15
Oktahedral												
Al	1.53	1.67	1.63	1.62	1.66	1.47	1.55	1.69	1.71	1.65	1.66	1.66
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ²⁺	0.33	0.04	0.39	0.42	0.23	0.33	0.48	0.00	0.08	0.16	0.06	0.06
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.22	0.06	0.23	0.23	0.33	0.16	0.16	0.06	0.20	0.05	0.20	0.20
O.Y.	0.30	0.80	-0.13	-0.14	-0.10	0.62	0.07	0.82	0.30	0.63	0.49	0.49
T.O.K.	2.08	1.77	2.25	2.26	2.22	1.96	2.19	1.74	1.99	1.86	1.92	1.92
Yapraklararası												
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.00	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.25	0.25	0.00	0.00	0.00	0.00
K	0.83	0.82	0.19	0.19	0.05	0.28	0.34	0.71	0.58	0.75	0.64	0.64
Y.A.Y.	0.83	0.97	0.19	0.19	0.05	0.74	0.59	0.96	0.58	0.75	0.64	0.64
T.Y.Y.	0.83	0.97	0.19	0.19	0.05	0.74	0.59	0.96	0.58	0.75	0.64	0.64



Şekil 7. Arjilik alterasyon zonlarından alınan örneklerdeki simektit, I-S ve illitlerin kimyasal bileşimlerinin (a) Si - Na+K (Simektit, I-S ve illit sınırları Bozkaya ve Yalçın (2010)'dan alınmıştır), (b) Muskovit – seladonit – pirofillit ve (c) $M^+ - 4Si - R^{2+}$ (Meunier ve Velde, 2004) diyagramlarındaki dağılımları.

Figure 7. The chemical compositions of smectite, I-S and illite in the samples taken from the argillic alteration zones on the diagrams of (a) Si - Na+K (boundaries of smectite, I-S and illite taken from Bozkaya and Yalçın (2010)), (b) Muscovite – celadonite – pyrophyllite and (c) $M^+ - 4Si - R^{2+}$ (Meunier and Velde, 2004).



Şekil 8. (a) Arjilik zona ait saf simektit örneğinin oksijen ve hidrojen izotop verilerinin $d^{18}O$ ‰ – dD ‰ diyagramındaki konumu ve simektiti oluşturan sıvının izotop bileşiminin sıcaklıkla birlikte değişimi, (b) Simektitle dengedeki suyun simektit-su eşitliğine göre hesaplanan oksijen izotop bileşiminin sıcaklıkla değişimi. Magmatik su $d^{18}O$ değerleri Taylor (1979)'dan alınmıştır.

Figure 8. (a) Oxygen and hydrogen isotope values of smectite samples from the argillic zone on the $d^{18}O$ ‰ – dD ‰ diagram and changes in the isotopic composition of smectite-forming fluids with temperature, (b) Changes of oxygen isotopic values of water in equilibrium with illite-smectite, calculated from the illite-water equation of Savin and Lee (1988), together with the temperatures. $d^{18}O$ values of magmatic water are taken from Taylor (1979).

Çizelge 3. Alterasyona ilişkili jarosit ve I-S minerallerinin K-Ar yaş verileri.

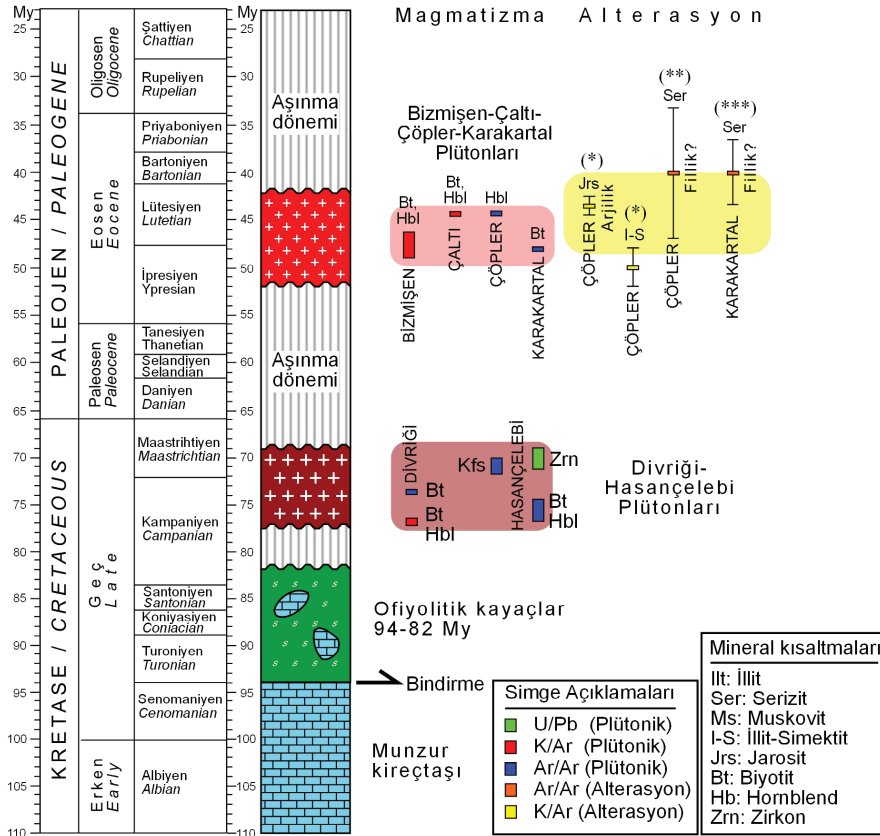
Table 3. K-Ar age data of alteration related jarosite and I-S minerals.

Örnek No	Mineral	K [%]	Rad. ^{40}Ar [mol/g]	Rad. ^{40}Ar [%]	Yaş [My]	Sapma [Ma]	Periyod-Devir-Kat
G-MN-03	Jarosit	0.814	6.229E-11	74.1	43.6	1.0	Paleojen-Eosen-Lütesiyen
M2-50	I-S	2.420	2.135E-10	05.8	50.2	2.2	Paleojen-Eosen -İpresiyen

K/Ar Yaş Tayini

Saf I-S ve jarosit içeren örnekler üzerinde gerçekleştirilen K/Ar izotop jeokimyası inceleme sonuçları Çizelge 3’de verilmiştir. Jarositli örneğe ait yaş verisi inceleme alanındaki plütonik kayaların yaşlarıyla uyumlu biçimde sokulumu izleyen dönemde Lütésiyen (Eosen) meydana geldiğini göstermiştir (Şekil 9). Buna karşın, I-S yaş verisi plütonik sokulumlardan daha

yaşlı bir dönemi (İpresiyen, Alt Eosen) işaret etmekte olup, alterasyon yaşı için kullanılabilir gözükmemektedir. Çöpler bölgesinde ilk kez bu çalışmayla jarositli örnekte yapılan K/Ar yaşlandırması düşük hata oranıyla çok daha güvenilir olup, arjilik alterasyonun plütonik sokulumun izleyen yakın bir dönemde (< 1 My) gerçekleştiğini işaret etmiştir.



Şekil 9. Hasançelebi ve Çöpler arasındaki bölgedeki magmatik intrüzyonlar ve yan kayalarının jeolojik zaman-ölçekli dağılımı ile ölçülen magmatizma ve alterasyon yaşlarının konumu. Plütonik kayaların yaşları: Çaltı ve Bizmişen plütonları için Önal vd. (2005); Divriği plütunu için Boztuğ vd. (2006); Hasançelebi plütunu için Kuşçu vd. (2010, 2013); Çöpler plütunu için Imer vd. (2013, 2016); Çöpler porfiri altın yatağının fillik alterasyonu için Kuşçu vd. (2013) ve Akçay vd. (2016). (*) Bu çalışma, (**) Kuşçu vd. (2013), (***) Akçay vd. (2016).

Figure 9. Geological time-scale of the magmatic intrusions and host rocks of the region between Çöpler and Hasançelebi and the measured ages of magmatism and alteration. The ages of plutonic rocks were taken from Önal et al. (2005) for the Çaltı and Bizmişen plutons, Boztuğ et al. (2006) for the Divriği pluton, Kuşçu et al. (2010, 2013) for the Hasançelebi pluton, Imer et al. (2013, 2016) for the Çöpler pluton, Kuşçu et al. (2013) Akçay et al. (2016) for the phyllic alteration of Çöpler porphyry gold deposit. (*) This study, (**) Kuşçu et al. (2013), (***) Akçay et al. (2016).

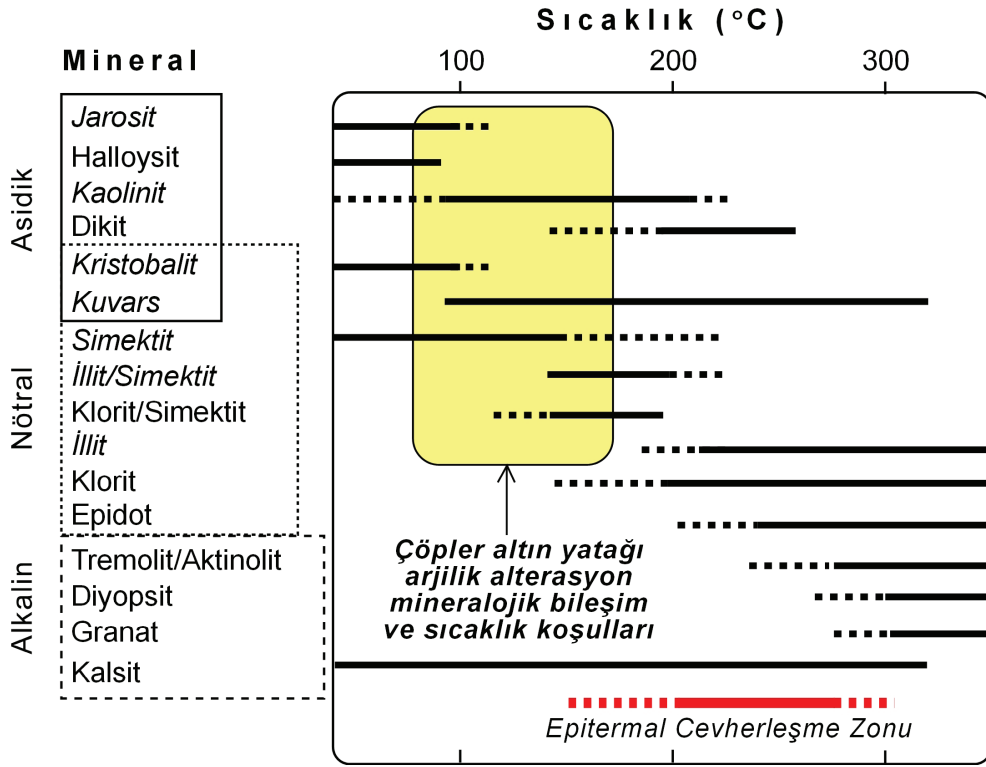
TARTIŞMA

Çöpler altın yatağının oluşumuna neden olan plütonik kayaların Keban Metamorfikleri ve Munzur kireçtaşları içerisine sokulumu çeşitli hidrotermal alterasyon zonlarının (potasik, fillik, propilitik, arjilik) gelişimine neden olmuştur. Örnekleme yapılan kil ve silisce zengin arjilik alterasyon zonlarının geniş alanlara yayılmış olması (Bakınız Şekil 3), bunların daha önceki araştırmacılar (Imer vd., 2013; 2016) tarafından belirtildiği gibi, bu zonların açık biçimde gözlenmediği yaklaşımının doğru olmadığını, dolayısıyla sokulum yapan plütonik kayaların maruz kaldığı yaygın arjilik alterasyon zonlarının bulunduğunu göstermiştir.

Çöpler altın yatağının kil ve silisce zengin bozuşma zonlarından alınan örneklerin mineralojik incelemeleri, yatakta yaygın arjilik alterasyonun geliştiğini gösteren mineral birlikteliklerini sunmaktadır (Şekil 10). Elders vd. (1979), Corbett ve Leach (1998) ve Martínez-Serrano (2002) tarafından önerilen mineral duraylılık verilerine göre; jarosit, kaolinit ve kristobalitlein gözlenmesi alterasyonu aşırı asidik ortamda ve düşük sıcaklık koşullarında (< 100 °C) gerçekleştiğini işaret etmektedir. Simektit ve I-S'ler sıcaklığın 100 °C'yi aştığını, pH'ın asidikten nötral koşullara kadar değiştiğini göstermektedir. Kil minerallerinin mineralojik ve kimyasal özellikleri (Şekil 6 ve 7), özellikle oksijen ve hidrojen

izotop jeokimyası verileri (Şekil 8) düşük sıcaklık koşullarını destekler niteliktedir. Kil minerallerinin kimyası yan kayaç (granodiyorit porfir) bileşimiyle uyumlu biçimde Al'ca zengin (dioktahedral) bileşimi yansıtmaktadır. Arjilik zonun fillik zona doğru sıcaklığın daha yüksek olduğu iç kesimlerinde kuvars + I-S, sıcaklığın daha düşük olduğu dış kesimlerde kuvars + simektit + kaolinit birliktelikleri sergilemekte olup, minerallerin alansal dağılımının ortamsal koşullarla denetlendiğini göstermektedir.

Arjilik zondan alınan örneklerin kalıntı illit/mika (biyotit vb.) içermemesi, arjilik alterasyonun daha önce oluşmuş bir alterasyon türünün (fillik/serizitik) üzerinde gelişen "epitermal" sistemin ürünü bir arjilik alterasyon olmadığını, aksine porfiri sistemin gelişimi ile ilişkili doğrudan gelişen bir arjilik alterasyon olduğuna işaret etmektedir. Kil minerallerin mineral kimyası verilerine göre; simektit, I-S ve illitler benzer köken kayaç ve sıvı bileşimini yansıtmakta olup, kimyasal bileşimlerindeki değişimler dereceli bir geçişi yansıtmaktadır (Şekil 8). Diğer bir ifadeyle killerin benzer kimyasal bileşim sunmaları kimyasal bileşimlerindeki değişimlerin dereceli olması, bunların arjilik alterasyon sırasında geliştiğini ve kimyasal bileşimlerindeki mevcut değişimlerin ise ortamdaki sıcaklık ve pH değişimleriyle ilişkili olduğunu göstermiştir.



Şekil 10. Çöpler altın yatağı arjilik alterasyonuna ilişkin mineral birliktelikleri ve sıcaklık koşulları (Elders vd. (1979), Corbett ve Leach (1998) ve Martínez-Serrano (2002)'dan düzenlenmiştir). Bu çalışmada belirlenen mineraller eğik yazı biçiminde verilmiştir.

Figure 10. The temperature and mineral associations related to argillic alteration from the Çöpler gold deposit (modified from Elders et al. (1979), Corbett and Leach (1998) and Martínez-Serrano (2002)). The mineral names determined from this study are presented in italics.

Bu çalışma kapsamında Çöpler altın yatağında ilk kez belirlenen ve jarosit ve krandallit mineralleri genellikle magmatik hidrotermal, yer yer buhar fazının etkin olduğu süperjen asit-sülfat ortamları temsil etmektedir (Rye vd., 1992; Rye ve Alpers, 1997). Magmatik suların kalk-alkalin kristalin kayalarla etkileşimi buhar bakımından yoğun sıvıların H_2S/SO_2 oranını arttırdığı (<1) bilinmektedir (Rye, 1993). Magmatik sıvıların kaynamasından geriye kalan tuzlu sıvılar yüzeye yakın seviyelerde $Cu \pm Mo \pm Au$ porfiri cevherleşmelerine neden olabilmektedir. Sıcaklığın artmasıyla artan buhar fazı $4SO_2 + 4H_2O = 3H_2SO_4 + H_2S$ reaksiyonunu oluşturur ve açığa çıkan sülfürik asit (H_2SO_4) aşırı asit yıkanmasına ve magmatik hidrotermal bir

ortamda çeşitli oranlarda silika + alümit + kaolinit + pirit birliktelikleri ile arjilik ve piropilitik zonların gelişimine neden olmaktadır. Optik mikroskop incelemelerinde belirlenemeyen ancak $2 \mu m$ 'den küçük tane boyu fraksiyonunu XRD incelemeleri sonucu belirlenebilen krandallitler jarositlerle birlik oluşturmakta olup, çoğunlukla ince-taneli ($<0.1-10 \mu m$) kristaller şeklinde oluştukları ve kayacın genellikle %0.05'inden daha düşük miktarda gözlenmeleri nedeniyle gözden kaçırıldıkları daha önceki araştırmacılarca da belirtilmiştir (Örneğin, Gaboreau vd., 2007). Bununla birlikte, bazı uranyum yataklarında yan kayaç alterasyonu ile ilişkili killi zonlarda bol miktarda gözlemlendiği de rapor edilmiştir (Wilson, 1985; Beaufort vd., 2005; Gaboreau vd., 2005,

2007). Diğer fosfat minerali olan jarositlerden farklı olarak krandalit mineralinin çökeltimini sağlayan kritik faktör ortamda Al'in bulunmasıdır (Rasmussen, 1996). Yazara göre alüminyum fosfat sülfat minerallerinin çökeltilmesi için gerekli Al, feldispatlar, mika veya kaolinitlerin alterasyonu ile sağlanmaktadır. Krandalitler jarositlerle benzer ortamlarda oluşmakla birlikte, yer yer diktlerin eşlik etmesi nedeniyle 200 °C'ye ulaşan sıcaklıklarda da duraylılığını sürdürebilmektedir (Marfil vd., 2013). Krandalit mineralleri yüksek sülfidasyonlu porfiri ve epitermal altın yataklarında ileri arjilik zonu temsil etmektedir (Georgieva vd., 2002; Seres-Hartai ve Földessy, 2003; Hikov vd., 2010; Vouduris ve Melfos, 2012; Georgieva ve Velinova, 2014). Benzer biçimde Ripp vd. (1998), alüminyum-fosfat sülfat minerallerinin PO_4^{-3} iyonlarının yüksek aktivitesi, yüksek oksijen potansiyeli ve geniş pH aralığında (pH 3-8) oluşmakla birlikte, bu minerallerin esas olarak asidik pH koşullarında ileri arjilik alterasyon ürünü kayaçlarda oluştuğunu belirtmiştir.

Kil minerallerinden elde edilen duraylı ve radyojenik izotop verileri, bu mineralleri oluşumunda etkin olan çözümlerin magmatik sularla doğrudan ilişkili olduğunu, herhangi bir deniz suyu veya meteorik su katkısını olmadığını göstermiştir. Bu durum killerin oluşum sırasında alterasyonun geliştiği ortamın yüzeysel/meteorik sulardan etkilenmeyecek biçimde kapalı kaldığını, diğer bir ifadeyle magmatik-hidrotermal bir ortamı işaret etmektedir.

Bu çalışmada elde edilen K/Ar yaş verileri, bölgedeki daha önceki çalışmalarda elde edilen plütonik magmatizma ve alterasyon yaşlarıyla birlikte değerlendirildiğinde (Şekil 9), plütonik kayaçların yaşları bakımından Çöpler ve Çaltı bölgeleri daha erken, Bizmişen ve Karakartal bölgeleri daha geç dönemi işaret etmektedir. Alterasyon yaşları açısından, Çöpler ve Karakartal bölgelerinde serizitler üzerinde gerçekleştirilen Ar/Ar yaşlandırmaları magmatizmadan 5-6 yıl sonraki dönemi işaret ediyor gözükmeyle birlikte,

hata oranlarının çok yüksek olması sağlıklı bir değerlendirme yapılmasını güçleştirmektedir. I-S mineraline ait yaş verisi, jarositlere göre daha yüksek hata oranına sahip olup, bölgede önceki araştırmacılarca belirlenenlerden daha yaşlı magmatik kayaçların olabileceğini ve ilgili yaş verisinin de ilksel magmatik feldispat ve alterasyon ürünü kil yaşlarının ortalaması olabileceğini düşündürmektedir. Jarositli örnekten elde edilen K/Ar yaş verisi (43.6 ± 1 My), plütonik kayaçların yaşlarına (43.75 ± 0.26 - 44.19 ± 0.23 My) çok yakın olup, arjilik alterasyonun plütonik kayaç sokulum sırasında veya hemen hemen sonrasında (< 1 My) başladığını göstermektedir (Şekil 9).

SONUÇLAR

Bu çalışmada, Tetis Alpin-Himalaya orojenik kuşağında açılmalı/genişlemeli tektonik rejim sonucu gelişen orta Eosen yaşlı plütonik sokulumlarla ilişkili Çöpler porfiri altın yatağının arjilik alterasyon özelliklerinin (yayılmı, oluşum koşulları, süresi vb.) belirlenmesi amaçlanmıştır.

Granodiyorit porfir ve diyorit porfirlerle temsil edilen plütonik kayaçların Paleozoyik yaşlı Keban Metamorfileri ve Üst Paleozoyik-Mesozoyik yaşlı Munzur kireçtaşları içerisinde sokulumu sonucu porfiri-epitermal bir Cu-Au yatağı ve hidrotermal alterasyon zonları (potasik, fillik, propilitik, arjilik) gelişmiştir. Önceki araştırmacılarca yerel ve sınırlı alanda geliştiği belirtilen süperjen alterasyonun aksine, geniş yayılım sunan arjilik alterasyon zonlarının varlığı ortaya konulmuştur. Aşırı killeşmiş granodiyorit porfirlerde, ilksel porfiritik doku izlenebilmekte, homojen ve yer yer mikrolaminasyonlar şeklinde ince-kristalli kil ve kuvarslar izlenmektedir. Süngerimsi simektit, lifsi-tüysü I-S ve levhamsı kaolinitler feldispatları ornatmış ve boşluklarda neoformasyon sonucu gelişmişlerdir. Kuvars ve jarositler özşekilli kristaller, kristobalit ve krandalitler ise sırasıyla kurtçuk ve ince granüler topluluklar halinde gözlenmekte olup, çözümlenmeden itibaren doğrudan

çökelmişlerdir. Arjilik alterasyon kuvars/kristobalit, smektit, kaolinit, karışık-tabakalı illit-smektit/I-S, krandsallit ve jarosit mineralleriyle temsil edilmekte ve düşük pH (çoğunlukla asidik ve kısmen nötral) ve düşük sıcaklık (< 200 °C) koşullarını temsil etmektedir. Arjilik zona ait örnekler fillik zona yakın iç kesimlerde (ileri arjilik zon) kuvars + I-S, sıcaklığın düşük olduğu dış kesimlerde kuvars + Ca-simektit + kaolinit birliktelikleriyle temsil edilmektedir. Simektit, I-S ve ender gözlenen illitler dioktahedral bileşimli olup, köken kayalık (granodiyorit porfir) bileşimine yakın mineral kimyasına sahiptir. Simektit, I-S ve illitlerin kimyasal bileşimleri benzer köken kayalık ve sıvı bileşimini yansıtır biçimde dereceli değişim sunmaktadır. Diğer bir ifadeyle bu minerallerin benzer kimyasal bileşimleri ve kimyasal bileşimlerindeki dereceli geçişler, bunların arjilik alterasyon sırasında geliştiğini, kimyasal bileşimlerindeki değişimlerin ise ortamdaki sıcaklık ve pH değişimleriyle ilişkili olduğunu göstermiştir. I-S'lerin O-H izotop bileşimi, düşük sıcaklık koşullarında ve magmatik suyun baskın olduğu bir oluşumu göstermektedir. Jarosit içeren örneğin K/Ar yaş verisi (43.6 ± 1.0 My), arjilik alterasyonun plütonik sokulumun hemen sonrasında (<1 My) başladığına işaret etmektedir. Elde edilen bulgular, Çöpler porfiri-epitermal altın yatağında düşük sıcaklık koşullarında (<200 °C) gelişmiş, alüminyum fosfat ve demir sülfat minerallerinin de geliştiği geniş yayılım sunan bir arjilik alterasyonun varlığını ortaya koymuştur.

KATKI BELİRTME

Yazarlar, Çöpler yatağının incelenmesine izin veren ANAGOLD Madencilik firması yetkililerine ve arazi çalışmaları ve örnekleme sırasındaki katkılarından dolayı Jeoloji Mühendisi Emrah Tüvar'a teşekkürü bir borç bilirler. Yazarlar ayrıca, makaleyi titizlikle inceleyerek yapıcı öneriler sunan ve makalenin geliştirilmesine katkı sağlayan Hüseyin Yalçın (Cumhuriyet Üniversitesi) ve

Namık Aysal'a (İstanbul-Cerrahpaşa Üniversitesi) teşekkür ederler.

EXTENDED SUMMARY

The Çöpler porphyry-epithermal gold deposit is associated with middle Eocene (43.75 to 44.19 Ma) intrusive rocks related to an extensional tectonic phase in the Tethyan Alpine-Himalayan orogenic belt. The intrusive rocks were emplaced into Late Paleozoic–Mesozoic metapelite and metacarbonate rocks (Keban Metamorphites and Munzur Limestone), creating the porphyry-epithermal Cu-Au deposit and hydrothermal alteration zones, i.e., potassic, phyllic, propylitic and argillic zones, as the temperature decreased. In this study we determined the mineralogic-petrographic properties of extensive argillic alteration zones, but not the local and limited supergene alteration as reported by previous authors. The data was gathered by optical and scanning electron microscopy (SEM and SEM-EDS), X-ray diffraction (XRD), O-H isotope geochemistry and K-Ar dating from samples in the argillic alteration zones.

Optical microscopic (OM) observations show that the primary magmatic porphyritic texture may be observed even in the most intensely altered samples from argillic zones indicating the host-rocks are granodiorite porphyry and diorite porphyry rocks. The fine-grained clay and quartz crystals are both homogeneous through the samples and as micro-laminations in the more intensely argillized granodiorite porphyry samples. Scanning electron microscope (SEM) investigations show smectite and I-S minerals exhibit sponge- and honeycomb-like flaky and fibrous shapes, whereas illite and kaolinites are present as platy crystals. Quartz and jarosite have euhedral crystals, critobalites are shown as worm-like aggregates. The potassic alteration (biotite, K-feldspar) indicating high temperature conditions was followed by phyllic alteration (quartz, sericite) and argillic alteration

(quartz/cristobalite, crandallite $[CaAl_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot (H_2O)]$, jarosite, smectite, kaolinite, mixed-layered illite-smectite/I-S) as the temperature decreased. The samples from the argillic zone contain quartz + I-S, quartz + crandallite + jarosite and cristobalite in the inner parts (advanced argillic zone) close to phyllic zone, whereas quartz + smectite + kaolinite associations are present in the outer parts (argillic zone). Crandallite minerals are known as an indicator mineral for the advanced argillic zone of high sulfidation porphyry-epithermal gold deposits.

The assemblages of kaolinite + cristobalite + quartz indicate high acidic ($pH < 5$) and low temperature (< 100 °C) conditions for the argillic alteration. The presence of smectite and I-S demonstrates the change of pH conditions from acidic to neutral conditions. Smectites have a dioctahedral composition ($d_{060} < 1.500$ Å) and their Al contents are between 1.47 and 1.66 a.p.f.u. I-S minerals have also a dioctahedral composition and contain high illite component (R3 ordering, I85-S15) and their tetrahedral Al and interlayer K contents are 1.66-1.71 and 0.58-0.75, respectively. Clays (dioctahedral smectite and I-S and kaolinite) from the argillic alteration zones reflect Al-rich compositions, which is a reflection of the host-rock composition, i.e., granodiorite porphyry, and the source of the clay-forming fluids. The mineral chemistry of smectite, I-S and illite reflect the same fluid origin and/or source rocks and show a gradual change of their chemical composition related to the decreasing temperatures during their formation. In summary, all these clays were formed during argillic alteration and the changes of their chemical composition are related to changes of temperature and pH conditions.

Oxygen and hydrogen isotope compositions of I-S indicate low temperature conditions and a fluid that dominantly originated from magmatic waters. The isotopic composition of the clay-forming fluid clearly demonstrates the absence of sea water and/or meteoric water contributions.

Therefore, the alterations were predominantly closed system events as part of the magmatic-hydrothermal system.

K/Ar ages from jarosite-bearing sample (43.6 ± 1.0 Ma) indicates that the advanced argillic alteration started during or shortly after the pluton intrusion ($43.75 \pm 0.26 - 44.19 \pm 0.23$ Ma), i.e., < 1 Ma. In contrast, the K/Ar ages of I-S (50.2 ± 2.2 Ma) gave an older age than the pluton intrusion; therefore, it cannot represent an alteration age. The main reason for this age could be that it represents an older magmatic intrusion remnant. Therefore, this age could come from the primary magmatic K-feldspars and clays.

As a final conclusion, the study demonstrates that the presence of a widely distributed argillic alteration around the potassic and phyllic alteration zones was developed under low temperature conditions (< 200 °C) in association with the aluminum phosphate and iron phosphate minerals.

ORCID

Ömer Bozkaya  <https://orcid.org/0000-0002-8474-8600>

Gülcan Bozkaya  <https://orcid.org/0000-0002-7336-0707>

Nurullah Hanılçı  <https://orcid.org/0000-0002-7720-1551>

DEĞİNİLEN BELGELER

Akçay, M., Gümrük, O., McInnes, B., Evans, N., Jourdan, F. and Tossalina, F., 2016. Temporal development of magmatism in the region of Sivas-Erzincan and its effects on the occurrence of Çöpler, Karakartal and Findiklidere ore deposits: a geochronological approach. 7th Geochemistry Symposium, 16-18 May 2016, Antalya, Turkey, p. 65.

Aktimur, T., 1986. Geology of Erzincan, Refahiye and Kemah Regions. General Directorate of Mineral Research and Exploration (MTA), Ankara, Report No. 7932.

- Aslan, N., Akçay, M., Gümrük, O., Szabo, C. and Guzmics, T., 2013. Multi-phase complex fluid inclusions from Çöpler (İliç, Erzincan, Central East Turkey) porphyry deposit, Abstract Book, ECROFI-XXII, 145-146.
- Beaufort, D., Patrier, P., Laverret, E., Bruneton, P., and Mondy, J., 2005. Clay alteration associated with Proterozoic unconformity-type uranium deposits in the East Alligator River uranium field (Northern Territory, Australia). *Economic Geology*, 100, 515-536.
- Bozkaya, Ö. and Yalçın, H., 2010. Geochemistry of mixed-layer illite-smectites from an extensional basin, Antalya Unit, Southwestern Turkey. *Clays and Clay Minerals*, 58, 5, 644-666.
- Bozkaya, Ö., Yalçın, H. and Schroeder, P.A., 2017. Two-step mode of clay formation in the extensional basins: Cambrian–Ordovician clastic rocks of the Antalya unit, SW Turkey. *Clay Minerals*, 52, 365-389.
- Boztuğ, D., Harlavan, Y., Arehart, G.B. and Avcı, N., 2006. K–Ar age, whole-rock and isotope geochemistry of A-type granitoids in the Divriği–Sivas region, eastern-central Anatolia, Turkey. *Lithos*, 97, 193-218.
- Canbaz, O. and Gökçe, A., 2014. Microthermometric and stable isotopic (O and H) characteristics of fluid inclusions in the porphyry related Çöpler (İliç - Erzincan) gold deposit, central eastern Turkey. *Central European Journal of Geosciences (Open Geosciences)*, 6(2), 139-147.
- Corbett, G.J. and Leach, T.M., 1998. Southwest Pacific Rim Gold-Copper Systems: Structure, Alteration, and Mineralization. Society of Economic Geologists, Special Publication, No. 6. 237 p.
- Craig, H., 1961. Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133, 1702-1703.
- Elders, W.A., Hoagland, J.R., McDowell, S.D. and Cobo, J.M., 1979. Hydrothermal mineral zones in the geothermal reservoir of Cerro Prieto. *Geothermics*, 8, 201-209.
- Gaboreau, S., Beaufort, D., Viellard, Ph., Patrier, P. and Bruneton, P., 2005. Aluminum phosphate-sulphate minerals associated with Proterozoic unconformity-type uranium deposits in the East Alligator River Uranium Field, Northern Territories, Australia. *The Canadian Mineralogist*, 43, 813-827.
- Gaboreau, S., Cuney, M., Quirt, D., Beaufort, D., Patrier, P. and Mathieu, R., 2007. Significance of aluminium phosphate-sulfate minerals associated with U unconformity-type deposits: The Athabasca basin, Canada. *American Mineralogist*, 92, 267-280.
- Gat, J.R., Shemesh, A., Tziperman, E., Hecht, A., Georgopoulos, D. and Basturk, O., 1996. The stable isotope composition of waters of the eastern Mediterranean Sea. *Journal of Geophysical Research*, 101, 6441-6451.
- Georgieva, S. and Velinova, N., 2014. Florencite-(Ce, La, Nd) and crandallite from the advanced argillic alteration in the Chelopech high-sulphidation epithermal Cu-Au deposit, Bulgaria. *Comptes rendus de l'Académie Bulgare des Sciences*, 67, 12, 1669-1678.
- Georgieva, S., Velinova, N., Petrunov, R., Moritz, R. and Chambefort, I., 2002. Aluminium phosphate-sulphate minerals in the Chelopech Cu-Au deposit: Spatial development, chemistry and genetic significance. *Geochemistry, Mineralogy and Petrology*, Sofia, 39, 39-51.
- Hikov, A., Lerouge, C. and Velinova, N., 2010. Geochemistry of alunite group minerals in advanced argillic altered rocks from the Asarel porphyry copper deposit, Central Srednogie. *Review of the Bulgarian Geological Society*, 71, 133-148.
- Imer, A., Richards, J.P. and Creaser, R.A., 2013. Age and tectono-magmatic setting of the Eocene Çöpler-Kabataş magmatic complex and porphyry-epithermal Au deposit, East-Central Anatolia, Turkey. *Mineralium Deposita*, 48, 557-583.
- Imer, A., Richards, J.P. and Muehlenbachs, K., 2016. Hydrothermal evolution of the Çöpler porphyry-epithermal Au deposit, Erzincan Province, central eastern Turkey. *Economic Geology*, 111, 1619-1658.
- Jankovic, S., 1986. Tethyan Eurasian Metallogenic Belt: relations of mineral associations and their tectonic setting. *Geotectonica et Metallogenia*, 10, 99-124.

- Jingwen, M., Pirajno, F., Lehmann, B., Maocheng, L. and Berzina, A., 2014. Distribution of porphyry deposits in the Eurasian continent and their corresponding tectonic settings. *Journal of Asian Earth Sciences*, 79, 576-584.
- Kuşçu, I., Kuşçu, G.G., Tosdal, R.M., Ulrich, T.D. and Friedman, R., 2010. Magmatism in the southeastern Anatolian orogenic belt: transition from arc to post-collisional setting in an evolving orogen. In: Sosson, M., Kaymakci, N., Stephenson, R.A., Bergerat, F., Starostenko, V. (eds) *Sedimentary Basin Tectonics from the Black Sea and Caucasus to the Arabian Platform*. Geological Society, London, Special Publications, 340, 437-460.
- Kuşçu, I., Tosdal, R.M., Gençalioglu-Kuşçu, G., Friedman, R. and Ullrich, T.D., 2013. Late Cretaceous to middle Eocene magmatism and metallogeny of a portion of the southeastern Anatolian orogenic belt, east-central Turkey: *Economic Geology*, 108, 641-666.
- Marfil, R., La Iglesia, A., Estupiñan, J., 2013. Origin and nature of the aluminium phosphate-sulphate minerals (APS) associated with uranium mineralization in Triassic red-beds (Iberian Range, Spain). *Estudios Geológicos*, 69, 21-34.
- Martínez-Serrano, R.G., 2002. Chemical variations in hydrothermal minerals of the Los Humeros geothermal system, Mexico. *Geothermics*, 31, 579-612.
- Meunier, A., Velde, B., 2004. *Illite: Origins, Evolution and Metamorphism*. Springer Science, 286 p.
- Mineral Research and Exploration Institute of Turkey (MTA), 2002. *Geologic map of Turkey (Sivas Quadrangle)*, Ankara, Mineral Research and Exploration Institute of Turkey, scale 1:500,000, 1 sheet.
- Moore, D.M. and Reynolds, R.C., Jr., 1997. *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford University Press, Oxford, 378 pp.
- Önal, A., Boztuğ, D., Kürüm, S., Harlavan, Y., Arehart, G.B. and Arslan, M. 2005. K-Ar age determination, whole-rock and oxygen isotope geochemistry of the post-collisional Bizmişen and Çaltı plutons, SW Erzincan, Eastern Central Anatolia, Turkey. *Geological Journal*, 40, 457-476.
- Özgül N., Turşucu A., Özyardımcı N., Şenol M., Bingöl İ. and Uysal S., 1981. *Geology of Munzur Mountains*. General Directorate of Mineral Research and Exploration (MTA), Ankara, Report No. 6995.
- Özgül, N. and Turşucu, A., 1984. Stratigraphy of the Mesozoic carbonate sequence of the Munzur mountains (eastern Turkey), in Tekeli O. And Göncüoğlu M. C., eds., *Geology of the Taurus Belt*. General Directorate of Mineral Research and Exploration (MTA), Ankara, 173-181.
- Özer E., 1994. Stratigraphy of the Munzur mountains (Kemah-İliç-Erzincan), *Bulletin of the Geological Society of Turkey*, 37, 53-64.
- Pirajno, F., 2010. *Hydrothermal Processes and Mineral Systems*. Springer, London, 1250 p.
- Rasmussen, B., 1996. Early-diagenetic REE-phosphate minerals (florencite, gorceixite, crandallite and xenotime) in marine sandstones: a major sink for oceanic phosphorus. *American Journal of Science*, 296, 601-632.
- Ripp, G.S., Kanakin, S.V. and Shcherbakova, M.N., 1998. Phosphate mineralisation in metamorphosed high-alumina rocks of Ichetuyskoye ore occurrence (south-west Transbaikali). *Zapiski Vsesoyuznogo Mineralogicheskogo Obschestva*, 127, 6, 98-108.
- Rye, R.O., 1993. The evolution of magmatic fluids in the epithermal environment: The stable isotope perspective. *Economic Geology*, 88, 733-753.
- Rye, R.O. and Alpers, C.N., 1997. The stable isotope geochemistry of jarosite. *USGS Open-File Report*, 97-88.
- Rye R.O., Bethke, P.M. and Wasserman, M.D., 1992. The stable isotope geochemistry of acid sulfate alteration. *Economic Geology*, 87, 225-262.
- Savin, S.M. and Epstein, S., 1970. The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of clay minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 34, 25-42.
- Savin, S.M. and Lee, M., 1988. Isotopic studies of phyllosilicates. Pp. 189-223 in: *Hydrous Phyllosilicates* (S.W. Bailey, editor). *Reviews in Mineralogy*, 19, Mineralogical Society of America, Washington, D.C.
- Seres-Hartai, E. and Földessy, J., 2003. Mineralogy of gold and the characteristics of host rock in the Podpolom (Klokoč) high sulfidation type

- epithermal deposit. *Acta Montanistica Slovaca Ročník*, 8, 22-29.
- Sheppard, S.M.F., Nielsen, R.L. and Taylor, H.P., Jr., 1969. Oxygen and hydrogen isotope ratios of clay minerals from porphyry copper deposits. *Economic Geology*, 64, 755-777.
- Taylor Jr., H.P., 1979. Oxygen and hydrogen isotope relationships in hydrothermal mineral deposits. Pp. 236-272 in: *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 2nd ed. (H.L. Barnes editor). John Wiley & Sons, New York.
- Tunç, M., Özçelik, O., Tutkun, Z. and Gökçe, A., 1991. Basic geological characteristics of the Divriği-Yakuplu-İliç-Hamo (Sivas) area, *Turkish Journal Engineering and Environmental Sciences*, 15, 225-245.
- Voudouris, P.C. and Melfos, V., 2012. Aluminum-phosphate-sulfate (APS) minerals in the sericitic advanced argillic alteration zone of the Melitena porphyry-epithermal Mo-Cu ± Au ± Re prospect, western Thrace, Greece. *Neues Jahrbuch für Mineralogie - Abhandlungen (Journal of Mineralogy and Geochemistry)*, 190, 11-27.
- Weaver, C.E. and Pollard, L.D., 1973. *The Chemistry of Clay Minerals. Developments in Sedimentology*, 15, Elsevier, Amsterdam, 213 pp.
- Wilson, J.A., 1985. Crandallite group minerals in the Helikian Athabasca group in Alberta, Canada. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 22, 637-641.
- Yeh, H.-W., 1980. D/H ratios and late stage dehydration of shales during burial. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 341-352.