

The Behavior of Elements and Mass Changes during Hydrothermal Alteration/Mineralization of Eastern Black Sea Volcanites, Turkey

Muazzez Çelik Karakaya ve Necati Karakaya

Selçuk Üniversitesi Muh.-Mim. Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Konya, 42079, Türkiye
(e-mail: mzzclk@hotmail.com)

The volcanic rocks are composed of lavas and pyroclastics predominantly andesitic to dacitic, and partly rhyolitic and rhyodacitic in composition. Widespread and intense hydrothermal alteration associated with volcanogenic massive sulfide and vein-type sulfide deposits are observed throughout Upper Cretaceous aged in the Eastern Black Sea volcanogenic province. The ore deposits are accompanied by intense potassic, phyllic (sericitic), argillic, silicic, propylitic and hematitic alteration. Orthoclase (adularia) and/or sanidine are the main minerals of the potassic alteration, together with biotite and quartz accompanied by varying quantities of other minerals i.e., albite, kaolinite. Argillic alteration is characterized by the formation of clay minerals illite, montmorillonite, kaolinite group minerals and partly alunite. Phyllic alteration is typified by illite, quartz and pyrite. Low quartz, trydimite, cristobalite and opal are the most common minerals of the silicic alteration. Hematite, goethite, barite and jarosite are observed in the hematitic alteration. Epidote and/or zircon, calcite and chlorite are main constituents of the propylitic alteration. To investigate the effects of hydrothermal alteration on the chemistry of the volcanic rocks, in addition to mineralogical analysis of the parent and altered rocks, chemical compositions (major and trace elements, including rare-earth elements (REE)) were analyzed.

The six main mineralization-related alteration episodes have been studied in terms of mass transfer and element mobility during the hydrothermal evolution of the Eastern Black Sea volcanics. The correlation coefficient of Al_2O_3 with major oxides, except SiO_2 , was moderately-strongly positive. TiO_2 is the most immobile element and shows high correlation coefficients with especially Fe_2O_3 ($r = 0.87$) and the other major elements. Major element composition reflects different types of alteration processes taking places in the hydrothermal system. All major oxides gained mass in all altered sample groups in different quantities, except CaO and MgO. The latter oxides showed enrichment in smectitic and propylitic alteration. Elements commonly assumed to be immobile (e.g. Y, Zr, Nb, Hf, TiO_2 , Al_2O_3 and REE) show variation in mass calculation. Mass gaining of LREEs are higher than other RE elements in all sample groups. LREE are nearly immobile whereas HRE elements show different behavior in different rock groups. The HFSE and TRTE are slightly mobilised in weakly-altered rocks, but enriched in other alteration types. HFSE, TRTE, REE and LILE show mass gaining nearly in all sample groups in different quantities. LREE are generally retained in illitic and smectitic samples, while HFSE and TRTE conserved in hematitic samples and LILE in potassic and illitic samples.

The results of the study demonstrate notable differences in the REE behavior in the different sample groups. The potassic, hematitic, illitic and smectitic altered rock groups are characterized by moderate LREE enrichment ($(La/Yb)_{cn} = 8.18, 8.95, 10.49$ and 11.03 , respectively) while other rocks groups have slight LREE enrichment. Most of the samples have pronounced strong and/or slight negative Eu anomalies ranging from 0.35 to 0.88 while hematitic and propylitic rock samples have slight positive Eu anomalies (1.5 and 1.11, respectively). The positive anomaly of Eu may suggest that Eu is being concentrated in hydrothermal epidote and iron hydroxides after its release from plagioclase to the geothermal fluid. Most of samples show positive Ce anomalies, except hematitic (0.95) and smectitic (0.97) samples. The data reveal that Ce is only fractionated from other rare earth elements (REE) due to formation of Ce^{4+} under oxidizing conditions, while other REE remain trivalent

Key words: Eastern Black Sea, hydrothermal alteration, mass changes, trace element

Doğu Karadeniz Volkanitlerinin Hidrotermal Alterasyonu, Kütle Değişimleri ve İz Elementlerin Davranışı

Doğu Karadeniz volkanojenik provensi Üst Kretase yaşlı andezitik, dasitik ve kısmen riyolitik, riyodasitik lav ve piroklastiklerden oluşur. Söz konusu provens içerisinde volkanojenik masif sülfür ve damar tipi sülfür yatakları ile ilişkili olarak yaygın ve yoğun hidrotermal alterasyon gözlenir. Bölgedeki maden yatakları çevresinde yoğun potasik, fillik, arjilik, silisik, piropilitik ve hematitik alterasyonlar oluşmuştur. Ortoklaz (adularya) ve/veya sanidin potasik alterasyonun ana minerallerini oluştururken biyotit, kuvars ise kaolinit ve albit gibi minerallerle kısmi bollukta gözlenmiştir. Arjilik alterasyonda illit, montmorillonit, kaolinit gibi kil mineralleri ile kısmen de alunit belirlenmiştir. İllit, kuvars ve pirit fillik alterasyonun tipik mineralleridir. Düşük kuvars, tridimit, kristobalit ve opal silisik alterasyonun en yaygın minerallerini oluşturur. Hematit, götit, barit ve jarosit hematitik alterasyonu, epidot/zeosit, kalsit ve klorit piropilitik alterasyonda belirlenen minerallerdir. Volkanik kayaların kimyasal bileşiminde oluşan değişiklikleri belirlemek amacıyla mineralojik analizlere ilaveten ana ve altere kayaların kimyasal bileşimi (ana ve REE ile birlikte iz element analizleri yapılarak) belirlenmiştir.

Doğu Karadeniz volkaniklerinin hidrotermal alterasyonu sırasında element hareketliliği ve kütle değişimi, altı ana mineralizasyon/alterasyon ilişkisi üzerinde incelenmiştir. Al_2O_3 , SiO_2 dışındaki diğer ana element oksitlerle ilişkisi orta-kuvvetli pozitif korelasyon sunmuştur. TiO_2 ise özellikle Fe_2O_3 ile ($r = 0.87$) ve diğer oksitlerle kuvvetli pozitif ilişki sunar ve en az hareketli element olarak izlenmiştir. İncelenen numune gruplarının ana element oksit bileşimi hidrotermal sistemde farklı türde alterasyon olaylarının geliştiğini göstermiştir. Bütün oksitler, CaO ve MgO hariç, bütün numune gruplarında kütle kazanırken CaO ve MgO sadece piropilitik ve simektitik alterasyonda kütle kazanmıştır. Hareketsiz olarak kabul edilen elementler (örn. Y , Zr , Nb , Hf , TiO_2 , Al_2O_3 ve REE) kütle hesaplamalarında değişiklik göstermişlerdir. LRE elementlerinde gözlenen kütle kazanımı diğer RE elementlerine göre oldukça yüksektir. LRE hareketsizlik gösterirken HRE elementlerinin davranışı değişiklik göstermiştir. HFS ve TRT zayıf altere kayalarda hafif taşınma gösterirken diğer kayalarda zenginleşmiştir. HFSLIL elementlerinde REE elementlerine oranla aşırı zenginleşme olurken HFS, TRT, REE ve LIL elementleri genelde bütün örnek gruplarında farklı düzeyde zenginleşmiştir. LRE elementlerinin kütle kazanımı diğer RE elementlerinden yüksek ise bu elementler genellikle illitik ve simektitik numunelerde zenginleşme gösterirken HFS ve TRT elementleri hematitik ve LIL elementleri potasik ve illitik numunelerde biriktirilmiştir.

Elde edilen verilerle farklı kayaç gruplarında REE elementlerinin davranışlarında önemli farklılıklar belirlenmiştir. Potasik, hematitik, illitik ve simektitik kayaç gruplarında LRE elementleri orta düzeyde zenginleşme gösterirken $((La/Yb)_{cn} = 8.18, 8.95, 10.49$ ve 11.03 , sırasıyla) diğer kayaç gruplarında hafif LRE elementleri zenginleşmiştir. Kayaç gruplarının çoğunluğunda 0.35 ile 0.88 arasında değişen kuvvetli ve/veya hafif negatif Eu^* anomalisi gözlenirken, hematitik ve piropilitik kayalarda hafif pozitif Eu^* anomalisi belirlenmiştir (1.5 ve 1.11, sırasıyla). Pozitif Eu anomalisi, Eu 'un plajiyoklazın bileşiminden çözümlenerek taşınması sonrasında hidrotermal epidot ve demir hidroksitlerde tutunması ile ilişkilidir. Kayaç gruplarının çoğunluğunda hematitik (0.95) ve simektitik (0.97) örnekler hariç, pozitif Ce^* anomalisi tespit edilmiştir. Hemen hemen tüm örnek gruplarında HFS, TRT, LIL ve RE elementlerinde artış olmuştur. Bu durum oksidasyon şartları altında Ce^{4+} oluşmasıyla diğer RE elementlerinden ayrımlaşırken diğer RE elementlerinin +3 değerliliklerini koruması sonucu oluşmuştur.

Anahtar kelimeler: *Doğu Karadeniz, hidrotermal alterasyonu, kütle değişimi, iz element*