

Vaysal Köyü (Lalapaşa-Edirne) fluoritlerinde sıvı kapanım çalışmaları ve nadir toprak elementleri jeokimyası

Fluid inclusion studies and rare earth elements geochemistry of fluorite from Vaysal village (Lalapaşa-Edirne)

Zeynep AYAN Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, MAT Dairesi, Ankara
İsmet ÖZGENÇ Dokuz Eylül Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, İzmir

Öz

İncelenen fluoritler Istranca masifi içindeki Santoniyen-Kampaniyen yaşlı hipabisal granodiyorit (X)irir sokulumlarıyla ilişkili olan ve Vaysal köyünün 2 km. güneydoğusunda bulunan bir fluoritli kurşun damarından seçilmiştir. Fluorit + kuvars + galen + pirit + kalsit parajenezleriyle belirgin bu damar (ipi cevherleşmede fluorit bir gang minerali olmaktan çok galenle birlikte ekonomik bir cevher minerali konumundadır. Bu damar şekilli yataklanmanın yan kayaçları Prekambriyen yaşlı polimetamorfik kristalen temel kayaçlarıdır.

Fluoritlerde yaklaşık 100 adet iki fazlı (1+g) birincil sıvı kapanım üzerinde mikrotermometrik ölçümler yapılmıştır. Fluoritler için elde edilen ortalama homojenleşme sıcaklığı 275°C dir. Fluoritlerde tuzluluk % 5-10 NaCl eşdeğeri arasında değişmekte olup ortalama değer % 1.5 olarak belirlenmiştir.

Damardaki gang mineralleri olan kuvars ve kalsitlerde yapılan sıvı kapanım ölçümlerinde, kuvars için ortalama 235° C homojenleşme sıcaklığı elde edilmiştir. Kalsitlerde ise sıvı kapanım bulunamamıştır.

Fluoritlerin nadir toprak element derişinileri çok düşük düzeyde olup 0,03-0,9 ppm arasında değişmektedir. Ce/Yb oranları illuoritlerin hafif nadir toprak elementlerince (HNTE) zenginleşme gösterdiklerini belirtir Tb/La oranları damar içindeki fluorit bandında bulunan üç farklı renkteki (koyu mor, açık mor ve beyaz) fluoritlerin aynı zamanda kristallendiklerini gösterir. Kondritlere göre normalleştirilmiş lantanid diyagramlarında, fluoritlerde ortaya çıkan pozitif Ce anomalisi hidrotermal sıvıların kaynaktan düşük oksijen fugasitesine sahip olduklarını, negatif Eu anomalisi de bu koşulların cevherleşme ortamında da devam ettiğini göstermektedir. Tb/La ve Tb/Ca diyagramlarında fluoritlerin hidrotermal kökenli oldukları görülmüştür.

Anahtar Sözcükler: Fluorit, sıvı kapanım, nadir toprak elementleri (NTE), hidrotermal köken.

Abstract

Fluorite samples were collected from a F-Pb vein related with hypabissal granodiorite porphyry intrusions of Santonian-Campanian age within Istranca massif. In this vein type mineralization the fluorite and galena are the dominant ore minerals. Paragenesis consists of fluorite + quartz + galena + pyrite + calcite. The host rock is represented by poly met amorphic crystalline basement of Precambrian age.

Microthermometric measurements on nearly 100 two-phase (1+v) inclusions yield mean homogenization temperature of 275 °C for fluorites. Salinities range from 5 to 10 wt. percent NaCl equivalent, with mean of 7,5 %. Microthermometric measurements on quartz reveal mean homogenization temperature of 235°C. No fluid inclusions have been observed in calcites.

The rare earth element contents of the fluorite is quite variable, ranging from 0,03 to 0,9 ppm and Ce/Yb ratios reflect the dominant trend of light rare earth element (LRIIF) enrichment. The similarity in the Tb/La ratios of dark purple, light purple and white fluorite indicates crystallization at about the same time. Chondrite normalized plot and rare earth element ratios of fluorite reveal persistent positive Ce anomalies, indicating low oxygen fugacities at the source area and negative Eu anomalies indicate the presence of the same conditions at the deposition site. Tb/La and Tb/Ca ratios confirm a hydrothermal origin for fluorites.

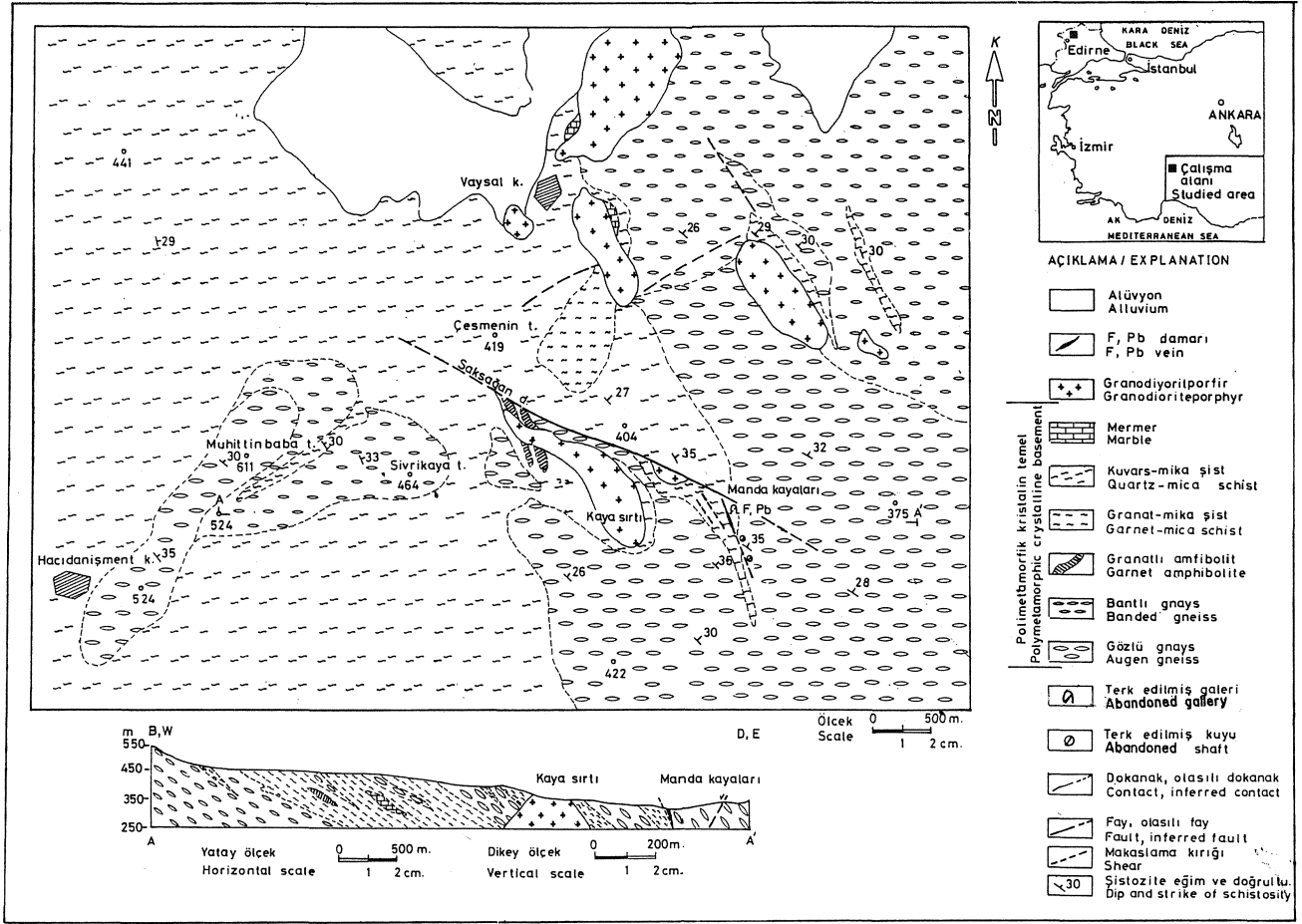
Key Words: Fluorite, fluid inclusion, rare earth elements (REE), hydrothermal origin.

GİRİŞ

Vaysal köyü Istranca masifinin orta kısmında ve Edirne'nin 23 km. kuzeyinde yer alır (Şekil 1). Istranca masifinde Karadeniz kıyılarından başlayarak Bulgaristan kesimine kadar olan bölgede değişik yaş ve türde kayaçlarla, değişik tipte sülfid cevherleşmeleri izlenmektedir. Bu cevherleşmelerin bir kısmı Üst Triyas yaşlı kuvars-latit ve bazalt bileşimli metavolkanik kayaçlar ve kalkıştı istifi içinde gelişen ve başlıca galen-

sfalerit-kalkopirit-piril parajenezleriyle belirgin tabaka şekilli (stratiform) cevherleşmelerdir (Üşümezsoy, 1990). Istranca masifi içinde KB-GD gidişli bir zon boyunca granodiyoritik ve monzonitik sokulumlar yer alır (Tokel ve AykoL 1987; Üşümezsoy 1988 b). Bu sokulumlara bağlı olarak porfiri tip molibden ve bakır cevherleşmeleri oluşmaktadır.

Vaysal köyü civarında bulunan fluoritli kurşun cevherleşmesi damar tipi yalakanma özelliği ile masifte



Şekil 1. Vaysal köyü civarının basitleştirilmiş jeoloji haritası.

Figure 1. Simplified geologic map of the vicinity of Vaysal village

görülen diğer cevherleşmelerden ayrılır. Denkel (1955) bu yatakta yaptığı çalışmada, cevherleşmenin granitoid sokulumları ile ilişkili ve fay kontrollü olduğunu belirtmektedir. Çalışma alanı içindeki birçok küçük damarın yanısıra ekonomik öneme sahip tek bir damardan oluşan cevherleşme 25 yıl önce F ve Pb için işletilmiştir.

yaşlı Istranca batoliti olarak bölümlenir (Üşümezsoy, 1990).

Halen terk edilmiş bulunan galeriler temizlenerek damar kalıntılarına ulaşılmış ve fluorit örnekleri buradan seçilmiştir. Çalışma kapsamında, damardaki fluorit bandı içindeki farklı renkli fluorit örneklerinde sıvı kapanım çalışmaları ve nadir toprak element analizleri yapılmıştır. Sıvı kapanım çalışmaları için M.T.A Genel Müdürlüğü MAT Dairesi laboratuvarlarında bulunan çift amaçlı ısıtma-soğutma tablası kullanılmıştır. Nadir toprak element analizleri X-RAL Kanada laboratuvarlarında ICP yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Fluoritlerin Ca analizleri D.E.Ü Jeoloji Bölümü laboratuvarlarında atomik absorpsiyon yöntemi ile yapılmıştır.

Trakya bloğu, Prekambriyen yaşlı granıys ve şistler ile Hersinyen orojenezi şuasında yerleşmiş granitlerden yapıldır. Istranca masifindeki bu derin kıtasal kabuk çok fazlı metamorfik ve mağmatik evrim geçirmiştir. Hersinyen orojenezinde, amfibolit fasiyesindeki metamorfizma sürecini takip eden dönemde granitler oluşur. Jura öncesi gelişen metamorfizma sonucu da bu granitler, gözlü ve bantlı gnayslara dönüşmektedir (Üşümezsoy, 1988 a).

BÖLGESEL JEOLJİ

Istranca metamorfik kuşağı ise Triyas-Jura yaşlı kırıntılı çökellerden türeyen metagrovak, metapelit, kuvarsit ve fillit ile volkanitlerden türeyen klorit-biyotit şistlerden oluşur (Üşümezsoy, 1990).

Istranca masifi, Kırklareli granitik temeli (Trakya bloğu), Istranca metamorfik kuşağı ve Geç Kretase

Istranca batoliti, Istranca masifi içinde KB-GD gidimli bir zon boyunca izlenen Santoniyen-Kampaniyen yaşlı (Tokel ve Aykol, 1987) sığ ve derin sokulumlu kayalardan oluşur. Esas olarak granodiyoritik ve monzonitik bileşimli bu kayalar batolit, sil ve stoklar şeklinde yer yer Jura yaşlı formasyonları, yer yer de polimetamorfik kristalin temeli keserek ortama yerleşir.

YÖRESEL JEOLojİ

inceleme alanının jeoloji haritası Şekil 1'de ve genelleştirilmiş sütun kesiti de Şekil 2'de verilmiştir. Yörede temeli Prekambriyen yaşlı polimetamorfik kristallen kayaçlar oluşturur. Başlıca kuvars-mika şist, granat-mika şist, granatlı amfibolit ile bantlı ve gözlü gnaylardan yapılmış bu temel içindeki litolojik birimler arasında birbirinden kesin sınırlarla ayrılmayan dokanak ilişkileri gözlenmektedir. Bantlı ve gözlü gnayslar içinde ince şist dilimleri olduğu gibi, şistler içinde de kalın gnays dilimleri izlenmektedir. Gnays ve şistler birbirleriyle yanıl geçişli olup, uyumlu şistozite yönleri gösterirler. Üşümezsoy (1988 a), bantlı ve gözlü gnaysların, Jura öncesi ortamda gelişen ve amfibolit fasiyesine kadar ulaşan metamorfizma sonucu, Prekambriyen temel içine Hersinyen orojenezinde şaşısında sokulmuş granitlerden tünediğini belirtmektedir.

Polimetamorfik kayaçlar, granodiyorit porfir türündeki şış sokulum kayaçları tarafından kesilir. Vaysal köyü güneydoğusunda ve Saksavaşan dere fayı boyunca küçük stoklar şeklinde bulunan granodiyorit porfirlerde metamorfizma izlerine rastlanmamıştır. Hipidyomorf doku sunan bu kayaçta başlıca kayaç yapıcı mineraller

plajiyoklas, K-feldspat, kuvars, biyotit ve amfiboldür. Bu kayacın ince kesitlerinde plajiyoklaslar özşekilli ve iri kristaller halinde gözlenir. Kuvars, K-feldspat, biyotit ve amfiboller ise özşekilli ve yan özşekilli kristaller halinde bulunur. Aksesuar mineraller olarak sfen, apatit, zirkon ve allanit belirtilebilir. Bu kayaçlar mineralojik bileşimleri ve jeolojik konumları itibarıyla, Üşümezsoy (1988 b) ve Tokel ve Aykol (1987) tarafından tanımlanan ve Kırklareli'den Edirne'nin kuzeyine kadar uzanan kuşakta varlıkları belirtilen Santoniyen-Kampaniyen yaşlı granodiyoritik ve monzonitik sokulumlara benzerlik sunarlar.

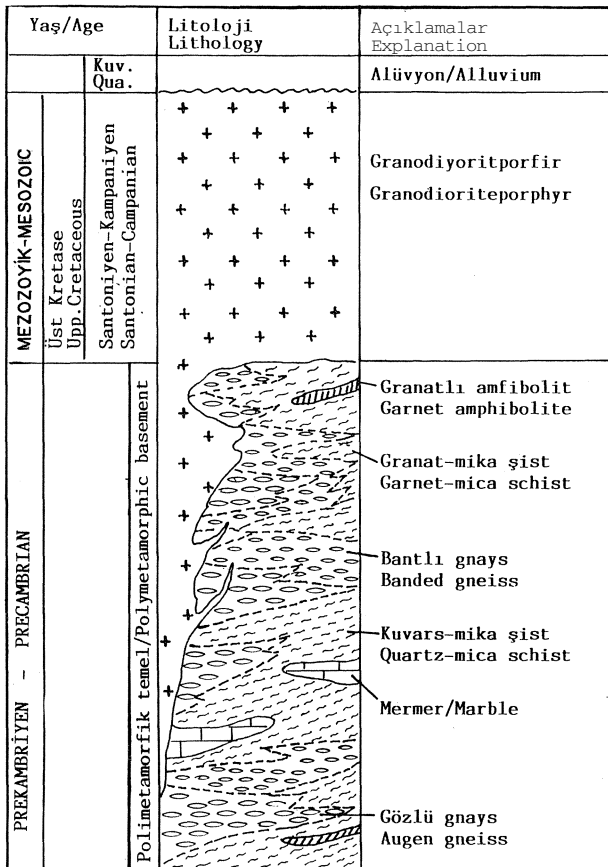
FLUORİT-GALEN CEVHERLEŞMESİ

Cevherleşme granodiyorit porfir sokulumları ile ilişkili, şist ve gnayslar içinde gelişmiş damar tipi bir cevherleşmedir. Bu özelliği ile cevherleşme, Istranca masifi içinde baskın olarak görülen porfiri ve stratiform tip cevherleşmelerden ayrılır. Cevherleşme yöredeki K 65 B doğrultulu Saksavaşan dere fayına bağlı olarak gelişen makaslama kırıkları içinde asimetrik damar dolgu şeklinde görülmektedir. Ekonomik önemi olmayan birçok küçük damarın yanı sıra, Manda kayaları mevkiinde bulunan bir damar ekonomik öneme sahiptir (Şekil 1). Bu damarın 25 yıl kadar önce hem fluorit hem de galen için işletildiği yöre halkınca bilinmektedir. Damar K50° B doğrultulu ve 35°KD'ya eğimlidir. Uzunluğu kesikli olarak 280 m. ve genişliği 0,70 m. dir. Damar içindeki fluorit bandının kalınlığı eski işletme izlerine göre 0,30 m dir. Fluorit bandı içinde koyu mor, açık mor ve beyaz fluoritler egemendir. Fluorit kristalleri zaman, zaman 3 cm. boyutlarına ulaşır. Fluorit ve galen damardaki baskın cevher mineralleridir. Parajenez fluorit + kuvars + galen + pirit + kalsit şeklinde gelişmiştir.

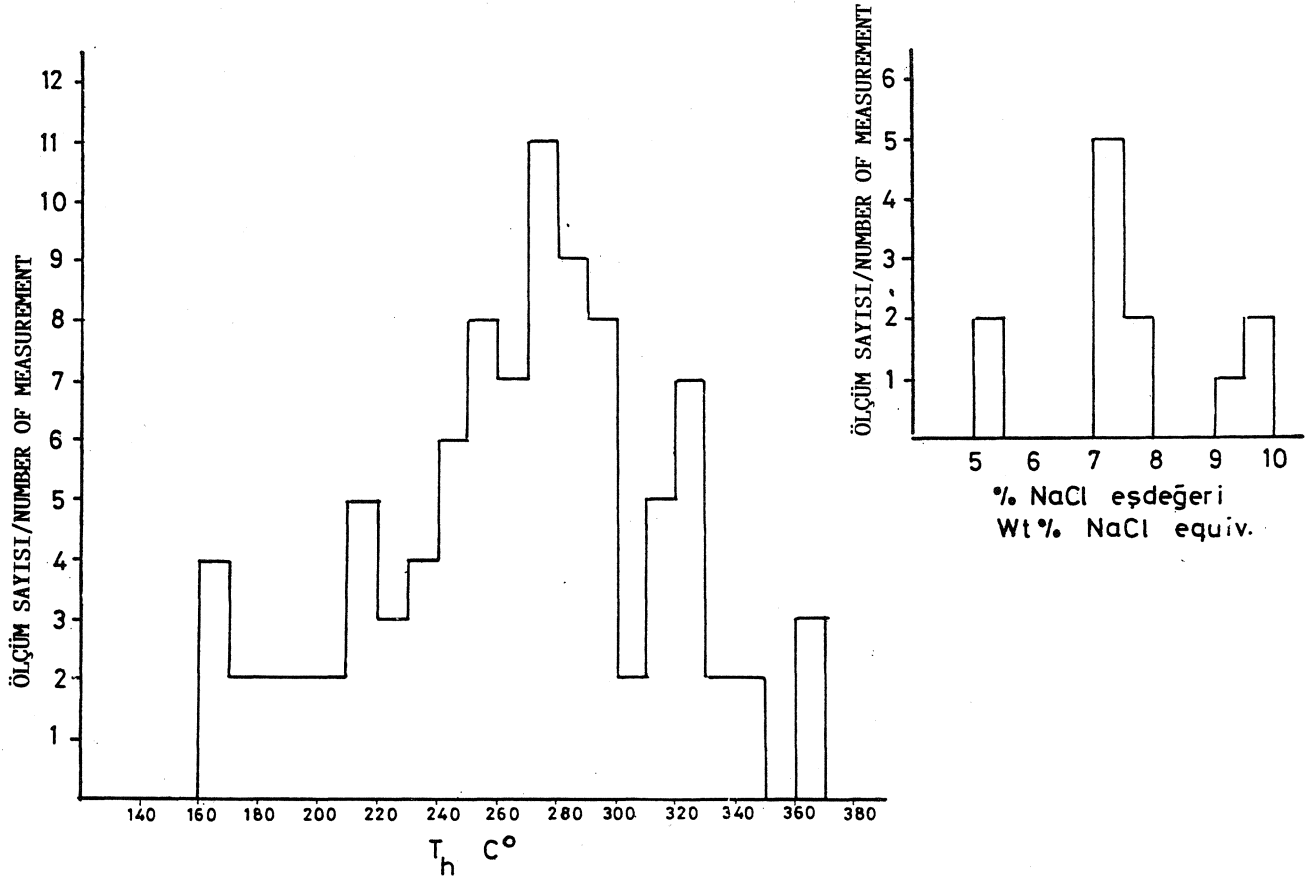
SIVI KAPANIMLAR

Sıvı kapanım çalışmaları esas olarak fluoritlerde, daha az oranda da kuvars ve kalsitlerde gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, özellikle Manda kayaları mevkiinde bulunan damar temsil edecek biçimde çok sayıda örnek alınmıştır Mikrotermometrik ölçümler için M.T.A Genel Müdürlüğü MAT Dairesi Laboratuvarlarında bulunan +600°C ve -150°C kapasiteli ısıtma - soğutma tablaları kullanılmıştır. Ölçümler, Roedder (1983) tarafından tanımlanan kriterlere göre seçilen iki fazlı (1+g) birincil kapanımlarda yapılmıştır. Cevherleşme açık sistemde boşluk dolgusu şeklinde geliştiğinden ölçümlere ait basınç düzeltmeleri ihmal edilebilir düzeydedir. Bu nedenle, elde edilen homojenleşme sıcaklıkları, doğrudan oluşum sıcaklığı olarak kabul edilebilir. Kapanımlarda kaynamaya ilişkin veriler gözlenmemiştir.

Ölçümler koyu mor, açık mor ve beyaz fluoritlerde yaklaşık 100 adet sıvı kapanımda yapılmıştır. Ölçülen kapanımların boyutları genellikle 10-20 mikron civarında olup, bunlar birincil kökenli, iki fazlı (1+g) ve orta



Şekil 2. İnceleme alanının genelleştirilmiş sütun kesiti.
Figure 2. Generalized columnar section of the studied area.



Şekil 3. Vaysal fluoritlerine ait homojenleşme sıcaklığı ve tuzluluk histogramları.

Figure 3. Histograms of homogenization temperatures and salinities of Vaysal fluorites.

dolma derecesine sahip kapanımlardır. Ayrıca tek fazlı (1) ikincil kapanımlar da oldukça yaygındır. Homojenleşme sıcaklıkları gerek koyu mor, gerek açık mor ve gerekse beyaz fluoritlerde ayrı ayrı ölçülmüş ve birbirine benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bu da nadir toprak elementleri ile yapılan çalışmada görüldüğü gibi, fluoritlerin aynı zamanda kristallendiklerini gösterir*. Ölçülen bu homojenleşme sıcaklıkları 160°-370° C gibi geniş bir aralıkta değişmekte olup, esas olarak 240°-300° C arasında yoğunlaşmakta ve 275°C ortalama değer vermektedir (Şekil 3). Bu veri, Lindgren (1933) tarafından önerilen sıcaklık sınırlarına göre mezotermal evreyi tanımlamaktadır.

Fluoritlerde tuzluluk ölçümleri yapılabilecek daha az sayıda kapanım izlenmiştir. 12 adet ölçüm sonucu % 5-10 NaCl tuzluluk saptanmış olup, % 7,5 gibi ortalama bir değer elde edilmiştir.

Elde edilen tüm bu değerler, gerek arazi gözlem eri ile gerekse de mikroskopik olarak saptanan mineral parajenezini ve nadir toprak element çalışmalarının belirlediği hidrotermal kökeni desteklemektedir.

Kuvarlarda izlenen az sayıdaki iki fazlı (1+g) birincil kapanımlarda yapılan 15 ölçüm sonucunda homojen-

leşme sıcaklıklarının 200°-280° C arasında değiştiği, 230°-250° C arasında ise yoğunlaştığı görülmüştür. Bunlarda saptanan ortalama homojenleşme sıcaklığı 235° C dir. Kalsitlerde yapılan incelemelerde ise sıvı kapanım bulunamamıştır.

NADİR TOPRAK ELEMENTLERİ (NTE) JEOKİMYASI

Fluoritlerin NTE analizleri X-RAL Kanada laboratuvarlarında ICP yöntemi ile yapılmıştır. Ölçüm sınırları Eu ve Lu için 0,05 ppm, diğer elementler için 0,1 ppm düzeyindedir. Ölçüm hassasiyeti \pm % 0,5 civarındadır. Ca analizleri D.E.Ü Jeoloji Bölümü Laboratuvarlarında atomik absorpsiyon yöntemi ile yapılmıştır

Damardaki, fluorit bandı içindeki koyu mor, açık mor ve beyaz fluoritlerde yapılan NTE analizlerinde, bunların NTE derişimlerinin çok düşük düzeyde olduğu ve 0,03-0,9 ppm arasında değiştiği saptanmıştır (Çizelge 1). Ce/Yb oranları fluoritlerin hafif nadir toprak elementlerince (HNTE) zenginleşme gösterdiklerini ortaya koyar. Her üç farklı renkteki fluoritin Tb/La oranlarındaki benzerlik, bunların aynı zamanda kristallendiklerini gösterir. Tb/La ve Tb/Ca diyagramlarında fluoritlerin hidrotermal kökenli olduğu belirlenmiştir

VAYSAL KÖYÜ FLUORİTLERİ

Çizelge 1. Vaysal fluoritlerine ait nadir toprak elementleri (NTE) analizleri (ppm).

Table 1. REE analyses (ppm) of Vaysal fluorites.

ÖRNEK / SAMPLE	La	Ce	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Ce/Yb	REE	Ce/Ce*	Eu/Eu*	Tb/La	Tb/Ca	Ca
Koyu mor fluorit Dark purple fluo.	0.9	0.8	0.1	0.03	0.1	0.4	0.07	2.0	2.42	1.14	0.48	0.11	2.09.10 ⁻⁷	476700
Açık mor fluorit Light purple fluo.	0.8	0.7	0.1	0.03	0.1	0.5	0.08	1.4	2.33	1.02	0.48	0.12	2.1.10 ⁻⁷	475500
Beyaz fluorit White fluorite	0.8	0.8	0.1	0.03	0.1	0.5	0.08	1.6	2.45	1.16	0.48	0.11	2.09.10 ⁻⁷	477200
Kondirit - Cl * Chondrite - Cl	0.244	0.632	0.153	0.058	0.0374	0.166	0.0254							
Örnek / Kondirit - Sample / Chondrite														
Koyu mor fluorit Dark purple fluo.	3.68	1.26	0.65	0.52	2.67	2.41	2.76							
Açık mor fluorit Light purple fluo.	3.28	1.11	0.65	0.52	2.67	3.01	3.15							
Beyaz fluorit White fluorite	3.28	1.26	0.65	0.52	2.67	3.01	3.15							

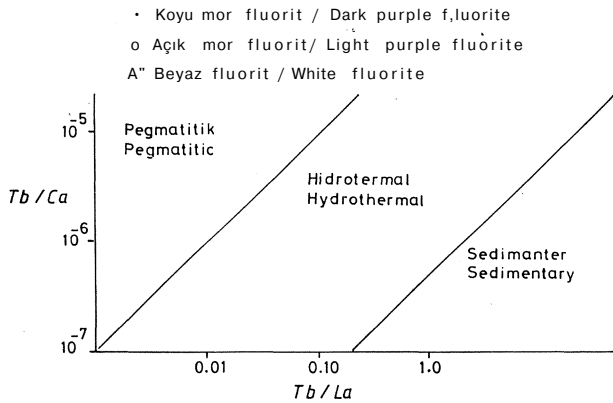
* Cl Kondirit değerleri Palme ve diğr.(1981)^f den alınmıştır.

Cl Chondrite. values, after Palme et al.(1981).

* Ce değerleri Lave Sm'un normalize değerlerinden, Eu* değerleri Sm ve Tb'un normalize değerlerinden ekstrapolasyon yoluyla hesaplanmıştır.

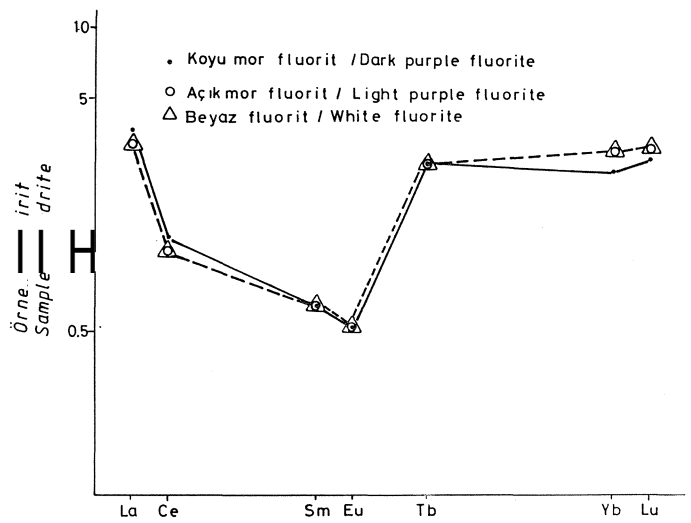
(Şekil 4). Ce/Ce* ve Eu/Eu* oranları (Çizelge 1) ile kondiritlere göre normalleştirilmiş Lantanid diyagramları (Şekil 5), fluoritlerin pozitif Ce anomalisi ve negatif Eu anomalisi verdiklerini ortaya koymuştur. Pozitif Ce anomalisi hidrotermal sıvıların kaynağında düşük oksijen fugasitesinin varlığını, negatif Eu anomalisi ise bu

koşulların cevherleşme ortamında da devam ettiğini gösterir (Möller ve Morteani, 1983., Brookins, 1989).



Şekil 4. Vaysal iluoritlerinin Tb/La- Tb/Ca (Möller ve Morteani, 1983) diyagramındaki yeri.

Figure 4. Plots of Tb/La- Tb/Ca values of Vaysal fluorites on Möller and Morteani, 1993 diagram.



Şekil 5. Vaysal fluoritlerinin kondiritlere göre normalleştirilmiş lantanid diyagramı.

Figure 5. Chondrite normalized lanthanide diagram of Vaysal fluorites.

SONUÇLAR

Vaysal köyü yakınındaki fluoritli kurşun cevherleşmesi, yöredeki granodiyorit porfir sokumulan ile ilişkilidir. Fluorit + kuvars + galen + pirit + kalsit parajeneziyle belirgin damar tipi cevherleşmenin yan kayaçları polimetamorfik temel kayaçlandır. Damar tipi yataklama şekliyle cevherleşme, Istranca masifinde baskın olarak görülen porfiri ve stratiform tip cevherleşmelerden ayrılır.

Damar içindeki fluorit bandından seçilen koyu mor, açık mor ve beyaz fluoritlerdeki sıvı kapanımlar hem iki fazlı (1+g) birincil, hem de tek fazlı (1) ikincil kapanımlar şeklindedir. Fluoritlerde ortalama 275°C homojenleşme sıcaklığı ve % 7,5 NaCl eşdeğeri tuzluluk saptanmıştır. Bu veri cevherleşmenin mezotermal evrede oluştuğunu göstermektedir.

Fluoritlerin nadir toprak element içerikleri çok düşük düzeydedir. Tb/La ve Tb/Ca oranları, bu fluoritli kurşun damannın hidrotermal kökenli olduğunu ortaya koymuştur. Fluoritlerde belirlenen pozitif Ce anomalisi hidrotermal sıvıların kaynağında düşük oksijen fugasitesinin yarlığını, negatif Eu anomalisi de bu koşulların cevherleşme ortamında da devam ettiğini göstermektedir.

Sıvı kapanım verileri ve nadir toprak element analiz sonuçları ile arazi gözlemleri ve mikroskopik olarak saptanan mineral parajenezi, cevherleşmenin, yöredeki sıg sokulumlarla jenetik ilişkisini desteklemektedir.

KATKI BELRTME

Yazarlar, arazi çalışmalarını sırasında lojistik destek sağlayan Vaysal köyü halkına teşekkür ederler.

DEĞİNİLEN BELGELER

Brookins, D.G., 1989, Aqueous geochemistry of rare earth elements. In: B.R Lipin and G.A McKay (eds), Geochemistry and mineralogy of rare earth elements., Mineral. Soc. of America., Review is Mineralogy., 21, 201- 225.

Denkel,U., 1955, Lalapaşa-Vaysal köyü kurşun madeni; MTA derleme no. 2418 Ankara.

Lindgren, W., 1933, Mineral deposits: Me Graw Hill Inc., New York., 930 p.

Roedder, E., 1983 Origin of fluid inclusions and changes that occur after trapping: Mineralog. Assoc. Canada., Short course handbook., 2nd ed., v.6., 101-137.

Möller, P ve Morteani, G., 1983, On the geochemical fractionation of rare earth elements during the formation of Ca minerals and its application to problems of the genesis of ore deposits in Augustiths. In: S.S (ed)., The significance of trace elements in solving petrogenetic problems and contraversies., Theophrastus Pub., 747-791., Athens.

Palme, H., Suess, H.E. ve Zeh, H.D., 1981, Abundances of the elements in the solar system. In: Landolt-Bornstein Group VI:Astronomy, Astrophysic, Extension and Supplement 1, Subvolume a (ed. in chief, K.H. Hellwege), pp.257-272, Springer-Verlag., Berlin.

Tokel, S ve Aykol, A., 1987, Kırklareli-Demirköy granitoyidinin jeokimyası; Kuzey Tetis ada yayı sisteminded Srednogorie-Istranca bölümünün evrimi: 41. Türkiye Jeoloji Kurultayı Bildiri Özleri., s. 17, Ankara.

Üşümezsoy Ş., 1988 a, Trakya bloğunun metamorfik ve magmatik evrimi ve tektonik konumu: 42. Türkiye Jeoloji Kurultayı Bildiri Özleri., s. 4., Ankara.

Üşümezsoy, Ş., 1988 b, Istranca ve Balkanid kuşağı porfiri tip cevherleşmelerinin kökeni ve tektonik konumları üzerine: 42. Türkiye Jeoloji Kurultayı Bildiri Özleri., s. 19., Ankara.

Üşümezsoy, Ş., 1990 Istranca orojeni; Karadeniz çevresi Kimmerid orojen kuşakları ve masif sülfid yatakları: Türkiye Jeoloji Bült., c.33, s.L, 17-27., Ankara.