

# Kükürt Yataklarının Oluşumları ve Sınıflandırılması

Kadir SARIİZ Anadolu Üniv. Müh. Mim. Fak. Maden Bölümü, Eskişehir

## GİRİŞ

19. Yüzyıldaki sanayi devrimi ile kükürt tüketiminde büyük artışlar olmuştur. Bu tüketim 1966 yılında 32,6 milyon ton iken, 1984 yılında 55 milyon tona ulaşmıştır [1]. Önümüzdeki yıllarda dünya kükürt tüketiminin hızla artacağı ve üretimin, tüketimi karşılayamaz durumda olacağı söylenebilir. Üretimin 20 milyon tonu Frasch işlemi ile anhidrit ve jips yataklarından, geri kalanı ise doğal gazlardan, petrol rafinerisinden, volkanik ve okside yataklardan elde edilir [1].

Elementer kükürt yatakları geniş alanlara yayılmış olmasına karşın, çok az bir bölümü gerekli ekonomik şartları sağlamaktadır. Frasch madencilik yönteminin geliştirilme tarihi olan 1903'e kadar dünya kükürt gereksinmesinin büyük bir bölümü volkanik ve okside yataklardan karşılanırken, bugün biyoepijenetik oluşumlu kükürt yatakları ilk sırayı almıştır. Ekonomik biyoepijenetik kükürt yataklarının en küçüğü 500 bin ton olup, Meksika'da tuz domları üzerindeki örtü kayalarda bulunmaktadır. En büyüğü ise, 200 milyon tondan çok olan Irak'daki Mishraa katman arası yataklardır [2].

## SINIFLANDIRMA

Elementer kükürt yatakları dünyada iki jeolojik ortamda bulunmaktadır. Bunlar :

1) Hidrokarbon ve evaporit ardalanması içeren havzalar, ve

2) Senozoyik volkanizma kuşaklarıdır.

Çeşitli araştırmacılar kükürt yataklarının aşağıda belirtilen biçimde sınıflandırılabileceğini göstermişlerdir [2,3,4].

I — Biyojenik Yataklar

A) Biyoepijenetik yataklar

1) Örtü kaya yatakları, 2) Katman arası yatakları

B) Biyosenjenetik yataklar

II — Volkanik yataklar

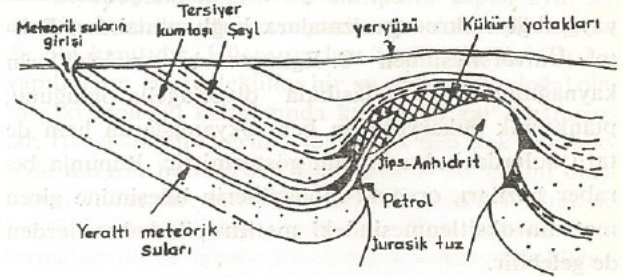
III — Oksitlenmiş yataklar

IV — Termojenik birikimler

## Biyojenik Yataklar

Bu tip yataklar kükürdün içinde bulunduğu kayalar arasındaki yaş durumuna göre ikiye ayrılır.

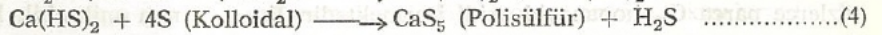
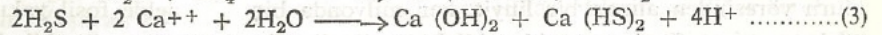
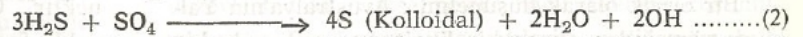
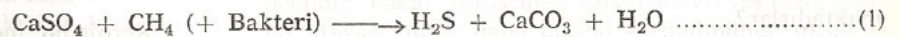
A) **Biyoepijenetik Yataklar** : Bütün biyoepijenetik kükürt yatakları, bir havza içinde evaporit katmanları altında yer alan hidrokarbonlu ortamda anaerobik bakterilerin metabolik işleviyle jips ve anhidritlerin kükürt iyonlarını indirgemesi sonucu oluşmuştur. Suların, hidrokarbonların ve bakterilerin örtü kayalara geçmesinde fayların ve çatlakların büyük önemi vardır. Çoğu zaman yataklanmalar kırık hatları boyunca meydana gelmektedir. Şekil 1'de tuz domlarının üstünde yer alan kükürt yataklarının enine kesiti görülmektedir. Katman arası yataklar ile örtü kaya yatakları arasındaki en önemli ayırım,  $CaSO_4$ 'ün çökel oluşumundan çok, meteorik yeraltı suları tarafından tuz



Şekil 1 — Gulf Coast tuz domu kükürt yatağı, ABD[2].

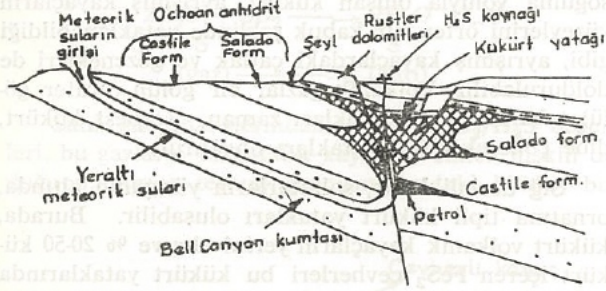
domundaki halitin eriyip ayrılmasıyla (kalıntı anhidritin) oluşmasıdır. Yeraltı meteorik suların içinde bulunan hidrokarbonlar anaerobik indirgen bakteriler bulundurmaktadırlar. Bu bakteriler Desulfovibrio Desulfuricans'dır. Bu suların anhidritlere doğru hareketi faylar ve çatlaklar ile olmaktadır. Anaerobik bakteriler hidrokarbonları enerji kaynağı olarak tüketmekle birlikte oksijen yerine kükürdü kullanıp,  $H_2S$ , kalsit ve su üretirler. Bu  $H_2S$ , kükürdün koloidal şekline oksitlenebilir veya anaerobik bir ortamda  $CaS_5$  ve  $Ca(HS)_2$  oluşturmak için fazla kalsiyum iyonlarıyla tepkimeye girebilir. Kalsiyum hidrosülfür eriyikleri, kalsiyum polisülfürleri üretmek için daha önce oksitlenmiş kuşaklarda koloidal kükürt ile tepkimeye girer. Bakteriler tarafından üretilen  $CO_2$  de polisülfür ile kristalin kükürdü ve ikincil kalsiti çöktür. Eğer bu sistemden  $H_2S$  kaçabilirse örtü kayaç, kükürt bulundurmayabilir.

Bu tepkimeler sırasıyla :



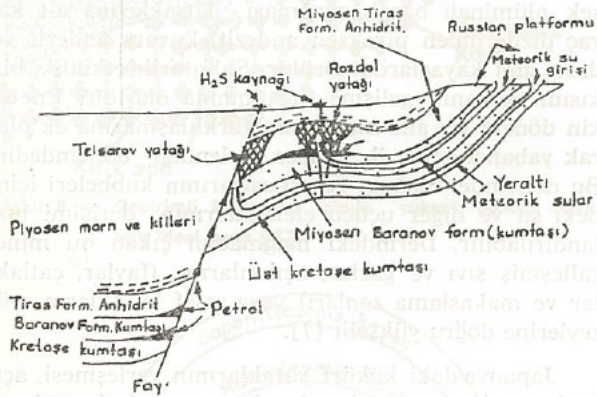


Yukarıdaki denklemler genelleştirilmiş olup, meteorik yeraltı sularının dolaşımına dayanmaktadır. Şekil 1'den 4'e kadar olan şematik kesitlerde suların havza kenarından girişi, geçirgen katmanlar altında ve petrol içeren katmanların içindeki dolaşımı, hidrokarbon yıkanması ve bakterilerin faylar ve çatlaklarla örtü kayaçlara ve evaporitlere girişi görülmektedir. Böylece, meteorik suların hidrokarbon ve gips içinde dolaşımına uğradığı yerler bakteri etkinliklerinin çok olduğu en uygun ortamlardır.



Şekil 2 — Delaware Havzası katman arası kükürt yatağı, ABD [2].

Ekonomik biyoepijenetik kükürt yataklarının oluşması, bölgesel hidrokarbonların, yeraltı sularının ve gips yataklarının yapısal ve stratigrafik kontrolünün tek bir birimde birleşmesini gerektirir. Örtü kaya yataklarının yapısal konumları faylarla kontrol edilir. Faylar ve çatlaklar tarafından yapısal olarak kontrol edilen katman arası biyoepijenetik yataklarda çeşitli alt tiplere ayrılabilirler[2]. Bunlar :



Şekil 3 — Tersarov - Rozdol katman arası kükürt yatakları, SSCB [2].

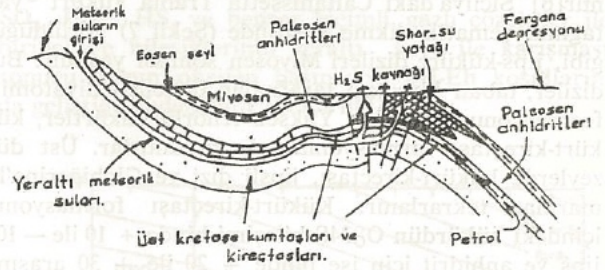
- 1 — Rustler Hills ya da Delaware Havzası modeli (orta atımlı fayları kapsar) (Şekil 2).
- 2 — Teisarov - Rozdol modeli (normal faylarla kontrol edilir).
- 3 — Polonya modeli (kükürt cevherleşmesi, horst blokları tarafından oluşturulan yapıların üst kısımlarında oluşur) (Şekil 5).

4 — Shor-Su veya Heiner modeli (antiklinal yapıları karbonatlar tarafından kontrol edilir) (Şekil 6).

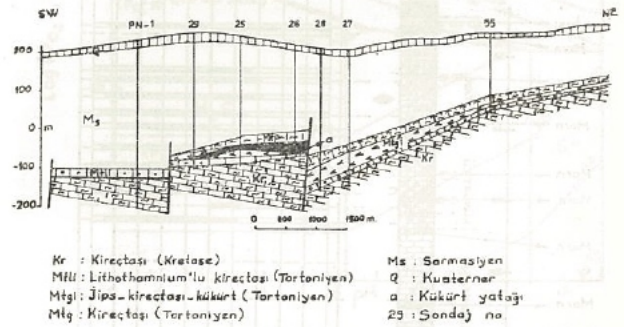
Delaware tipinde, tek fayla bölgesel küçük bir yatak oluşmuştur. Ancak, büyük ölçekteki 50 milyon tondan fazla kükürt bulunduran Rustler Hills yatağında meteorik su çıkışları ve hidrokarbonlar iki fayın kesişme yerinden gelmektedir. Jipslerdeki su dolaşım sistemi Rustler dolomit katmanlarının ve evaporitlerin çökmelerine neden olmaktadır. Rozdol yatağında aynı özellik fleksürlerde gelişmektedir.

Örtü kaya yatakları, Meksika körfezi kıyısı havzalarında, Louisiana ve Güney Meksika'da görülmektedir. Katman arası yataklara, Orta Asya'da Fergana ve Amudarya çöküntü alanında, Irak'daki Mezopotomya havzasında, Polonya, Rusya ve Texas'daki Permiyen havzalarında rastlanmaktadır [3, 5].

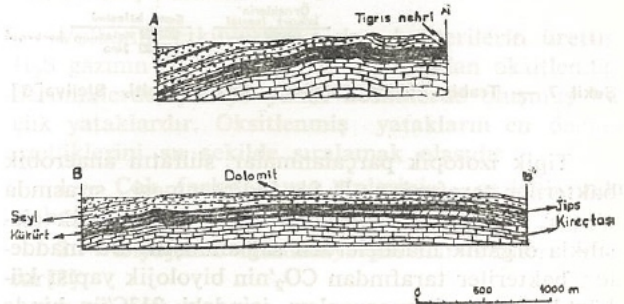
**B) Biyosenjenetik yataklar:** Biyosenjenetik kükürt yataklarını, biyoepijenetik kükürt yataklarının



Şekil 4 — Shor-Su katman arası kükürt yatağı, Özbekistan, SSCB [2].



Şekil 5 — Tarnobrzeg - Sandomierz katman arası kükürt yatağı, Polonya, [3].

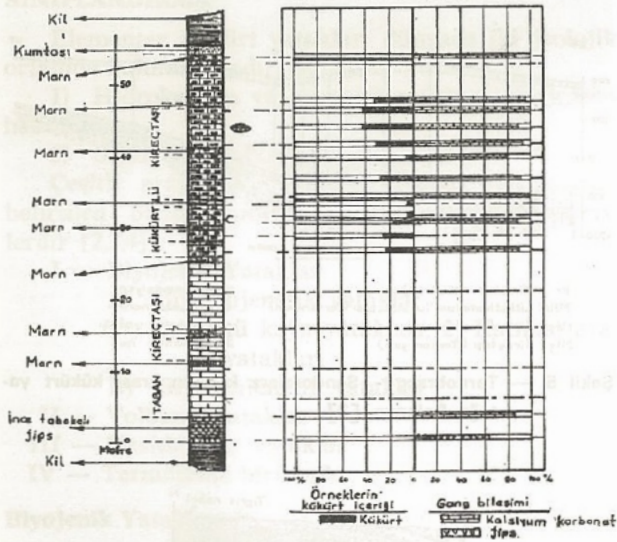


Şekil 6 — Mishrag katman arası kükürt yatağı, Irak [4].



dan ayıran en önemli özellik kükürdün, belirli stratigrafik düzeylerde bulunmasıdır. Açık denizle doğrudan bir bağlantısı olmayan, bol organizmalı denizlerde oksijensiz ortamlarda yaşayan anaerobik bakterilerin bir kısmı sülfatları indirgeyerek  $H_2S$  üretirler. Suyun içindeki aerobik bakterilerin oksijene gereksinimleri olduğundan, suyun üst düzeylerinden gelen oksijen ile aşağıdan gelen  $H_2S$ 'in erişebildiği ortamlarda yaşarlar. Bu bakteriler,  $H_2S$ 'i serbest kükürt veya  $H_2SO_4$  halinde oksitlerler. Oluşan kükürt ve  $H_2SO_4$ , bu aerobik bakterilerin yaşayabildiği ortamlarda erimiş durumda bulunan  $CaCO_3$  ile nötrleşerek  $CaSO_4$ 'u dibe çökeltirler. Şayet  $CaCO_3$  derişimi bu tepkime için yeterli değilse, yüksek derişimli kükürt çökeler. Çökelen kükürt, bitüm, jips ve kireçtaşı katmanlarıyla ardışıklıdır [4].

Biyosenjenetik kükürt yataklarının en önemlileri, Güney Avustralya'da, Güneydoğu Asya'da (Chekur-Koyash ve Krasnovadsk kükürt yatakları), Rusya'da (Cis-Carpathian yatakları) ve Sicilya'da bulunur[6] Sicilya'daki Caltanissetta Trabia kükürt yatağının şematik dikme kesitinde (Şekil 7) görüldüğü gibi, jips-kükürt dizileri Miyosen sonrası yaşlıdır. Bu diziler, taban kireçtaşı tarafından üstlenen diatomit formasyonu ile başlar. Yüksek tenörlü kükürtler, kükürt-kireçtaşı formasyonlarında bulunurlar. Üst düzeylerde kükürt-kireçtaşı, jipsli dizi ve Globigerina'lı marnlar tekrarlanır. Kükürt-kireçtaşı formasyonu içindeki kükürdün  $O_34S$  bileşimi binde + 10 ile - 10, jips ve anhidrit için ise binde + 20 ile + 30 arasındadır[6].



Şekil 7 — Trabia kükürt yatağının dikme kesiti, Sicilya[6].

Tipik izotopik parçalanmalar, sülfatın anaerobik bakteriler tarafından  $H_2S$ 'e indirgenmesi sırasında oluşur. Bakteriyel indirgeme için enerji, büyük olasılıkla organik maddelerden sağlanmıştır. Bu maddeler, bakteriler tarafından  $CO_2$ 'nin biyolojik yapısı kükürt-kireçtaşı formasyonları içindeki  $\delta^{13}C$ 'ün binde - 20 ile - 30 değeri ile açıklanabilir. Bu değer, kü-

kürt bulunduran verimsiz diğer formasyonlardaki karbonatlar için binde 5 tir [6].

### Volkanik Yataklar

Bunların kökeni, sıcak sular içinde erimiş bulunan  $H_2S$ , gazlarla yeryüzüne çıkan  $H_2S$  ve  $SO_2$  deki kükürt'ün sırasıyla yükseltgen ve indirgen koşullarda elementer duruma geçmesidir. Oluşan kükürt üç türümsel tipte bulunabilir. Bunlar sırasıyla süblimasyon, çökel ve ornatma tipleridir. Süblimasyon ve çökel yataklar, solfatarik sahaların üzerinde ve yakınında oluşurlar. Volkanik gazlardan oksitlenme ve soğuma yoluyla oluşan kükürt, ayrılmış kayaların yüzeylerini örten bir kabuk şeklinde yataklanabildiği gibi, ayrılmış kayalardaki çatlak ve gözenekleri de doldurulabilir. Volkanik gazlar bir gölün (krater gölü) tabanından fışkırdıkları zaman, serbest kükürt, dibe çökerek çökel yatakları oluşturur.

Sığ derinliklerde, solfatarların yüzeyinin altında, ornatma tipli kükürt yatakları oluşabilir. Burada, kükürt volkanik kayaların yerini alır ve % 20-50 kükürt içeren  $FeS_2$  cevherleri bu kükürt yataklarında bulunur. Yatakların ana kayaları opalleşmiş, piritleşmiş, alüinitleşmiş ve kaolenleşmiş riyolitten bazalta kadar değişir. Volkanik püskürme ve gaz boşalımı sonucu oluşan kükürt yatakları Japonya'nın Pasifik okyanusu kıyılarında (Abuta, Matsuo, Azuma, Oshima, Kuju, Hachimantai ve diğerleri), Şili'de (Gorbea District, Tsurugisan), Meksika'da, Hawaii'de (Mauna Loa), Galapagos adasında (Azufre volkanında), A.B.D.'nin batı kesiminde bulunur [2, 7].

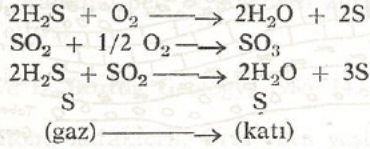
Japonya'daki çok sayıdaki volkanik yataklar geçmişte Japonya'nın gereksinmesini karşılamış olup, volkanik kükürt yatakları ve büyük ölçekli solfatarik sahalar toleyitik mağma kuşaklarına veya yüksek alüminalı bazalt mağması kuşaklarına ait kayaç dizilerinden piroksen andezit, kuvars andezit ve dasit gibi kayaçlarda görülür. Solfatarik etkinlik, bir kısım volkanın gelişme durumunda olasıdır. En etkin dönem ise ana mağmanın farklılaşmasına ek olarak yabancı gereç ile fazlaca kirlendiği dönemdedir. Bu dönemde, mağma rezervuarlarının kubbeleri içindeki su ve diğer uçucu elemanlarının derişimi hızlandırılabilir. Derindeki mağmadan çıkan bu mineralleşmiş sıvı ve gazlar, açılımların (faylar, çatlaklar ve makaslama zonları) veya zayıf kuşakların yüzeylerine doğru yükselir [7].

Japonya'daki kükürt yataklarının yerleşmesi, açılımların dağılımına, karakterine ve yan kayaçların fiziksel özelliklerine bağlıdır. Çatlak zonlarının geçirimli veya geçirimsiz katmanları kestiği yerlerde ve geçirimli katmanlar içinde yüksek tenörlü ornatma tipli kükürt yatakları oluşmuştur (Şekil 8). Yan kayaçlar (andezit, andezitik tüf, breş ve lav akıntıları), volkanik gazlar ve asit eriyikler tarafından kuvvetlice etkilenecek ayrışmaya uğramışlardır. Ayrılmış kayaların zonlu yapıları kükürtleşme, piritleşme, opalleşme, alüinitleşme, kaolenleşme ve saponitleşme biçimindedir (Şekil 9). Çoğu zaman Montmorillonitleşmenin sadece kükürt cevherleşmesinin yanında

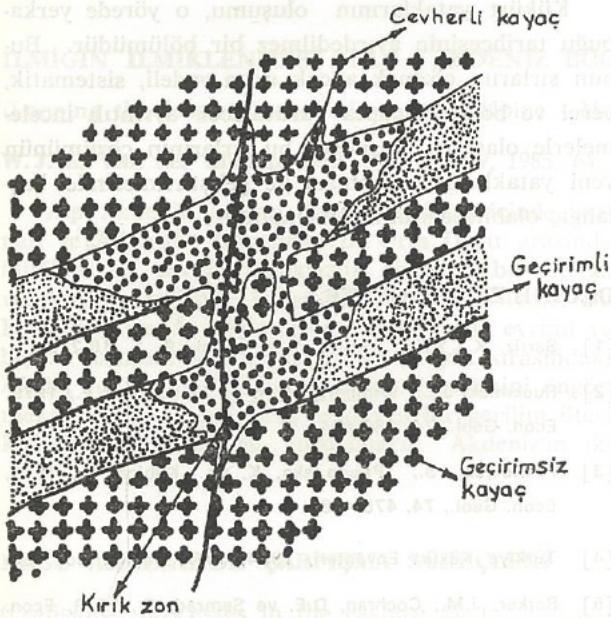


bulunduğu, bazı durumlarda ayrışmanın montmorillonitleşme tarafından belirginleştiği izlenmiştir[7].

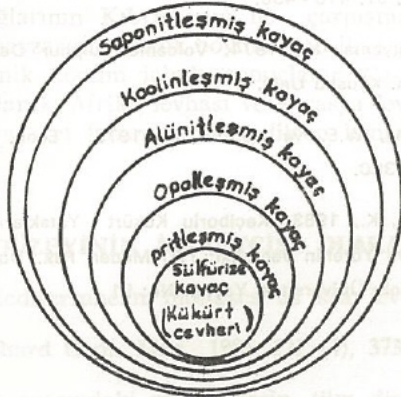
Galapagos adasında ise, en etkin solfatarik saha Azufre volkanındadır[8]. Geniş sahalar bir metreye yakın kükürt yataklarıyla örtülü olup, kükürt oluşumunun, faylar ve çatlaklardan çıkan SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S ve kükürt gazlarının atmosferle teması sonucu aşağıdaki tepkimelere bağlı olarak geliştiği düşünülmektedir[8].



Saha gaz analizlerindeki C/S ve SO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S değerleri, bu gazların magmatik kaynakla sıkıca ilişkili olduğunu, ayrıca termal gradyanlarındaki kükürt bu-



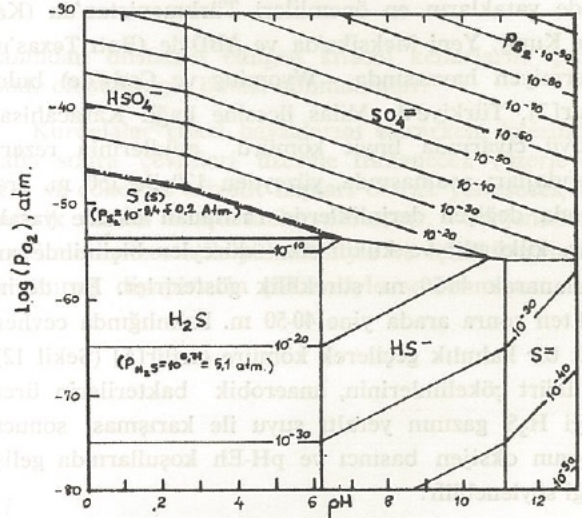
Şekil 8 — Geçirimli katmanlar içinde yüksek tenörlü kükürt için ideal kesit [7].



Şekil 9 — Ayrışmış kayalarındaki zonlu yapı [7].

harlaşma sıcaklığının birkaç metre derinliğe ulaşabildiğini ve katı kükürtün sadece çok sığ derinliğe kadar dengeli olabildiğini göstermektedir. Azufre volkanında bulunan ergimiş ve katılaşmış kükürt akıntıları, termal gradyanlardaki düzensiz değişimlerle ilgilidir [8].

Türkiye'de işletilmekte olan tek kükürt yatağı Keçiborlu ilçesinde bulunmaktadır. Esas cevherleşme ve ayrışmanın, KB-GD doğrultulu bir bindirme zonu içinde geliştiği izlenmiştir. Değirmendere ve Kumludere ocaklarında mineral çökeltileri, düzensiz yataklanmada yığılar şeklindedir. Yan kayaçları ise, andezit, tüf, serpantin ve kireçtaşlarıdır. Cevher yerleşimi için en uygun ortamı tüfler sağlamış, cevher buralarda bazen breşik ve konsantrik yapıda bazen de katmansı bir görüntü içindedir. Cevherli kuşaklarda hidrotermal ayrışmaya bağlı olarak montmorillonit, illit ve klorit oluşumları görülür. S ve FeS çökelimlerinin, Pliyosen volkanizmasına bağlı gelen düşük sıcaklıklı (1000-110°C) H<sub>2</sub>Sx, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, HS<sup>-</sup>, HS, ve benzer biçimli gazlı çözeltiler ile birinci Fe bileşiklerinin yeraltı suyu ile karışması sonucu uygun oksijen basıncı ve pH-Eh koşullarında geliştiği söylenebilir (Şekil 10-11) [9].



Şekil 10 — 100 C de ΣS : 0.1 mol'de, Ps ve egemen sıvı türlerinin dağılım diyagramı [9].

#### Oksitlenmiş Yataklar

Volkanik etkinliğin ya da bakterilerin ürettiği H<sub>2</sub>S gazının O<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ve CO<sub>2</sub> tarafından oksitlendiği derinliklerde, yüzeye yakın kesimlerde oluşmuş küçük yataklardır. Oksitlenmiş yatakların en önemli özelliklerini şu şekilde sıralamak olasıdır.

- 1 — Çok farklı kayaç tiplerinin çatlaklarında ve boşluklarında yataklanır.
- 2 — Biyojenik ornatmayı gösterir veriler yoktur[2].

Bu özelliklerin hepsi biyoepijenetik yataklarla arasındaki farkı göstermek üzere belirtilmiştir. Ok-



