# Sivas-Yıldızeli Yöresi Ultramafik Plütonik Kayaçlarla İlişkili Flogopit Oluşumlarının Kökeni

Origin of Phlogopite Occurrences Related to Ultramafic Plutonic Rocks in the Sivas-Yıldızeli Area

# HÜSEYİN YALÇIN1\*, ÖMER BOZKAYA<sup>2</sup>, HÜLYA YEŞİLDAĞ<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Cumhuriyet Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 58140, Sivas <sup>2</sup>Pamukkale Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 20070, Denizli <sup>3</sup>Afşin-Elbistan Linyit İşletmesi, 46500, Kahramanmaraş

> Geliş (received) : 01 Mart (March) 2016 Kabul (accepted) : 22 Nisan (April) 2016

# ÖΖ

Yıldızeli yöresinde Orta Anadolu Plütonikleri'ne ait Üst Kretase yaşlı Karakoç Plütonikleri ve Paleosen yaşlı felsik plütonik kayaçlar farklı iki seri halinde bulunmaktadır. Karakoç Plütonikleri; ultramafik ve mafik kayaçlardan oluşmakta ve birbirlerine geçiş göstermektedir. Flogopit mineralizasyonları Karakoç Plütonikleri ile ilişkili olup, Yıldızeli metamorfitleri ile çevrelenmekte, felsik plütonik ve damar kayaçları ile kesilmektedir. Daykların sokulum yaptığı zonlarda granat-skapolit-epidot-flogopitik pirometasomatik oluşumlar ortaya çıkmıştır. Flogopit levhalarının oluşturduğu paketler (1-5 cm) piroksen ve/veya hornblendlerden oluşan zon (10-15 cm) ile çevrelenmektedir. Bu zon içerisinde yer yer granat, epidot ve skapolit seviyeleri ve/veya mercekleri de bulunmaktadır. Fillosilikatları ultramafik plütonik kayaçlarda simektit, C-S (klorit-simektit), klorit ve P-V/I-V (flogopit-vermikülit/illit-vermikülit); mafik plütonik kayaçlarda simektit, klorit ve I-S (illit-simektit); felsik plütonik kayaçlarda simektit; pirometasomatik kayaçlarda 1M Fe-Al flogopit, simektit, I-V/P-V ve S-V (simektit-vermikülit) oluşturmaktadır. Flogopit bileşeni olan Mg/(Mg+Fe), flogopitte 0.74 ve P-V'de 0.67'dir. Diğer silikat minerallerinden hornblend Ca-Na-K magneziyen hastingsit, skapolitler mizzonit ve granatlar ise grossular bilesimindedir. Toplam eser element konsantrasyonu flogopit-P-V-granat-hornblend-skapolit yönünde azalmaktadır. Kondrit-normalize iz ve nadir toprak element (REE) dağılımları granat-hornblend-skapolit-flogopit-P-V yönünde azalmakta olup; minerallerin desenleri genellikle birbirinden ayrılmakta ve belirgin bir ayrımlaşma/farklılaşma göstermektedir. Flogopit ve P-V'lerin  $\delta^{18}$ O değerleri manto ve okyanus ortası sırtı bazaltlarına (MORB) göre daha düşük; kıtasal kökenli magmatiklere ise benzerdir. Fillosilikat minerallerinin δ<sup>18</sup>O ve δD derişimleri; flogopitin hipojen, P-V'in ise süperjen kökenli olduğunu ortaya koymaktadır. Azalan  $\delta D$  ve artan  $\delta^{18}O$  değerleri floqopitlesme; buna karşın artan  $\delta D$  ve azalan  $\delta^{18}O$  değerleri vermikülitlesme yönelimini vermektedir. Diğer taraftan, izotopsal ayrımlaşma başlangıç değeri olarak alınan granitoyid kayaçlarına göre; flogopit için ~ 280 °C ve P-V için ~130 °C oluşum sıcaklıkları elde edilmiştir. Bu sıcaklık değerleri; flogopit ve P-V minerallerinin magmatik değil, pirometasomatik kökenli olduğunu düşündürmektedir. Ayrıca flogopitler; yer yer P-V ara fazından geçerek, vermikülit türü negatif dönüşümlere uğramıştır.

Anahtar Kelimeler: Ana-İz elementler, bozuşma, izotoplar, pirometasomatizma, XRD

#### ABSTRACT

The different two series / associations as Upper Cretaceous Karakoç plutonics and Paleocene felsic plutonic rocks belonging to Central Anatolian Plutonics are present in the Yıldızeli area. Karakoç plutonics consist of ultramafic and mafic rocks and are of transition into each other. Phlogopite mineralizations related to Karakoç plutonics are surrounded by Yıldızeli metamorphic rocks and cut by felsic plutonic and vein rocks. Garnet-scapolite-epidote-phlogopitic pyrometasomatic occurrences are seen within the zones intruded by dikes. Packages of phlogopite

plates (1-5 cm) are surrounded by a zone (10-15 cm) with pyroxene and/or hornblendes in which garnet, epidote and scapolite layers and/or lenses are found in places. Phyllosilicates are formed of smectite, C-S (chlorite-smectite), chlorite and P-V/I-V (phlogopite-vermiculite/illite-vermiculite) in the Karakoc plutonics, smectite, chlorite and I-S (illite-smectite) in the mafic plutonic rocks, smectite in the felsic plutonic rocks, and 1M Fe-Al phlogopite, smectite, I-V/P-V and S-V (smectite-vermiculite) in the pyrometasomatic rocks. Phlogopite components as Mg/(Mg+Fe) are 0.74 for phlogopite and 0.67 for P-V. Hornblende, scapolite and garnet from the other silicate minerals are Ca-Na-K magnesian hastingsite, mizzonite and grossular in compositions, respectively. Total trace element concentrations decrease phlogopite-P-V-garnet-hornblende-scapolite trend. The distributions of chondrite-normalized trace and rare earth elements (REE) were clearly decreased from garnet-hornblende-scapolite-phlogopite towards P-V and mineral patterns distinguish from each other and also show a clear differentiation / fractionation.  $\delta^{18}$ O values of phlogopite and P-V have lower than those of mantle and MORB; whereas they are similar to those of continental originated magmatic rocks.  $\delta^{18}O$  and  $\delta D$  concentrations of phyllosilicate minerals suggested that the phlogopite and P-V have respectively hypogene and supergene origins. The decreasing  $\delta D$  and increasing  $\delta^{18}O$  values indicate phlogopitization trend, whereas those of increasing  $\delta D$  and decreasing  $\delta^{18}O$  sign vermiculitization trend. On the other hand, according to granitoid rocks, reflecting initial values for isotopically fractionation, formation temperatures of phlogopite and P-V were obtained as ~ 280 and ~130 °C, respectively that phlogopite and P-V minerals are thought to be pyrometasomatic rather than magmatic origin. In addition, phlogopites are sometimes undergone vermiculite type of negative transformations passing into P-V interphases.

Keywords: Major-trace elements, alteration, isotopes, pyrometasomatism, XRD

## GİRİŞ

Bu çalışma, Sivas iline bağlı Yıldızeli ilçesi Karakoc Köyü ve civarındaki plütonik kayaclarla iliskili flogopit oluşumlarını kapsamaktadır. İncelemenin ana konusunu oluşturan flogopit-biyotit serisi aslında mika grubu bir mineral olmasına rağmen, sıcaklık ve kimyasal madde gibi çeşitli etkiler karşısında ayrılma (eksfoliyasyon) ve/ veya fiziksel genleşebilme kapasitesine sahip olması, ayrıca yapraklar arasına su molekülleri alarak sıklıkla vermikülite dönüşmesi nedeniyle endüstriyel anlamda vermikülit grubu içerisinde de değerlendirilmektedir (Örneğin; Hindman, 1994; Dill, 2010). Vermikülitleşmiş flogopit-biyotitler; ısı ve ses yalıtımında, katkı maddesi olarak boya ve plastik sanayinde, ayrıca toprak düzenleyici olarak ziraat (bahçe bitkileri) ve hayvancılık (hayvan yemi) alanında yaygın olarak kullanılmaktadır (Vermikülit Derneği, 2016).

Bu çalışmada, genel olarak flogopit ve eşlikci kayaçların ayrıntılı mineralojik, petrografik ve jeokimyasal özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Yıldızeli yöresinde plütonizma ve flogopit mineralizasyonu arasındaki etkileşimler; flogopite eşlik eden diğer minerallerin (özellikle fillosilikatlar) düşey ve yanal dağılımları; ana kayaç, köken, oluşum sırası ve mekanizması; diğer bozuşmalar/alterasyonlar arasındaki ilişkiler, ayrıca magmatik dizilim içindeki konumu saptanarak aynı ve/veya benzer plütonik kuşaklardaki olası flogopit seviyeleri belirlenebilecektir.

#### BÖLGESEL JEOLOJİ

İnceleme alanını da kapsayan İç Anadolu'da farklı yaş, jeotektonik konum ve kayaç türlerine sahip tektono-stratigrafik birimler bulunmaktadır (Şekil 1).

Bu tektono-stratigrafik birimlerden, Kuzey Anadolu Ofiyolitleri, Neo-Tetis Okyanusu'nun kuzey koluna ait allokton topluluklarını temsil etmekte olup, Geç Kretase-Paleosen'de (Yılmaz, 1985) veya Geç Kretase'de (Göncüoğlu vd., 1997) güneye doğru Torid-Anatolid Platformu üzerine yerleşmiştir. Neo-Tetis'in kapanmasına paralel olarak Geç Kretase'den itibaren Sakarya Kıtası ve Kırşehir Blok'u olmak üzere iki kıtasal birim üzerinde (Şengör ve Yılmaz, 1981), Orta Anadolu Basenleri (Koçyiğit, 1991; Görür vd., 1998) oluşmaya başlamış ve Orta Miyosen'e kadar gelişimlerini sürdürmüşlerdir. Bu basenlerden biri olan Sivas baseni, çarpışma ile ilişkili tipik bir ön ülke havzası olup (Görür vd., 1998), Geç Paleosen'de (Kavak, 1998; Poisson vd., 1996) oluşmaya başlamış ve Orta Miyosen'de Anadolu ve Arap levhalarının çarpışması ile evrimini



- Şekil 1. İnceleme alanının Türkiye'nin bölgesel jeolojisindeki konumu (Görür vd., 1998'den değiştirilerek; tektonik birliklerin adlamaları: Göncüoğlu vd., 1997): 1-Toridler, 2-Sakarya Kompozit Birliği, 3-Orta Anadolu Metamorfikleri (Senomaniyen Öncesi), 4-Kuzey Anadolu Ofiyolitleri (Üst Kretase), 5-Orta Anadolu Granitoyidleri (Üst Kretase-Paleosen), 6-Orta Anadolu Volkanik-Volkanosedimanterleri (Eosen), 7-Orta Anadolu Siyenitoyidleri (Eosen), 8-Örtü birimleri (Üst Kretase-Alt Miyosen), 8a-Orta Anadolu Basenleri, 8b-Diğer birimler.
- Figure 1. The setting of study area in the regional geology of Turkey (Modified from Görür et al., 1998; name of tectonic units: Göncüoğlu et al., 1997): 1-Taurides, 2-Sakarya Composite Terrane, 3-Central Anatolian Metamorphites (Pre-Cenomanian), 4-Central Anatolian Ophiolites (Upper Cretaceous), 5-Central Anatolian Granitoids (Upper Cretaceous-Paleocene), 6-Upper Cretaceous Volcanics-Volkanosedimentaries (Eocene), 7-Central Anatolian Syenitoids (Eocene), 8-Cover units (Upper Cretaceous-Lower Miocene), 8a-Central Anatolian Basins, 8b-Other units.

tamamlamıştır (Görür vd., 1998). Neo-Tetis'in Eosen'de kapanmasından sonra çarpışma ile ilişkili magmatiklerden Üst Kretase-Paleosen'de yer yer mafik ve ultramafik kayaçların da eşlik ettiği Orta Anadolu Granitoyidleri (Boztuğ, 2000) ile Orta-Üst Eosen'de Orta Anadolu Siyenitoyidleri (Boztuğ vd., 1994) ve Orta Anadolu Volkanikleri (Ercan, 1987) gelişmiştir.

Orta Miyosen'den itibaren ise neotektonik Ova rejimi (Şengör, 1979) altında intrakratonik basenler gelişmiş olup (Görür vd., 1998), bu rejim Geç Pliyosen'e kadar (Koçyiğit, 1991) devam etmiştir. Bu dönemde Üst Miyosen-Geç Pliyosen yaşlı akarsu, göl ve/veya playa çökellerinden oluşan Kızılırmak ve Kangal havzaları, ofiyolitik ve magmatik kayaçlar üzerinde yaygın olarak çek-ayır türü havzalar olarak bulunmaktadır (Yılmaz, 1998).

## FLOGOPİT OLUŞUMLARININ JEOLOJİSİ

İnceleme alanı, Yıldızeli'nin (Sivas) yaklaşık 20 km güneyinde yer alan Karakoç Köyü ve civarını kapsamakta olup, 1/25.000 ölçekli Sivas İ36-c2 ve Sivas İ37-d1 paftalarının kesiştiği yaklaşık 2 km<sup>2</sup> 'lik bir alan ile sınırlandırılmıştır.

Kırşehir Bloku'nun (Poisson, 1986) kuzeydoğu kesiminde yer alan inceleme alanında, farklı yaş, litoloji ve tektonik konuma sahip birimler bulunmaktadır. Alpaslan (1993) tarafından gerçekleştirilen ayrıntılı çalışmaya göre; inceleme alanının temelinde, Paleozoyik yaşlı metamorfitler ve üzerinde tektonik dokanakla bulunan Üst Kretase yaşlı ultramafikler ile Üst Kretase-Paleosen yaşlı plütonikler bulunmaktadır. Bu istif ise Tersiyer yaşlı sedimanter-volkanosedimanter birimlerce uyumsuz olarak örtülmektedir (Şekil 2).

Bu çalışmanın konusunu oluşturan flogopit mineralizasyonları ultramafik/mafik plütonikler ile doğrudan ilişkili olup, metamorfik kayaçlar ile çevrelenmekte, felsik plütonik ve damar kayaçları ile kesilmektedir. Bu nedenle aşağıdaki bölümlerde plütonik kayaç içeren birimlerin jeolojik özelliklerine girilmiştir.

Flogopit oluşumlarının yer aldığı Karakoç mafik/ ultramafik plütoniklerinin (Şakar, 2004; Yalçın ve Yeşildağ, 2009; Otlu vd., 2010) uyumlu bir şekilde sokulum yaptığı mermerler, iri kristalli, şeker dokusu kazanmış, genellikle DB/70°K yönlü, felsik plütonik kayaçlar ile kesilmekte, ayrıca 1-10 cm kalınlık ve 5-20 cm uzunlukta kuvars-silis mercekleri içermektedir.

Karakoç mafik/ultramafik plütonikleri Karakoç Köyü'nün güneyinde, Karakoçözü Dere boyunca, yaklaşık olarak 1.5 km²'lik dar bir alanda gözlenmektedir. Koyu gri-siyah renkli oldukça iri kristalli kayaçlardan oluşan birim, Yıldızeli metamorfitleri'ne ait mermer, şist ve gnayslar içerisindeki tabaka ve folyasyon düzlemleri arasına sil konumunda yerleşmiştir (Şekil 3a).

Mafik plütonik kayaçlar diyorit ve gabrolardan oluşmakta, yer yer de hornblendit ve piroksenit seklinde tanımlanan/adlandırılan ultramafik kayaç serilerine geçiş göstermektedir. Mafik kayaçlardan gabrolar; beyaz-yeşil renkli olup, feldispat-piroksen bantları icermektedir. Diyoritler; ince taneli, siyah renkli benekler biçiminde hornblend ve bazı örneklerde iri kristalli plajiyoklaz mineralleri ile temsil edilmektedir. Monzogabrolar; yeşilimsi iri kristalli bir görünüm sunmaktadır. Monzodiyoritler; 50 cm yer yer de 10-20 cm kalınlıkta, siyah renkli hornblend içeren kayaçlardır. Monzodiyoritli zon ile gabro arasında, 5 cm kalınlıkta kuvars bantı (kuvarsolit) saptanmıstır. Monzonitler, hornblend arabantlı, 3 cm kalınlıkta, beyaz renkli, yer yer de epidotlaşma göstermektedir.

Ultramafik kayaçlar; çoğunlukla yeşilin değişik tonlarında renklere sahip olup, çoğunlukla hornblendit, ender olarak hornblend-piroksenit ile temsil edilmekte ve birbirlerine geçiş göstermektedir. Hornblenditler, koyu yeşil-siyah renkli, iri taneli, çubuksu ve sert kayaçlardır. Siyah renkli benekler içeren bu kayaçlar, genel olarak çıkıntı görünümlü mermerler arasında girinti yapan 0.2-5 m kalınlıklarda siller şeklinde gözlenmektedir. Hornblendit damarlarının mermerlere yakın dış kesimleri flogopitce zengin olup, orta kesimleri ise hornblend-flogopit ardalanması göstermektedir.

Granitoyidler genellikle faneritik dokulu, pembemsi gri renkli, alkali feldispat ve kuvarsça zengin granitik kayaçlardan oluşmaktadır. Yıldızeli metamorfitleri içerisinde gözlenen granitik kayaçların bazılarının, metamorfitlerle tektonik dokanaklara sahip olduğu ve tektonik aktivite sonucu metamorfitlerle birlikte deformasyona uğradıkları gözlemlenmiştir.

Siyenitoyidler, Yıldızeli metamorfitlerini kesen plüton ve dayklar halinde izlenmektedir (Alpaslan, 1993). Genellikle faneritik dokulu, alkali feldispatlarca zengin siyenitler ile monzonitik bileşimli felsik ve mafik damar kayaçlarından oluşmaktadır. Siyenitoyidler içerisinde 0.5-20 cm çapında, küresel, elipsoyidal ve mercek biçimli mafik magmatik anklavlar yer almaktadır.



Şekil 2. İnceleme alanı ve civarının jeoloji haritası (Alpaslan, 1993'ten basitleştirilmiştir). Figure 2. Geology map of study area and its surrounding (Simplified from Alpaslan, 1993).

Yer yer epidotlaşmış Karakoç Plütonikleri ile mermerler, pembe renkli, iri kristalli, 1-20 cm arasında değişen kalınlıklardaki siyenit ve granit aplit sokulumları (K10-70°D/80-90°KB) ile kesilmektedir.

Aplitik dayklar değişik konumlarda bulunmakla birlikte 22-26 cm'lik normal faylarla ötelenmişlerdir (Şekil 3b). Pembe renkli daykların sokulum yaptığı 5-7 cm'lik kesimlerde siyah renkli granat oluşumları bulunmaktadır.

Karakoç flogopit yatağında 1-5 cm kalınlıktaki flogopit pul/levhalarının oluşturduğu paketleri 10-15 cm kalınlıktaki yeşil renkli piroksen ve/veya hornblend mineralleri çevrelemektedir (Şekil 3c). Flogopit oluşumları arasındaki, 20-50

cm kalınlıktaki beyaz bozunmalı hornblendit kayaçlarını, pembe renkli ve 15-20 cm kalınlıktaki aplitler kesmektedir. Aplitleri ise, 40-60 cm kalınlığında, hornblend içeren beyaz renkli skapolitli zon çevrelemektedir. Yeşilimsi kahve-kahve renkli, camsı ve/veya inci parlaklığında, iri, yarı şeffaf ve dilinim düzlemleri boyunca birbirinden zorlukla ayrılabilen, kırılgan, çok ince (< 0,5 mm), 1-3 cm çapındaki flogopit pulları, üst üste dizilerek iri levhamsı topluluklar (1-5 cm) oluşturmaktadır. Flogopit mineral oluşumları içinde beyaz renkli, lifsel, biraz sert, yer yer toz gibi dağılgan skapolit mineralleri yer almaktadır (Şekil 3d). Ayrıca 6 cm kalınlığında, beyaz-yeşil renkli bozunma yamacıklı skapolit-piroksen oluşumları bulunmaktadır.



Şekil 3. Karakoç Plütonikleri ve flogopitleri; a) Mermerler içerisinde siyah renkli monzodiyorit sokulumları, b) Bo-zuşmuş hornblenditleri kesen ve faylarla ötelenmiş siyenit aplitler, c) Hornblenditlere eşlik eden flogopitler, d) Hornblenditler içerisinde beyaz renkli skapolit oluşumları.

Figure 3. Karakoç Plutonics and phlogopites; a) Black colored monzodiorite intrusions within the marbles, b) Syenite aplites cutting altered hornblendites and shifted with faults, c) Phlogopites associated with hornblendites, d) White colored scapolite occurrences within the hornblendites.

## MATERYAL VE YÖNTEM

İnceleme alanından çoğunluğu ultramafik birimlere ait olmak üzere toplam 61 adet mineral ve kayaç örneği alınmıştır. Kayaç örneklerinde Cumhuriyet Üniversitesi (C.Ü.) Jeoloji Mühendisliği Bölümü Mineraloji-Petrografi ve Jeokimya Araştırma Laboratuvarları'nda (MİPJAL) örnek hazırlama (ince-kesit, kırma-öğütmeeleme ve kil ayırma) ve mineralojik-petrografik incelemeler (optik mikroskopi-OM, X-ışınları difraksiyonu-XRD) gerçekleştirilmiştir.

OM incelemeleri ile kayacı oluşturan bileşenler ve bunların dokusal özellikleri tanımlanarak kayaçların adlandırılmalarının yanı sıra; bozuşma ve bozunma ürünleri aydınlatılmaya çalışılmıştır.

OM ile incelenemeyecek kadar küçük (submikroskopik) tane boyuna sahip bileşenler ile bozuşma gösteren kayaçlardaki mineral birlikteliklerinin belirlenmesi, ayrıca fillosilikat minerallerinin polimorfik türlerinin belirlenmesi amacıyla XRD incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Toz (tüm kayaç-XRD-TK) ve çamur sıvanmış yönlü kil plaketleri (kil fraksiyonu-XRD-KF) üzerinde uygulanan XRD çözümlemeleri Rigaku marka DMAX IIIC model X-ışınları difraktometresinde (anot=Cu (CuKα=1.541871Å), filtre=Ni, gerilim=35 kV, akim=15 mA, gonyometre hizi=2°/ dk., kağıt hızı=2cm/dk., zaman sabiti=1 Sn., yarıklar=1° 0.15 mm 1° 0.30 mm, kağıt aralığı=20 5-35°) yapılmıştır. XRD çözümlemeleri sonucunda örneklerin tüm kayaç ve kil boyu bileşenleri (< 2 mm) tanımlanmış ve yarı nicel yüzdeleri de dış standart yöntemi (Brindley, 1980) esas alınarak hesaplanmıştır. Tüm kayaç ve kil fraksiyonu hesaplamalarında mineral şiddet faktörleri kullanılmış olup, yansımalar mm cinsinden ölçülmüştür. Bu yöntemde tüm kayaç için dolomit, kil fraksiyonu için glikollü çekimlerden itibaren kaolinit referans olarak alınmıştır (Yalçın ve Bozkaya, 2002). d-mesafelerinin ölçülmesinde ise kuvars iç standart olarak kullanılmıştır.

Fillosilikat/kil iceren kayaclarda, bu minerallerin diğerlerinden ayrılması yöntemi başlıca kimyasal çözme (kil-dışı fraksiyonun uzaklaştırılması), santrifüjleme - dekantasyon / dinlendirme ve yıkama, süspansiyonlama - sedimantasyon sifonlama – santrifüjleme ve şişeleme olarak sıralanmıstır. Süspansiyonlama isleminin olmaması durumlarında dispersan (sodyum hegza metafosfat, Calgon) eklenerek bu süreç hızlandırılmaya calısılmıstır. Kil fraksiyonu difraktogramları normal-N (havada kurutulmuş), glikolleme-EG (60 °C de 16 saat desikatörde etilen glikol buharında bırakma) ve fırınlama-F (490 °C de 4 saat fırında ısıtma) işlemlerinden geçirilerek elde edilmiştir. Çekimlerde gonyometre hızı 1°/dk. ve kayıt aralığı 20=2-30° (hata miktarı ± 0.04°) olarak ayarlanmıştır. Saf veya safa yakın fillosilikat minerallerinin (flogopit) politipi belirlenmelerinde Bailey (1980, 1988) ve J.C.P.D.S. (1990) tarafından önerilen ayırtman pikler kullanılmıştır. Politiplerin belirlenmesinde 20 = 2-65° kayıt aralığı ve 2°/dk. gonyometre hızı kullanılmıstır.

Fillosilikatlar için kil ayırma ve diğerleri için mikroskop altında elle ayıklama yöntemi kullanılarak, ayrıca OM ve XRD ile kontrol edilerek saf mineral fraksiyonları zenginleştirilmiştir. 6 adet mineralin ana, iz/eser ve REE jeokimyası, 4 adet mineralin oksijen-hidrojen izotop jeokimyası ( $\delta^{18}$ O ‰,  $\delta D_{sMOW}$ ‰) ve 3 örneğin (1 adet flogopit, 1 adet hornblend ve 1 adet aplit) K/Ar radyometrik yaş analizleri Kanada'daki Activation Laboratories Ltd. (Actlabs) şirketine yaptırılmıştır. Analizlerle ilgili bilgiler firmanın web sayfasında (Actlabs, 2016) ayrıntılı biçimde verilmektedir.

### MINERALOJI-PETROGRAFI

İnceleme alanında yüzeyleyen plütonik birimleri, Üst Kretase yaşlı Karakoç mafik/ultramafik plütonikleri ve Üst Kretase-Paleosen yaşlı felsik plütonikler (Yücebaca granitoyidi ve Davulalan siyenitoyidi) olmak üzere birbiriyle ilişkisi/kontağı saptanamamış iki farklı magmatizma ürünü kayaç topluluğu oluşturmaktadır. Arazi ölçeğinde ayırtlanamayan/haritalanamayan mafik ve ultramafikler, ince kesit düzeyinde yapılan optik mineralojik-petrografik tanımlamalar ile ayırt edilebilmiş (Şakar, 2004; Yalçın ve Yeşildağ, 2009; Otlu vd., 2010) ve Streckeisen (1976) sınıflaması esas alınarak adlandırılmıştır.

Holokristalin-hipidiyomorf tanesel ve porfirik dokulu mafik/ultramafikler; bolluk sırasına göre ana mineral olarak plajiyoklaz, nefelin, skapolit, ribekit-arfvedsonit, hastingsitik hornblend, biyotit/flogopit, ojit, egirinojit, egirin, enstatit, ortoklaz, kuvars; tali mineraller olarak da ksenotim, apatit, titanit, zirkon, topaz ve opak mineralleri içermektedir. Post-magmatik oluşumları kalsit, kuvars ve klorit temsil etmektedir.

Dokusal özelliklerine, mineral türlerine ve bolluklarına göre; gabroyik, diyoritik ve feldispatoyidli mafik plütonik kayaclar; (skapolitli ve/ veya nefelinli) hornblend gabro, skapolit diyorit, (skapolitli) klinopiroksen diyorit, monzodiyorit, (skapolitli) klinopiroksen monzodiyorit, monzogabro, (skapolitli) hornblend monzogabro, skapolitli foid monzogabro, nefelinli skapolitli gabro, skapolit gabro, hornblend monzonit, hornblend klinopiroksen monzonit ve foidolit biçiminde adlandırılmıştır. Başlıca hornblendit ve piroksenit bileşimli ultramafik plütonik kayaçlar ise (nefelinli) hornblend piroksenit, (nefelinli) piroksen hornblendit, (skapolitli) piroksen hornblendit, (skapolitli) hornblend piroksenit, (skapolitli) hornblendit ve (skapolitli) piroksenit, klinopiroksen hornblendit, hornblendit ve (plajiyoklazlı) klinopiroksen hornblendit ile temsil edilmektedir.

Ultramafik plütonik kayaçlarda yapılan XRD-KF incelemelerine göre; fillosilikat minerallerinden simektit, kil fraksiyonu yapılan neredeyse tüm; C-S, klorit ve P-V/I-V ise, birçok örnekte temsil edilmektedir. I-V mineralinin (002) yüzeyine ait normal ve glikollü piki 12.34 Å'da gözlenirken,



Şekil 4. Ultramafik plütonik kayaçlardan alınan örneklerin XRD-KF difraktogramları; a) Simektit ve karışık tabakalı I-V, b) Flogopit, c) Karışık tabakalı P-V ve S-V, d) Flogopit, karışık tabakalı P-V and S-V.

Figure 4. XRD-CF diffractograms of samples from ultramafic plutonic rocks, a) Smectite and mixed-layer I-V, b) Phlogopite, c) Mixed-layers P-V and S-V, d) Phlogopite, mixed-layers P-V and S-V.

fırınlı çekimine ait pik ise simektitin (001) yüzeyinin de yer aldığı 10.02 Å'da birlikte ortaya çıkmaktadır (Şekil 4a). Mafik plütonik iki örnekte yapılan kil fraksiyonuna göre simektit, klorit ve I-S mineralleri bulunmaktadır. Felsik plütonik bir örnekte yapılabilen kil fraksiyonu incelemesinde ise simektit minerali saptanmıştır.

Pirometasomatik kayaçlar; büyük ölçüde epidot ve granatlardan oluşmaktadır. Ayrıca; fillosilikat, skapolit, kalsit, horblend, piroksen ve feldispat mineralleri de belirlenmiştir. Fillosilikat minerallerini flogopit, simektit, I-V/P-V ve S-V oluşturmaktadır.

Fillosilikatlardan saf flogopitte d(001) ve d(003) pikleri şiddetli, d(002) piki ise oldukça düşük şiddete sahiptir (Şekil 4b). P-V normal çekimde 10.98 Å; S-V glikollü çekimde 14.52 Å'da pik vermektedir (Şekil 4c). Bir başka örnekte ise Phl-P-V S-V geçişleri izlenebilmektedir (Şekil 4d).

Flogopitler; Bailey (1980) tarafından verilen ayırtman pik değerleri ve şiddetlerine göre 1M (1 tabakalı monoklinik) politipini temsil etmektedir. Flogopitler için 1*M* politipini karakterize eden ayırtman pikler 4.59, 4.55, 3.92, 3.65, 3.39, 3.144 ve 2.513 Å olarak sıralanabilir (Şekil 5).

## JEOKİMYA

## Ana ve İz Element Jeokimyası

Bazı silikat mineralleri (flogopit, P-V, granat, skapolit, hornblend) ve kayaçların (hornblendit, aplit) ana element içerikleri ve minerallerin birim-hücre bileşimleri Çizelge 1, iz element içerikleri ise Çizelge 2'de sunulmuştur.



Şekil 5. Yıldızeli yöresine ait 1*M* flogopitinin yönlenmemiş XRD toz difraktogramı. Figure 5. Unoiented XRD powder diffractogram of 1*M* phlogopite from Yıldızeli area.

Kuluncak yöresine ait serpantinit-ana kayaçlı flogopit ve P-V (Yalçın vd., 2009); ayrıca Kurançalı yöresine ait metagabro-ana kayaçlı flogopit (Toksoy-Köksal vd., 2001) örnekleri de karşılaştırma amacıyla çizelgelere eklenmiştir. FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-tFeO-tFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dönüşümlerinde SiO<sub>2</sub> < % 53 ise Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=tFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.0.15 ve FeO=(tFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/1.11135; SiO<sub>2</sub> < % 70 ve tFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > % 15 ise FeO=(tFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1.5)/1.11135 ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=tFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO kabullenme ve eşitliklerinden yararlanılmıştır. Birim-hücre bileşimleri; fillosilikat/kil mineralleri için 11 (Weaver ve Pollard, 1973), granat için 12, hornblend için 23 ve skapolit için 24 (Deer vd., 1992) oksijen bazına göre hesaplanmıştır.

Tipik trioktahedral bileşime sahip flogopit; tetrahedralde Si-Al, oktahedralde bolluk sırasına göre Mg-Fe-Al sübstitüsyonuna sahiptir. Toplam oktahedral katyon miktarı 2.74 ve Mg/ (Mg+Fe) oranı 0.74 olup, yapraklar arasında bulunan ana katyonlar Mg ve K'dur. Flogopitlerin biyotit bileşeni her iki oluşum için daha az olmakla birlikte; Yıldızeli ultramafik-ana kayaçlı flogopitler Kuluncak yöresine ait serpantinitana kayaçlı flogopitlere göre Fe'ce zengin ve Mg'ca fakir, buna karşın metagabro-ana kayaçlı Kurançalı flogopitlerine ise benzerdir. Birim hücre formülüne göre; Fe-Al flogopit olarak adlandırılabilir:

$$\begin{array}{l} Mg_{0.20}Ca_{0.04}Na_{0.06}K_{0.83}(Ti_{0.15}AI_{0.11}Fe^{+3}_{0.11}Fe^{+2}_{0.68}Mn_{0}\\ \\ Mg_{1.68})[Si_{2.61}AI_{1.39}O_{10}](OH)_{2} \end{array}$$

Kuluncak serpantinit-ana kayaçlı P-V'e göre; Yıldızeli ultramafik-ana kayaçlı P-V, Fe'ce zengin ve Mg'ca fakir olup; birim-hücre bileşimi asağıda verilmistir:

 $(Mg_{0.25}Ca_{0.14}Na_{0.05}K_{0.49})(Ti_{0.17}AI_{0.11}Fe^{+2}{}_{0.81}Fe^{+3}{}_{0.17}M$   $n_{0.01}Mg_{1.42})[Si_{2.68}AI_{1.32}O_{10}](OH)_2$ 

Leake (1978) sınıflamasına göre, Si-Mg/(Mg+Fe), hornblenditlerin ana bileşeni olan hornblend, Ca'un yerine Na ve K da içermekte olup; magneziyen hastingsit olarak adlandırılmıştır:

Ca/(Na+Ca) bileşenine (meyonit) göre, skapolitler mizzonit bileşimindedir:

$$(Fe^{+2}_{0.02}Mg_{0.05}Ca_{2.23}Na_{1.03}K_{0.10}P_{0.01})[Si_{6.90}AI_{4.86}O_{24}]$$

 $M_{3}^{+2}/R_{2}^{+3}$  oranına göre, granatlar grossular olarak tanımlanmıştır:

$$(Na_{0.03}K_{0.01}P_{0.03})(Fe^{+2}_{1.15}Mn_{0.06}Mg_{0.08}Ca_{2.77})$$

Çizelge 1. Yıldızeli, Kuluncak (Yalçın vd., 2009) ve Kurançalı (Toksoy-Köksal vd., 2001) yöresi örneklerinin ana element kimyası ve birim-hücre bileşimleri.

Table 1.	1. The major element chemistry and unit-cell compositions of samples from Yıldızeli, Kuluncak	: (Yalçın et
	al., 2009) and Kurançalı (Toksoy-Köksal et al., 2001) areas.	

Yöre	Yıldızeli		Kuluncak		Kurançalı	Yıldızeli			
Örnek/ Element	Flogopit	P-V	Flogopit	P-V	Flogopit	Granat	Skapolit	Hornblend	Aplit
Oksit %	SYM-2	SYM-40	MHK-2	MHK-48	FT-32-43- 59B	SYM-37	SYM-45	SYM-30	SYM-7
SiO <sub>2</sub>	34.89	33.98	43.18	38.46	39.52	35.8	45.57	35.73	65.14
TiO <sub>2</sub>	2.699	2.801	0.122	0.365	2.77	1.816	0.026	1.831	0.07
$Al_2O_3$	16.99	15.43	15.04	13.87	15.21	8.97	27.23	14.38	19.03
$tFe_2O_3$	12.69	15.21	3.59	4.06	17.79	19.73	0.19	19.4	0.89
MnO	0.121	0.130	0.040	0.033		0.853	0.010	0.321	0.022
MgO	16.92	14.20	21.59	26.30	12.22	0.63	0.22	8.56	0.10
CaO	0.53	1.71	0.10	0.10	0.29	30.89	13.74	11.9	1.16
Na <sub>2</sub> O	0.43	0.31	0.30	0.27	0.25	0.17	3.49	1.62	5.71
K <sub>2</sub> O	8.73	4.89	8.96	6.52	8.69	0.10	0.49	2.46	6.72
$P_2O_5$	0.06	0.03	0.01	<0.01		0.35	0.10	0.94	0.04
LOI	4.69	10.89	6.84	11.03	2.71	0.63	5.08	1.33	0.38
Toplam	98.75	99.58	99.77	101.02	99.45	99.95	96.13	98.49	99.26
Si	2.61	2.68	3.07	2.83	2.88	3.00	6.90	5.56	
Ti	0.15	0.17	0.01	0.02	0.15	0.11	0.00	0.21	
Al	1.50	1.43	1.26	1.20	1.31	0.89	4.86	2.64	
Fe <sup>+3</sup>	0.11	0.17	0.03	0.03	0.33	0.21	0.00	0.39	
Fe <sup>+2</sup>	0.68	0.81	0.18	0.21	0.72	1.15	0.02	2.10	
Mn	0.01	0.01	0.00	0.00		0.06	0.00	0.04	
Mg	1.89	1.67	2.29	2.89	1.33	0.08	0.05	1.99	
Ca	0.04	0.14	0.01	0.01	0.02	2.77	2.23	1.99	
Na	0.06	0.05	0.30	0.04	0.04	0.03	1.03	0.49	
К	0.83	0.49	0.81	0.61	0.81	0.01	0.10	0.49	
Р	0.00	0.00	0.00	0.00		0.03	0.01	0.12	
Toplam	7.89	7.64	7.96	7.84	7.59	8.34	15.20	16.02	
Mg/Fe	2.78	2.06	12.72	13.76	1.85				
Mg/(Mg+Fe)	0.74	0.67	0.93	0.93	0.65			0.49	
Mg <sup>#</sup>								46.45	
Ca/(Na+Ca)							0.68		

tFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=Toplam Fe, LOI (Loss in Ignition)=Atește Kayıp, Mg<sup>#</sup>=Mg sayısı, FeO\*=Toplam Fe, MW (Molecular Weight)=Moleküler Ağırlık, Mg<sup>#</sup>=100.(MgO/MgO<sub>MW</sub>)/[(FeO\*/FeO<sub>MW</sub>)+(MgO/MgO<sub>MW</sub>)]

Yöre	Yıldızeli		Kuluncak		Yıldızeli				
Örnek/ Element	Flogopit	P-V	Flogopit	P-V	Granat	Granat Skapolit I		Aplit	
ppm	SYM-2	SYM-40	MHK-2	MHK-48	SYM-37	SYM-45	SYM-30	SYM-7	
Cr	40	<20	<20	70	<20	<20	<20	<20	
Ni	160	120	144	340	20	<20	30	<20	
Co	93	69	77	25	4	<1	70	2	
Sc	10	9	6	3	10	1	23	<1	
V	385	331	30	51	1130	<5	547	17	
Cu	50	40	<10	<10	40	20	140	10	
Pb	5	<5	<5	<5	<5	33	8	19	
Zn	160	120	63	90	50	<30	210	<30	
Bi	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.2	<0.1	
In	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	
Sn	1	3	4	4	11	<1	3	<1	
W	236	18.2	1.7	69.9	1.4	1	1.7	15.8	
Мо	<2	2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	
As	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	
Sb	1.5	<0.2	<0.2	<0.2	2.9	1.8	1.6	<0.2	
Ge	0.7	0.7	0.6	0.5	5.8	0.7	1.5	0.7	
Be	1	1	<1	<1	2	9	4	5	
Ag	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	
Rb	482	278	565	377	5	28	28	264	
Cs	14.3	10.7	11.2	7.2	0.4	1.8	0.2	3.9	
Ва	8320	3722	4660	1240	13	533	866	684	
Sr	125	127	18	26	30	2155	592	536	
ТІ	2.80	1.52	0.59	0.30	0.06	0.28	0.46	1.88	
Ga	15	15	5	15	26	14	21	24	
Та	0.48	0.75	1.65	0.68	3.79	0.03	0.67	1.71	
Nb	6.5	9.3	41.3	14.1	30.8	1	18.3	27.3	
Hf	0.5	0.7	0.3	<0.1	39.4	0.6	5.2	5.8	
Zr	20	24	4	3	1220	27	173	306	

Çizelge 2. Yıldızeli ve Kuluncak (Yalçın vd., 2009) yöresi örneklerinin iz element kimyasal bileşimleri. Table 2. The trace element chemical compositions of samples from Yıldızeli and Kuluncak (Yalçın et al., 2009) areas.

Yöre	Yıld	ızeli	Kulu	ncak	Yıldızeli		lızeli		
Örnek/ Element	Flogopit	P-V	Flogopit	P-V	Granat	Skapolit	Hornblend	Aplit	
ppm	SYM-2	SYM-40	MHK-2	MHK-48	SYM-37	SYM-45	SYM-30	SYM-7	
Y	0.8	1.3	<0.5	<0.5	267	3	34.0	8.8	
Th	0.69	0.25	0.14	0.07	15.6	1.05	13.9	61.3	
U	0.24	0.10	0.25	0.08	21.40	0.41	3.04	13.6	
La	2.76	2.00	0.35	<0.05	35.5	65.5	97.2	34.5	
Ce	4.70	1.92	0.48	0.44	117.00	92.80	213.00	54.50	
Pr	0.57	0.53	0.04	0.04	24.90	8.69	30.10	5.06	
Nd	1.78	2.03	0.13	0.20	166.00	20.60	100.00	13.90	
Sm	0.34	0.45	0.02	0.07	64.60	2.65	19.60	2.30	
Eu	<0.005	0.039	<0.005	<0.005	19.800	0.718	4.300	0.535	
Gd	0.23	0.41	0.03	0.05	61.50	1.35	13.60	1.50	
Tb	0.03	0.05	<0.01	<0.01	9.21	0.15	1.56	0.24	
Dy	0.13	0.23	0.01	0.04	49.80	0.57	7.14	1.35	
Но	0.02	0.04	<0.01	<0.01	9.68	0.09	1.18	0.27	
Er	0.06	0.11	0.01	0.03	28.30	0.22	3.04	0.85	
Tm	<0.005	0.020	<0.005	<0.005	4.190	0.030	0.420	0.140	
Yb	0.05	0.10	0.02	0.03	27.70	0.21	2.61	0.94	
Lu	0.009	0.019	<0.002	0.006	4.610	0.040	0.380	0.150	

Çizelge 2. Devamı...

# ${\sf Fe^{{}^{+}\!3}}_{0.21} [{\sf Si}_{3.00} {\sf Al}_{0.89} {\sf Ti}_{0.11} {\sf O}_4]_3$

Fillosilikat minerallerinin eser element içerikleri normalleştirme bileşeni 1 ppm alınarak karşılaştırmalı olarak sunulmuştur (Şekil 6). Toplam eser element konsantrasyonu flogopit-P-Vgranat-hornblend-skapolit yönünde azalmaktadır. Diğer bir ifadeyle, sübstitüsyon flogopitte en çok, skapolitte en az düzeyde gerçekleşmiştir. Ancak, flogopit ve P-V yapısında K'u izleyen oldukça yüksek Ba ve Rb derişimleri hariç tutulduğunda; diğerlerinin miktarı düşük kalmaktadır. Geçiş metallerinden Cr, Ni ve Co flogopit; Sc, V, Cu ve Zn hornblend; Pb skapolit; granitoyid elementlerinden Sn granat; W flogopit; karışık davranışlı elementlerden Sb ve Ge granat ve halojen elementlerinden Be skapolit yapısında göreceli olarak zenginleşmiştir. Kalıcılığı düşük elementlerden Rb, Cs, Ba ve TI flogopit; Sr skapolit ve Ga granat fraksiyonlarında en bol bulunmaktadır. Kalıcılığı yüksek elementlerin hepsi granat fazında oldukça bol gözlenmekte; bu minerali genellikle hornblendskapolit-P-V-flogopit izlemektedir. Bazı fillosilikatlarda artmakla birlikte en az derişime sahip elementler Cr, Pb, Bi, In, Mo, As, Sb ve Ag'dir.

Minerallerin iz element dağılımı kondrite (Sun ve McDonough, 1989) göre normalize edilerek değişimler incelenmiştir (Şekil 7). Karşılaştırma



Şekil 6. Minerallerin eser element içeriklerine göre dağılımı (M=Karışık davranışlı elementler, H=Halojen, PM=Değerli metaller, LFSE=Kalıcılığı düşük elementler, HFSE=Kalıcılığı yüksek elementler).

Figure 6. The distributions trace element contents in the minerals (M=Miscellaneous elements, H=Halogen elements, PM=Precious metals, LFSE=Low field strength elements, HFSE=High field strength elements).

amacıyla diyagrama eklenen NASC için Nb ve Y, Condie (1993)'den diğer elementler Gromet vd. (1984)'den alınmıştır. Kondrit değerlerine göre; genellikle minerallerin desenleri birbirinden ve NASC den ayrılmakta olup; belirgin bir ayrımlaşmayı/farklılasmayı ifade etmektedir. Floqopitte P, Eu, Tb, Y ve Yb için fakirleşme/tüketilme (5 kat P), diğer elementler için zenginleşme (3452 kat Ba) gözlenmektedir. P-V'te en fazla zenginleşme Ba'da (1544 kat), en fazla tüketilme P'da (9 kat) bulunmaktadır. Granatta tüm elementler 2675 kata (U) kadar zenginleşmektedir. Skapolitte Sr'da 297 kata kadar zenginleşme ve Ti'da yaklaşık 3 kata kadar tüketilme ortaya çıkmaktadır. Hornblend için tüm elementlerde zenginleşme (Th'da 479 kat) bulunmaktadır. P tüm fraksiyonlarda belirgin negatif, Ba ise granat hariç pozitif anomali göstermektedir. Flogopit ve P-V; P ve Eu da çok kuvvetli olmak üzere Th ve Ce için negatif; Ba, K, Sr ve Ta için pozitif anomaliye sahiptir.

Minerallerin kondrite (Sun ve McDonough, 1989) göre normalize edilen REE içerikleri bazı mineraller ve NASC (Ho ve Tm icin Haskin vd., 1968, diğerleri için Gromet vd., 1984) ile karşılaştırılmıştır (Şekil 8). Kondrite göre; granathornblend-skapolit-flogopit-P-V yönünde ΣREE derişimlerinde belirgin azalma olup, minerallerin desenleri birbirinden ayrılmakta ve ayrımlaşmayı/farklılaşmayı işaret etmektedir. Ayrıca genellikle hafif REE'in (LREE) derişimleri, ağır REE'e (HREE) göre bir azalma göstermektedir. Kuluncak flogopit ve P-V hariç, diğer minerallerde genellikle bir zenginleşme gözlenmektedir. Flogopit ve P-V; LREE'de zenginleşmeye (12 kat), HREE'de fakirleşmeye (12 kat) sahiptir. Flogopitte Eu ve Tm, P-V'de Ce ve Eu için belirgin negatif; flogopitte Gd ve P-V'de Gd ve Pr için pozitif anomali tipiktir. Bunlardan negatif Eu anomalisi; Eu'un flogopit ve P-V minerallerine eşlik eden Ca-içeren minerallerde (skapolit,



Şekil 7. Fillosilikat minerallerinin kondrit-normalize iz element desenleri (Kondrit: Sun ve McDonough, 1989; NASC için Nb ve Y: Condie, 1993; diğer elementler: Gromet vd.,1984).







Figure 8. The chondrite-normalized REE abundances of the phyllosilicate minerals (Chondrite: Sun and McDonough, 1989; Ho and Tm for NASC: Haskin et al., 1968, other elements: Gromet et al., 1984).

granat, epidot, hornblend) tercihli olarak ve/ veya oluşum sırasına göre zenginleşmesinden kaynaklanmaktadır.

## Duraylı İzotop Jeokimyası

Bu incelemeler; jeotermometre ve sıvı-kayaç etkileşiminin izlerini saptamak amacıyla genellikle iki alanda uygulanmaktadır. Birincisi, oluşum sıcaklıkları ile ilişkili iki faz arasındaki ayrımlaşmayı, ikincisi ise sıvı veya kayaç protolitlerinin kaynağını değerlendirmek için sıvı veya kayacın izotopik bileşimini esas almaktadır.

Oksijen ve hidrojen izotopları jeokimyası incelemeleri 1 adet flogopit (SYM-2) ve 1 adet P-V (SYM-40) olmak üzere 2 saf kil fraksiyonu üzerinde gerceklestirilmistir (Cizelge 3). Flogopitin  $\delta^{18}O_{SMOW}$  değeri + ‰10.4,  $\delta D_{SMOW}$  değeri ise -79 ‰, P-V'in değerleri ise sırasıyla δ18O<sub>SMOW</sub> = %+11.7 ile  $\delta D$  = %-105 olarak belirlenmistir. Bu değerler, Kuluncak yöresine ait serpantinit-ana kayaçlı sırasıyla flogopit ve P-V'e göre daha düsüktür. Kuluncak yöresi floqopit ve P-V'lerinin  $\delta^{18}$ O değerleri manto ve MORB'a göre daha düşük; buna karşın kıtasal kökenli magmatiklere ise benzerdir. S18O değeri manto için yaklaşık ‰5.7 olarak kabul edilmekte (Kyser, 1986), MORB için ‰5.2-6.4 (Eiler vd., 2000) arasında değismekte, granitlerde ise ‰ 10'u (Taylor, 1968) aşabilmektedir. Diğer bir ifadeyle; magmatik kayaçların 5180 değerleri artan silisyumla veya kıtasal kabuk etkilesimiyle birlikte artmaktadır.

Fillosilikat minerallerinin  $\delta^{18}$ O ve  $\delta$ D değerleri ile birlikte, birçok araştırmacı (Craig, 1961; Sheppard vd., 1969; Sheppard, 1986; Sheppard ve Gilg, 1996; Wenner ve Taylor, 1974) tarafından önerilen deniz suyu noktası, meteorik su, süperjen-hipojen, kaolinit alterasyon çizgileri ile Kuluncak flogopit ve P-V verilerini (Yalçın vd., 2009) de içerecek biçimde topluca verilmiştir (Şekil 9). İncelenen örneklerden flogopit hipojen; buna karşın P-V ise süperjen kesimde yer almaktadır. Kuluncak yöresinden elde edilen veriler ile artan  $\delta D$  ve  $\delta^{18}O$  değerleri flogopitleşme; buna karşın Yıldızeli yöresinden elde edilen veriler ile azalan  $\delta D$  ve kısmen artan  $\delta^{18}O$  değerleri vermikülitlesme yönelimini vermektedir.

İnceleme alanındaki flogopit ve P-V minerallerinin oluşum sıcaklıklarının belirlenmesi için izotopsal ayrımlaşma başlangıç değeri olarak granitoyid kayaçlarına ait ilksel  $\delta^{18}$ O değerlerinin (I-tipi ‰6-10, S-tipi ‰10-15: Harris vd., 1997; A-tipi ‰6-8: Whalen vd., 1996) ortalama alt ve üst sınırları (‰7.3-11) alınmıştır. Buna göre, Zheng (1993) tarafından önerilen flogopit-su oksijen izotop ayrımlaşması verilerinden itibaren oluşturulan eğrilerden flogopit için ~ 280 °C ve P-V için ~130 °C sıcaklık değerleri elde edilmiştir (Şekil 10). Diğer bir ifadeyle vermikülitleşme daha düşük sıcaklıklarda gelişmiştir. Ayrıca bu değerler; Kuluncak flogopit ve P-V için bulunanlardan oldukça yüksektir.

#### Radyojenik İzotop Jeokimyası

İnceleme alanındaki plütonik kayaçlara ait gerçekleştirilen <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar radyometrik yaşlandırma çalışmalarına göre (Boztuğ vd., 2009); Yücebaca granitoyidi Geç Kretase (71.7±0.4 – 73.7±0.3 Ma), Davulalan siyenitoyidi ise Paleosen (65.7±0.2 – 65,8±0.2 Ma) yaşlıdır.

Hornblend K/Ar verilerine göre ilk kez bu çalışmada yaşlandırılan Karakoç Plütoniklerinin yaşı Geç Kretase (69.7±1.8 Ma) olup, Yücebaca granitoyidlerine benzer, ancak daha genç bir magmatizmayı temsil etmektedir. Karakoç

Çizelge 3. Yıldızeli ve Kuluncak (Yalçın vd., 2009) yöresi fillosilikat minerallerinin duraylı izotop (δ18O ve δD) bileşimleri.

Table 3. The stable isotope ( $\delta^{18}$	O and $\delta$ D) compositions (	of phyllosilicate minerals from	Yıldızeli and Kuluncak (Yalçın
et al., 2009) areas.			

Yöre	Örnek No	Ana Kayaç	Mineral	% H <sub>2</sub> O	$\delta \mathbf{D}_{(SMOW)}$	δ <sup>18</sup> Ο <sub>(SMOW)</sub>
Kulunook	MHK-2	Ultramafik	Flogopit	5.9	-68	12.3
Kuluncak	MHK-48	Ultramafik	P-V	9.9	-73	13.6
M Laborar P	SYM-2	Plütonik	Flogopit	4.8	-79	10.4
YIIdizeli	SYM-40	Plütonik	P-V	7.4	-105	11.7



Şekil 9. Flogopit minerallerinin oksijen ve hidrojen izotop bileşimlerinin δ<sup>18</sup>O ve δD diyagramındaki konumları (Oklar sırasıyla serpantin-flogopit ve flogopit-P-V yönündeki izotopsal farklılaşmayı göstermektedir. Kaolinit çizgisi: Sheppard ve Gilg, 1996; süperjen-hipojen çizgisi: Sheppard vd., 1969; Meteorik su çizgisi: Craig, 1961; Magmatik ve metamorfik su alanları: Sheppard, 1986; Kuluncak flogopit ve P-V: Yalçın vd., 2009). Figure 9. The distributions of oxygen and hydrogen compositions of phyllosilicate minerals in the δ<sup>18</sup>O and δD

Hydre 8. The distributions of oxygen and hydrogen compositions of phyliosineate minerals in the 6 °C and 6D diagram (Arrow shows isotopic differention in the direction of serpentine-phlogopite and phlogoite-P-V. Kaolinite line: Sheppard and Gilg, 1996; supergene-hypogene line: Sheppard et al., 1969; Meteoric water line: Craig, 1961; Magmatic and metamorphic water fields: Sheppard, 1986; Kuluncak phlogopite and P-V: Yalçın et al., 2009).

plütoniklerini keser konumlu siyenit aplitler daha genç Üst Kretase-Paleosen sınırına yakın en Geç Maastrihtiyen ( $67.8\pm1.7$  Ma) yaşlı olup, Davulalan siyenitoyidine göre daha yaşlıdır. İncelemenin konusunu oluşturan ve Karakoç plütoniklerinin içinde gelişen flogopit mineralleri için Paleosen ( $60.1\pm1.6$  Ma) yaşı elde edilmiştir.

#### SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Yıldızeli yöresinde flogopit ve ilişkili kayaçlar üzerinde gerçekleştirilen mineralojik-petrografik ve jeokimyasal incelemelerden elde edilen sonuçlar ve tartışması aşağıda sunulmuştur:

Mika grubu mineralleri, özellikle flogopit farklı jeotektonik ortamlarda, değişik yaşlara sahip yan ve ana kayaçlar içinde zenginleşebilmekte ve önemli yatakları oluşturabilmektedir. Flogopitler ultramafik/mafik magmatik (Abu-Jaber ve Kimberley, 1992; Peabody ve Einaudi, 1992; Lambert ve Epstein, 1992; Feldstein vd., 1996; Toksoy-Köksal vd., 2001; Mader vd., 2001; Gupta vd., 2002; Yalçın ve Bozkaya, 2016), metamorfik (Murakami vd., 2002; Schreyer vd., 1980) ana-kayaçlarında sinjenetik ve/veya pirometasomatik kayaçlarda epijenetik olarak neoformasyon (yeni oluşum) ve transformasyon (dönüşüm) mekanizmalarıyla oluşabilmektedir.

Yıldızeli bölgesinde Üst Kretase yaşlı Karakoç ultramafik/mafik plütoniklerinde Paleosen yaşlı granitoyid-siyenitoyidlerin kontaklarında iç içe geçmiş kontak pnömatolitik (kontak hidrotermal alterasyon) ve/veya kontak metasomatizma (pirometasomatizma) ile ilişkili ve başlıca flogopitleşme ile temsil edilen mineralizasyonlar bulunmaktadır. K-metasomatizması ile bazı inosilikat minerallerinin (piroksen, hornblend) fillosilikat yapısına dönüşümü aşağıdaki tepkimelerle ifade edilmiştir (Klinopiroksen veya Hornblend→ Flogopit):



Şekil 10. Flogopit ve karışık tabakalı P-V minerallerindeki suyun δ<sup>18</sup>O<sub>SMOW</sub> değerleri ile sıcaklık arasındaki ilişkiler (Zheng, 1993; δ<sup>18</sup>O değerleri, manto için ‰5.7: Kyser, 1986 ve grantik su için ‰7.3-11: Whalen vd., 1996 ve Harris vd., 1997).

Figure 10. Relationships between the δ<sup>18</sup>O<sub>SMOW</sub> values of water and temperature in the phlogopite and mixed-layer P-V minerals (Zheng, 1993; δ<sup>18</sup>O values: 5.7 ‰ for mantle from Kyser, 1986 and 7.3-11 ‰ for granitic water from Whalen et al., 1996 and Harris et al., 1997).

 $CaFeMg_{2}[(AISi_{3})_{4}O_{12}] + 2H^{+} + K^{+} \rightarrow K(FeMg_{2})[AI-Si_{3}O_{10}](OH)_{2} + Ca^{+2}$ 

 $(NaCa_2)(Fe_2Mg_4)[Al_2Si_6O_{22}](OH)_2 + 2H^+ + 2K^+ → 2K(FeMg_2)[AlSi_3O_{10}](OH)_2+2Ca^{+2}+Na^+$ 

Flogopitler; yer yer P-V ara fazından geçerek, vermikülit türü negatif dönüşümlere neden olmuştur (Flogopit  $\rightarrow$  P-V  $\rightarrow$  Vermikülit):

K(FeMg<sub>2</sub>)[AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>2</sub>+0.50Ca<sup>+2</sup> + 4H<sub>2</sub>O → K<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.25</sub>FeMg<sub>2.0</sub>[AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O → Ca<sub>0.5</sub>Mg<sub>3</sub>[AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O+Fe<sup>+2</sup>+K<sup>+</sup>

KAISiO<sub>4</sub>-Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O sistemindeki sıcaklık-basınç denge diyagramından elde edilen termodinamik verilere göre (Luth, 1967); flogopitin oluşum sıcaklığı yaklaşık 1000 °C dir. Sıcaklık-log aSiO<sub>2</sub> aktivite diyagramında ise flogopitin kararlılık alanı 850-910 °C arasında değişmektedir (Wones ve Gilbert, 1982). Yıldızeli flogopit ve P-V için daha düşük sıcaklık değerlerinin (~ 280 ve 130 °C) bulunması; bu minerallerin magmatikten ziyade hidrotermal çözeltilerin neden olduğu kristallenmeye karşılık geldiğini düşündürmektedir.

Grossular türü granatlar; termal ve bölgesel metamorfik saf olmayan kalkerli kayaçların karakteristiği olup, Ca-metasomatizması geçirmiş kayaçlarda; bazen granit pegmatitlerde pnömatoliz sonucu diyopsit veya skapolit ile birlikte oluşmakta ve normal basınçta 785 °C'nin altında daima kararlı kalmaktadır (Deer vd., 1992). İnceleme alanında flogopit içeren pirometasomatik seviyelerde ortaya çıkan grossular; koyu renkli minerallerin alterasyonundan itibaren dönüşüm ve/veya neoformasyon mekanizması ile belirtilen sıcaklığın altında oluşmuş gözükmektedir.

Yıldızeli yöresinde pirometasomatik zonlarda yaygın olarak gözlenen ve granatlara eşlik eden diğer bir mineral de epidottur. Genis bir parajenez aralığına sahip bu mineraller; tipik olarak bölgesel metamorfizma ürünü olmakla birlikte; kontak metamorfizma koşulları altında ve asidik magmatik kayacların kristallenmesi sırasında; ayrıca plajiyoklazların hidrotermal alterasyonunun (sosuritizasyon) bir ürünü olarak eklem ve çatlaklar boyunca, amigdal ve boşluklarda da oluşmaktadır (Deer vd., 1992). İnceleme alanında flogopitli pirometasomatik zonlarda saptanan epidotların ise açık renkli minerallerin (özellikle feldispat ve feldispatoyid) alterasyonu ile ornatılması ve/veya akışkanlardan itibaren neoformasyonu ile ortaya çıkması düşünülmektedir.

Yıldızeli yöresinde saptanan diğer minerallerden skapolit; ultramafik/mafik kayaçların ana bileşenlerinden birisi olup; pirometasomatizma bu mineralin tane boyunun artmasına ve flogopitik zonlarda birikmesine neden olmuştur.

Karakoç plütoniklerinde flogopitleşme-sonrası gelişen epijenetik mineraller ise simektit, klorit, C-S, I-S, I-V ve S-V olup; faylanma, bindirme veya makaslama gibi zayıf düzlemleri kullanan karbondioksitli veya karbonik asitli yeraltı suyu ve/veya meteorik sular ile açık/koyu renkli minerallerin ayrışması ve/veya kayaçların çatlak ve gözeneklerinde neoformasyon mekanizması ile oluşmuştur.

İz elementlerin, özellikle de REE'in içeriği ve dağılımı ana kayaç, yüzeysel bozunma ortamındaki fizikokimyasal koşullar ve sedimanter süreçler konusunda önemli bilgiler sunduğu bilinmektedir (Fleet, 1984; McLennan, 1989). Deniz suyunda kuvvetli bir şekilde ayrımlaşma gösteren Na, Mg, K, Sr, Ca, U ve Rb gibi elementler sedimanter süreçler sırasında hareketli

olduklarından provenansın anlasılmasında kullanılması sınırlıyken, doğal sularda çok düşük çözünürlüğe sahip Fe, Th, Al, Co, Mn, Pb, REE, Y, Sc, Zr, Ti, Hf, Cr, Ni, Ba, Si ve V elementleri sedimanlar içerisine taşınmaları sırasındaki bileşimlerine benzerdir ve provenansın doğası hakkında önemli bilgiler verirler (McLennan, 1989). Bu cercevede düsünüldüğünde; özellikle REE açısından Yıldızeli flogopit ve P-V'leri; Kuluncak flogopit ve P-V'lerine ve diğer silikatlara göre daha az ayrımlasma/farklılasma göstermekte olup; Kuluncak flogopit ve P-V'lerine göre farklı bir köken kayacı işaret etmektedir. Diğer bir ifadeyle, farklı ana-kayaca ve/veya oluşuma sahip flogopitler jeokimyasal özellikleri bakımından birbirinden belirgin biçimde ayırt edilebilmektedir.

Flogopit ve P-V'in δ<sup>18</sup>O değerleri Kuluncak yöresine ait serpantinit-ana kayaçlı sırasıyla flogopit ve P-V'e göre daha düşüktür. Kuluncak yöresi flogopit ve P-V'lerinin  $\delta^{18}$ O değeri manto (Kyser, 1986) ve MORB'a (Eiler vd., 2000) göre daha düsük; buna karsın kıtasal kökenli magmatiklere (Taylor, 1968) benzerdir. Fillosilikat minerallerinin birleşik  $\delta^{18}$ O ve  $\delta$ D derişimleri; flogopitin hipojen ve P-V ise süperjen kökenli olduğunu ortaya koymaktadır. Azalan  $\delta D$  ve artan  $\delta^{18}O$ değerleri flogopitleşme; buna karşın artan  $\delta D$  ve azalan 8180 değerleri vermikülitleşme yönelimini vermektedir. Diğer taraftan, izotopsal ayrımlaşma başlangıç değeri olarak alınan granitoyid kayaçlarına ait  $\delta^{18}$ O değerine göre; Yıldızeli flogopit ve P-V icin bulunan düsük sıcaklık değerleri; bu minerallerin magmatik değil, hidrotermal çözeltilerin neden olduğu kristallenmeye karşılık geldiğini düşündürmektedir.

K/Ar verilerine göre flogopitlerin içerisinde geliştiği Karakoç plütonikleri ve bunları kesen siyenit aplitler Geç Kretase (sırasıyla  $69.7\pm1.8$  Ma,  $67.8\pm1.7$  Ma), flogopitler ise Paleosen ( $60.1\pm1.6$ Ma) yaşlıdır. Elde edilen yaş verileri flogopitlerin oluşumunda ultramafik kayaç-felsik dayk sokulumu ve buna bağlı hidrotermal alterasyon biçiminde kronolojik bir sırayı vermektedir.

Mika grubu mineralleri, özellikle flogopit, farklı jeotektonik ortamlarda, değişik yaşlara sahip yan ve ana kayaçlar içinde zenginleşebilmekte; magmatik (ultramafik/mafik plütonik ve volkanik) ve metamorfik kayaclarda sinjenetik (potasik-magneziyen magmaların fraksiyonel kristallenmesi ve K-Mg'ca zengin kil minerallerinin metamorfizması) ve epijenetik (ultramafik/mafik magmatik ve metamorfik kayaçların hidrotermal alterasyonu) olarak neoformasyon (yeni oluşum) veya koyu renkli minerallerin transformasyonu (dönüsüm) mekanizmalarıyla oluşabilmektedir. Yıldızeli bölgesinde Üst Kretase yaşlı Karakoç plütoniklerinde Paleosen vaslı granitovid-siyenitovidlerin kontaklarında iç içe geçmiş kontak hidrotermal alterasyon ve/ veya kontak metasomatizma (pirometasomatizma) ile iliskili K-metasomatizması etkilesimi sonucunda koyu renkli minerallerin (piroksen, hornblend) transformasyonu ile gelişmiş başlıca flogopitlesme ile temsil edilen mineralizasyonlar bulunmaktadır. Bölgedeki flogopitler; yer yer P-V ara fazından geçerek, vermikülit türü negatif dönüşümlere uğramıştır.

Termodinamik parametreler (toplam basınç, su basıncı, oksijen ucuculuğu / fugasitesi, oksitlerin aktivitesi vb.) minerallerin oluşum sıcaklığını arttırmak veya azaltmakla birlikte (Garrels ve Christ, 1965; Bethke, 1996; Zhang, 2008; McSween vd., 2013), Yıldızeli yöresindeki Karakoç plütoniklerinde neoformasyon ve/veya açık ve koyu renkli minerallerden itibaren gelisen ve flogopitlesmeye eslik eden diğer minerallerin de birbirini izleyen evrelerde geliştikleri düşünülmektedir. Pirometasomatik bozuşma zonlarındaki minerallerin olusum sırasının granat (grossular)-epidot-skapolit-flogopit olarak gelişmesi olasılı gözükmektedir. Bunlardan epidotlar; özellikle feldispat ve feldispatoid gibi açık renkli minerallerin alterasyonu ile ornatılması ve/veya neoformasyon ile ortaya çıkmıştır. Skapolit; ultramafik/mafik kayaçların birincil bileşenlerinden birisi olup; pirometasomatizma bu mineralin tane boyunun artmasına ve flogopitik zonlarda damar ve/veya mercek biçiminde birikmesine neden olmuştur.

Bölgedeki yaygın pirometasomatik oluşumlara rağmen, flogopitlerde karışık tabakalı P-V ve/ veya vermikülit gibi yaygın bir mineralojik dönüşüm gerçekleşmediğinden vermikülit veya vermikülitleşmiş flogopit yatağı olarak tanımlanması doğru gözükmemektedir. Ayrıca; 2.750.000 ton muhtemel rezerve ve ısısal ve kimyasal yöntemler ile saptanan sırasıyla 18 ve 49 kat genleşme oranlarına sahip olduğu bildirilen (Üçgül, 1997) flogopitlerin ekonomik açıdan değerlendirilmesi için basit cevher zenginleştirme yöntemlerinin uygulanması gerekmektedir.

#### KATKI BELİRTME

Bu çalışma; M-333 nolu Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Komisyon Başkanlığı'nın (CÜBAP) desteği ile gerçekleştirilmiştir. Araştırmanın değişik aşamalarındaki destekleri için Yrd.Doç.Dr.Nazmi OTLU'ya, ayrıca XRD çalışmaları ve incekesitlerin hazırlanmasındaki emekleri için C.Ü. Jeoloji Mühendisliği Bölümü Laboratuvarları'nda çalışan elemanlara teşekkür ederiz. Ayrıca hakemler Prof.Dr.Muazzez ÇELİK KARAKAYA ve Yrd.Doç.Dr.Zehra Semra KARAKAŞ makalenin son şeklini almasında önerileriyle bilimsel katkı koymuşlardır.

#### KAYNAKLAR

- Abu-Jaber, N.S., and Kimberley, M.M., 1992. Origin of ultramafic-hosted vein magnesite deposits. Ore Geology Review, 7, 155-191.
- Actlabs (Activation Laboratories Ltd.), 2016. http://www.actlabs.com/, 04 April 2016.
- Alpaslan, M., 1993. Yıldızeli yöresi (Sivas batısı) metamorfitlerinin petrolojik incelenmesi. Doktora tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 359 s (yayımlanmamış).
- Bailey, S.W., 1980. Structure of Layer Silicates.
  In: Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification, G.W.
  Brindley and G. Brown (eds.), Mineralogical Society, London, p. 1-123.
- Bailey, S.W., 1988. X-ray diffraction identification of the polytypes of mica, serpentine, and chlorite. Clays and Clay Minerals, 36, 193-213.
- Bethke, C.M., 1996. Geochemical Reaction Modeling: Concepts and Applications. Oxford University Press, New York and Oxford, 397 p.

- Boztuğ, D., 2000. S-I-A- type intrusive associations: Geodynamic significance of synchronism between metamorphism and magmatishm in Central Anatolia. In: Tectonics and Magmatism in Turkey and the Surrounding area. E. Bozkurt, J. A. Winchester and J.D.A. Piper (eds.), Geological Society, London, Special Publications,173, 441-458.
- Boztuğ, D., Larson, L.T., Yılmaz, S., Uçurum, A. ve Öztürk, A., 1994. Alacahan yöresi (GD Sivas) lisfenitlerinin jeolojik konumu, mineralojisi ve değerli metal içeriği. Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi 15. Yıl Sempozyumu Bildiriler Kitabı, Cilt II, Jeoloji ve Maden, Çukurova Üniversitesi, Adana, s. 123-138.
- Boztuğ, D., Jonckheere, R.C., Heizler, M., Ratschbacher, L., Harlavan, Y. and Tichomirova, M., 2009. Timing of postobduction granitoids from intrusion through cooling to exhumation in central Anatolia, Turkey. Tectonophysics, 473, 223-233.
- Brindley, G.W., 1980. Quantitative X-ray mineral analysis of clays. In: Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification, G.W. Brindley and G. Brown (eds.), Mineralogical Society, London, p. 411-438.
- Condie, K.C., 1993. Chemical composition and evolution of the upper continental crust: Contrasting results from surface samples and shales. Chemical Geology, 104, 1-37.
- Craig, H., 1961. Isotopic variations in meteoric waters. Science, 133, 1702-1703.
- Deer, W.A., Howie, R.A. and Zussman, J., 1992. An lintroduction to the Rock-forming Minerals. Longman, Hong Kong, 696 p.
- Dill, H.G., 2010. The "chessboard" classification scheme of mineral deposits: Mineralogy and geology from aluminum to zirconium. Earth-Science Reviews, 100, 1-420.
- Eiler, J.M., Schiano, P., Kitchen, N. and Stolper, E., 2000. Oxygen isotope evidence for

recycled crust in the sources of midocean ridge basalts. Nature, 403, 530-534.

- Ercan, T., 1987. Orta Anadolu'daki Senozoyik volkanizması. Maden Tetkik Arama Dergisi, 107, 119-140.
- Feldstein, S.N., Lange, R.A., Vennemann, T. and O'Neil, J.R., 1996. Ferric-ferrous rations,  $H_2O$  contents and D/H ratios of phlogopite and biotite from lavas of different tectonic regimes. Contributions to Mineralogy and Petrology, 126, 51-66.
- Fleet, A.J., 1984. Aqueous and sedimentary geochemistry of the rare earth elements. In: Rare Earth Elements, P. Henderson (ed.), Elsevier, Amsterdam, Developments in Geochemistry, 2, 343-373.
- Garrels, R.M. and Christ, C.L., 1965. Solutios, Minerals and Equilibria. Harper and Row, New York, 435 p.
- Göncüoğlu, M.C., Dirik, K. and Kozlu, H., 1997. Pre-Alpine and Alpine Terranes in Turkey: Explanatory notes to the Terrane Map of Turkey. Geologique Pays Helléniques, 37, 515-536.
- Görür, N., Tüysüz, O. and Şengör, A.M.C., 1998. Tectonic evolution of the Central Anatolian Basins. International Geology Review, 40, 831-850.
- Gromet, L.P., Dymek, R.F., Haskin, L.A. and Korotev, R.L., 1984. The "North American shale composite": Its compilation, major and trace element characteristics. Geochimica et Cosmochimica Acta, 48, 2469-2482.
- Gupta, A.K., Chattopadhyay, B., Fyfe, W.S. and Powell, M., 2002. Experimental studies on three potassium-rich ultramafic rocks from Damodar Valley, East India. Mineralogy and Petrology, 74, 343-360.
- Harris, C., Faure, K., Diamond, R.E. and Scheepers, R., 1997. Oxygen and hydrogen isotope geochemistry of S- and I-type granitoids: the Cape Granite suite, South Africa. Chemical Geology 143, 95-114.

- Haskin, L.A., Haskin, M.A., Frey, F.A. and Wildeman, T.R., 1968. Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earths, In: Origin and Distribution of the Elements, L.H. Ahrens (ed.), Pergamon Press, p. 889-912.
- Hindman, J.R., 1994. Vermiculite. In: Industrial Minerals and Rocks, D.D. Carr (ed.), Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Littleton, Colorado, 6th edition, p. 1103-1111.
- J.C.P.D.S., 1990. Powder Diffraction File, Alphabetical Indexes Inorganic Phases. Swarthmore, United States of America, 871 p.
- Kavak, K.Ş., 1998. Savcun ve Karacaören (Ulaş-Sivas) yörelerinde Sivas Tersiyer havzasının tektonostratigrafisi, tektonik deformasyon biçimi ve sayısal görüntüleme yöntemleriyle incelenmesi, Doktora Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 268 s (yayımlanmamış).
- Koçyiğit, A., 1991. An example of an accretionary forearc basin from northern central Anatolia and its implications for the history of subduction of Neo-Tethys in Turkey. Bulletin of Geological Society of America, 103, 22-36.
- Kyser, T.K., 1986. Stable isotope variations in the mantle. In: Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes, J.W. Valley, H.P.Jr. Taylor and J.R. O'Neil (eds.), Chelsea, Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy, 16, 141-164.
- Lambert, S.J. and Epstein, S., 1992. Stableisotope studies of rocks and secondary minerals in a vapor-dominated hydrothermal system at The Geysers, Sonoma County, California. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 53, 199-226.
- Leake, B.E., 1978. Nomenclature of amphiboles. American Mineralogist, 63, 1023-1052.
- Luth, W.C.,1967. Studies in the systems KAISiO<sub>4</sub>-Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O: I. Inferred

phase relations and petrologic applications. Jornal of Petrology, 8, 372-416.

- Mader, D., Montanari, A.,Gattacceca, J., Koeberl, C., Handler, R. and Coccioni, R., 2001. 40Ar/39Ar dating of a biotite-rich clay in the pelagic sequence of the Conero Riviera, Ancona, Italy. Earth and Planetary Science Letters, 194, 111-126.
- McLennan, S.M., 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes. In: Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements, B.R. Lipin and G.A. McKay (eds.), Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralgy, 21, 169-200.
- McSween, H.Y.Jr., Richardson, S.M. and Uhle, M.E., 2013. Geochemistry: Pathways and Processes. Columbia University Press, New York, 2th edition, 363 p.
- Murakami, T., Kasama, T. and Sato, M., 2002. Biotitization of vermiculite under hydrothermal condition. Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, 97, 263-268.
- Otlu, N., Yalçın, H., Bozkaya, Ö., Şakar, İ. ve Yeşildağ, H., 2010. Yıldızeli (Sivas) yöresi Karakoç mafik/ultramafik plütoniklerinin mineraloji-petrografi ve jeokimyası.
  C.Ü. Mühendislik Fakültesi Dergisi Seri A-Yerbilimleri, 27, 31-54.
- Peabody, C.E. and Einaudi, M.T., 1992. Origin of petroleum and mercury in the Culver-Baer cinnabar deposit, Mayacmas district, California. Economic Geology, 87, 1078-1103.
- Poisson, A., 1986. Anatolian micro-continents in the Eastern Mediterranean context: The neo-Tethysian oceanic troughs. Science de la Terre, Memoir, 47, 311-328.
- Poisson, A., Guezou, J.C., Öztürk, A., İnan, S., Temiz, H., Gürsoy, H., Kavak, K.S. and Özden, S., 1996. Tectonic setting and evolution of the Sivas Basin, Central Anatolia, Turkey. International Geology Review, 38, 838-853.

- Schreyer, W., Abraham, K. and Kulke, H., 1980. Natural sodium phlogopite coexisting with potassium phlogopite and sodian aluminian talc in a metamorphic evaporite sequence from Derrag, Tell Atlas, Algeria. Contributions to Mineralogy and Petrology, 74, 223-233.
- Sheppard, S.M.F., 1986. Characterization and isotopic variations in natural waters. In: Stable Isotopes in High-temperature Geological Processes, J.W. Valley, Jr H.P. Taylor and J. O'Neil (eds.), Mineralogical Society of America, Washington DC, Reviews in Mineralogy, 16, 165-184.
- Sheppard, S.M.F. and Gilg, H.A., 1996. Stable isotope geochemistry of clay minerals. Clay Minerals, 31, 1-24.
- 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.
- Streckeisen, A., 1976. To each plutonic rock its proper name. Earth-Science Reviews, 12, 1-13.
- Sun, S.S. and McDonough, W.E., 1989. Chemical and isotopic systematics of ocean basalts: Implications for mantle composition and processes. In: Magmatism in Ocean Basalts, A.D. Saunders and M.J. Norry (eds.), Geological Society of London, 42, 313-345.
- Şakar, İ., 2004. Karakoç Mafik Kompleksi'nin (GB Yıldızeli, Sivas) Mineralojik-Petrografik ve Jeokimyasal Özellikleri, Yüksek Mühendislik Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 91 s (yayımlanmamış).
- Şengör, A.M.C., 1979. The north Anatolian transform fault: First age, offset and tectonic significance. Journal of Geological Society of London, 136, 269-282.
- Şengör, A.M.C. and Yılmaz, Y., 1981. Tethyan evolution of Turkey: A plate tectonic approach. Tectonophysics, 75, 181-241.

- Taylor, H.P.Jr., 1968. The oxygen isotope geochemistry of igneous rocks. Contribution to Mineralogy and Petrology, 19, 1-71.
- Toksoy-Köksal, F., Türkmenoğlu, A.G. and Göncüoğlu, M.C., 2001. Vermiculization of phlogopite in metagabbro, Central Turkey. Clays and Clay Minerals, 49, 81-91.
- Üçgül, E., 1997. Sivas-Yıldızeli-Karakoç Flogopit Cevherinin Isısal ve Kimyasal Genleşme Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Maden Mühendisliği, Ankara, 71 s (yayımlanmamış).
- Weaver, C.E. and Pollard, L.D., 1973. The Chemistry of Clay Minerals. Developments in Sedimentology, 15, 213 p.
- Wenner, D.B. and Taylor, H.P.Jr., 1974. D/H and O<sup>18</sup>/O<sup>16</sup> studies of serpentinization of ultramafic rocks. Geochimica et Cosmochimica Acta, 38, 1255-1286.
- Vermikülit Derneği, 2016. http://www.vermiculite.org/, 04 April 2016.
- Whalen, J.B., Jenner, G.A., Longstaffe, F.J., Robert, F. and Gariepy, C., 1996. Geochemical and isotopic (O, Nd, Pb and Sr) constraints on A-type granite petrogenesis based on the Topsails igneous suite, Newfoundland Appalachians. Journal of Petrology, 376, 7-60.
- Wones, D.R. and Gilbert, M.C., 1982. Amphiboles in the igneous environment. Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy, 9B, 355-390.
- Yalçın, H. ve Bozkaya, Ö., 2002. Hekimhan (Malatya) çevresindeki Üst Kretase yaşlı volkaniklerin alterasyon mineralojisi ve jeokimyası, deniz suyu-kayaç etkileşimine bir örnek, Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi Seri A-Yerbilimleri, 19, 81-98.
- Yalçın, H. ve Bozkaya, Ö., 2016. Sivas-Divriği demir yatağı kireçtaşı-ofiyolit-granitoyid üçlü dokanağında gelişen flogopit oluşumları. Türkiye Jeoloji Bülteni, 59, 55-88.
- Yalçın, H., Bozkaya, Ö. ve Hozatlıoğlu, D., 2009. Malatya-Kuluncak yöresinde

serpantinit-yan kayaçlı Kretase yaşlı flogopit oluşumları. 14. Ulusal Kil Sempozyumu, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, 1-3 Ekim, Bildiriler Kitabı, s. 174-192.

- Yalçın, H. ve Yeşildağ, H., 2009. Yıldızeli (Sivas) Flogopit Oluşumlarının Mineralojik-Petrografik ve Jeokimyasal İncelenmesi. Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi, No: M-333, Sivas, 107 s (yayımlanmamış).
- Yılmaz, A., 1985. Yukarı Kelkit çayı ve Munzur dağları arasının temel jeoloji özellikleri ve yapısal evrimi. Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni, 28, 79-92.

- Yılmaz, A., 1998. Sivas havzasının jeodinamik evrimi, Ofiyolit-Granitoyid İlişkisi ile Gelişen Demir Yatakları Sempozyumu, 10-13 Eylül, Sivas, Bildiriler Kitabı, s. 66-82.
- Zhang, Y., 2008. Geochemical Kinetics. Princeton University Press, Princeton and Oxford, 631 p.
- Zheng, Y.F., 1993. Calculation of oxygen isotope fractionation in hydroxyl-bearing silicates. Earth and Planetary Science Letters, 120, 247-263.