

Menderes masifi'ndeki (Hacıaliler/Çine-Aydın) Granat (Lal Taşı) porfiroblastlarının, Mineralojik-Jeokimyasal ve gemolojik incelenmesi

Mineralogical-Geochemical and gemological investigations garnet porphyroblasts (Lal Stones) in Menderes massif (Hacıaliler/Çine-Aydın)

Ufuk ÖREN^{1*} , Tamer KORALAY² 

¹El Sanatları Bölümü, Karacasu Memnune İnci Meslek Yüksekokulu, Aydın Adnan Menderes Üniversitesi, Aydın, Türkiye.

ufukoren@adu.edu.tr

²Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, Türkiye.

tkoralay@pau.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 17.10.2022

Düzeltilme Tarihi/Revision: 08.01.2023

doi: 10.5505/pajes.2023.47598

Kabul Tarihi/Accepted: 10.01.2023

Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Antik dönem doğa bilimcisi Plinius, Hellenistik ve Roma döneminde yaygın olarak kullanılan almandin bileşimli lal taşlarının (Granat) Anadolu'da Karia'da Alabanda (Çine) ve Orthosia'da (Yenipazar) çıkarıldığından bahsetmektedir. Çalışmaya konu edilen granat örnekleri Hacıaliler (Çine-Aydın) bölgesinde Menderes Masifine ait orta-yüksek dereceli, gnays ve mikaşist bileşimli metamorfik kayalar içerisinde bulunmaktadır. Boyutları 0.5-2 cm arasında değişen, morumsu-kahverengi renkli ve mat parlaklık gösteren granat porfiroblastları dodekahedron formda kristallenmişlerdir. Mikroskopik incelemelerinde poikloblast doku gösteren granat mineralleri oldukça kırıklı bir yapıda olup, bol miktarda kuvars, muskovit ve opak mineral kapanımları içermektedir. Tahribatsız bir analiz tekniği olan Konfokal Raman spektroskopisi çalışmalarına göre granatların 910-912, 349 ve 553-555 cm⁻¹ güçlü olmak üzere toplam 10 farklı Raman titreşimi gösterdikleri ve tipik olarak almandin bileşiminde oldukları tespit edilmiştir. Mineral kimyası sonuçlarına göre granatlar Alm_{0.72-0.87} Grs_{0.07-0.19} Pyr_{0.02-0.13} Sps_{0.00-0.02} kimyasal formülüne sahiptirler. Granat-Biyotit jeotermometre hesaplamalarına göre granatların ortalama 565.3 ± 20.8°C sıcaklıkta, 6.6 kbar basınç altında oluştuğu belirlenmiştir. Hacıaliler granatlarının ortalama kıtasal kabuk çoklu element değişim diyagramında LIL elementleri (Cs, Rb, Ba, K, Sr, Pb) bakımından fakirleşme gösterdiği belirlenmiştir. Kondrit'e göre normalize edilmiş NTE çoklu element değişim diyagramında granat örneklerinin NTE bakımından zenginleşme gösterdikleri (ΣNTE: 192.2-212.1), (La/Sm)_N oranı 2.62-2.89, (Sm/Yb)_N oranı 0.31-0.38 ve (Eu/Eu*)_N oranı 0.41-0.44 arasında değiştiği belirlenmiştir. Gemolojik testlere göre granat kristallerinin özgül ağırlıkları 3.33 ile 3.64 arasında değişmekte, kırılma indis değerleri ise 1.81-1.95 civarındadır. L*a*b* renk sistemine göre granat kristallerinin renk ortalaması L*:46.25 a*:6.55 b*:6.60 (morumsu kahverengi) olarak belirlenmiştir. Mineralojik, jeokimyasal ve gemolojik değerlendirmeler sonucunda Hacıaliler granat örneklerinin çok evreli metamorfizmaya uğramış olması ve sonrasında gelişen jeolojik süreçlerle (ayırışma, alterasyon vb.) parlak ve şeffaf olan kristal formlarını kaybettikleri bu nedenle süstaşı özelliği göstermedikleri değerlendirilmiştir. Ayrıca granat örneklerinin NTE içerikleri bakımından önemli bir potansiyele sahip olabilecekleri düşünülmektedir.

Anahtar kelimeler: Granat, Süstaşı, ICP-MS, Konfokal raman spektrometrisi, Hacıaliler-Çine.

Abstract

Ancient period naturalist Plinius referred that almandine composition Lal Stones (Granat) which had been widely used in the Hellenistic and Roman periods, were extracted from Alabanda (Çine) and Orthosia (Yenipazar) in Karia in Anatolia. The garnet samples, which are the subject of this study, are found in the middle-high grade, gneiss, and mica-schist in the Menderes Massif in Hacıaliler (Çine-Aydın) region. Purplish-brown and matt garnet porphyroblasts, varying between 0.5-2 cm in size, have crystallized in dodecahedron form. Garnet minerals, display poikloblastic texture in microscopic examinations, are in a highly fractured structure and contain plenty of quartz, muscovite, and opaque mineral inclusions. In line with a non-destructive analysis technique, Confocal Raman Spectroscopy studies, it has been determined that garnets present a total of 10 different Raman vibrations, 910-912, 349 and 553-555 cm⁻¹ strong, and are typically in almandine composition. According to the results of mineral chemistry, garnets have the chemical formula of Alm_{0.72-0.87} Grs_{0.07-0.19} Pyr_{0.02-0.13} Sps_{0.00-0.02}. In accordance with garnet-biotite geothermometer calculations, it was determined that garnets are formed at an average temperature of 565.3±20.8 °C and under the pressure of 6.6 kbar. It was concluded that Hacıaliler garnets demonstrated depletion in terms of LIL elements (Cs, Rb, Ba, K, Sr, Pb) in the average continental crust (MCC) multi-element variation diagram. It was discovered that garnet samples demonstrated enrichment in terms of REE (ΣREE: 192.2-212.1), (La/Sm)_N ratio 2.62-2.89, (Sm/Yb)_N ratio 0.31-0.38 and (Eu/Eu*)_N ratio vary between 0.41-0.44 in REE multi-element variation diagram normalized to chondrite. According to the non-destructive gemological tests, the specific gravity of garnet crystals varies between 3.33 and 3.64, and the refractive index values were found to be around 1.80-1.81. According to the L*a*b* color system, the color average of garnet crystals was determined to be as L*: 46.25 a*: 6.55 b*: 6.60 (purplish brown). As a result of mineralogical, geochemical, and gemological evaluations, it has been concluded that Hacıaliler garnet samples have undergone multi-stage metamorphism and have lost their bright and transparent crystal forms through the subsequent geological processes (weathering, alteration, etc.); therefore, they do not present the characteristics of gemstones. In addition, it is thought that garnet samples may have an important potential in terms of their REE contents.

Keywords: Garnet, Gemstone, ICP-MS, Confocal raman spectroscopy, Hacıaliler-Çine.

*Yazışılan yazar/Corresponding author

1 Giriş

Granatlar etimolojik olarak ismini Latince koyu kırmızı nar tohumları anlamına gelen "granatum" dan almaktadırlar. Antik çağda "Carbuncle", Türk tarihinde "Lal" ve mineraloji-gemoloji bilimlerinde de "Granat" olarak adlandırılmışlardır. Granat grubu mineraller, ada silikatlar olarak adlandırılan silikat gruplarından biridir. Değerli bir süs taşı, aşındırıcı ve aksesuar minerali olarak bilinen granatlar dodekahedron-trapezohedron arasında değişen kristal formu, saydam-yarı saydam parlaklığı ve geniş kimyasal bileşime sahip olması nedeniyle, birçok mineralog ve gemolog tarafından çalışma konusu edilmiştir. Granatlar, yüksek-orta basınç (P) ve/veya sıcaklık (T) koşullarını oluşturan metamorfik kayalarda yaygın olarak gözlenirken, magmatik kayalarda tali mineral, tortul kayalarda kırıntılı bileşen olarak bulunabilmektedir. Geniş kimyasal bileşime sahip granat türlerinin belirlenmesi, sıcaklık-basınç koşulları, metamorfik ve magmatik ortamlarda oksijen fugasitesi ve tortul kayalarda kaynak alan hakkında önemli veriler taşımaktadır [1]-[3].

Granat mineralleri silis ve oksijen atomlarının kübik (dodekahedron ve/veya trapezohedron) kristal formlarında birbirlerine bağlandığı kristal yapılarına sahiptir. Bu kristal yapılarında demir, magnezyum, mangan ve kalsiyum gibi elementler mineralin bileşimine veya içerisinde bulunduğu kayaya etki eden basınç, sıcaklık ve akışkan koşulları gibi çevresel faktörlere bağlı olarak değişen oranlarda bulunmaktadır. Granat, kimyasal olarak farklı formüllere sahip mineral türleri içerir ve genel kimyasal formülü $A_3B_2(Si, Ti)_3O_{12}$ olarak yazılabilir. Bu formülde A iki değerlikli bir katyonu (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+}), B ise üç değerlikli bir katyonu (Al^{3+} , Ti^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+}) temsil etmektedir. Kimyasal bileşimlere göre, granatlar altı uç üye ile temsil edilen iki alt gruba ayrılır. Piralspit alt grubu pirop ($Mg_3Al_2Si_3O_{12}$), almandin ve ($Fe_3Al_2Si_3O_{12}$) spessartin ($Mn_3Al_2Si_3O_{12}$) uç üyelerinden oluşurken, Ugrandit alt grubu grossular ($Ca_3Al_2Si_3O_{12}$), andradit ve ($Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$) uvarovit ($Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$) uç üyelerinden oluşmaktadır [1],[4]-[8]. Ancak doğada saf uç üyeler çok nadir olarak bulunur. Her grubun uç üyeleri arasında arasındaki katı karışım ürünleri oldukça yaygındır. Bununla birlikte piralspit ve ugrandit alt gruplarının uç üyeleri arasında çok küçük ve/veya ihmal edilebilir miktarda katı karışım ürünleri granat türleri oluşabilir [5],[9].

Bu makale başlıca iki amaca yönelik olarak hazırlanmıştır: Birincisi, Çine-Hacıaliler Bölgesi (Aydın-Türkiye) orta-yüksek dereceli metamorfitler içerisinde görülen granat porfiroblastlarının mineralojik, petrografik ve jeokimyasal özelliklerinin ortaya çıkarılmasıdır. İkinci amacı ise, çalışma alanındaki özşekilli granat porfiroblastlarının süstaşı olabileme potansiyelini değerlendirmektir. Bu anlamda, ülkemizde benzer granat oluşumlarına yönelik çoklu analitik yöntemlerin (optik mikroskop, X-ışınları Difraktometre (XRD), Konfokal Raman Spektrometre (KRS), Elektron Probe Mikro Analiz (EPMA) ve İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS) kullanıldığı benzer çalışma/çalışmalar oldukça sınırlıdır.

2 Materyal ve metod

Granat porfiroblastlarının ve içerisinde bulunduğu kayaç örneğinin mineral bileşimi ve dokusal özelliklerini belirlemek için optik mikroskop ve renk ölçüm çalışmaları gerçekleştirilmiştir. İnceleme alanında farklı lokasyonlardan

yeterli sayıda özşekilli granat ve yan kayaç örneği alınarak ince kesitleri hazırlanmıştır. İnce kesit incelemeleri Pamukkale Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü'nde "Carl-Zeiss Primotech" marka alttan ve üstten aydınlatmalı polarize mikroskop kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Granat örneklerinin renk tanımlamaları "NR60CP Taşınabilir Renk Ölçer" cihazı ile belirlenmiştir.

Özşekilli granat porfiroblastları ve yan kayaç örneklerinin optik mikroskop çalışmalarıyla ortaya çıkarılmayan benzerlik/farklılıklarını belirlemek ve mikroskopta tanımlanamayan mineral bileşenlerini saptayabilmek için XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. XRD analizleri için, 3 granat porfiroblastı ve bir yan kayaç numunesi Tungsten-Carbid değirmende öğütülerek toz haline getirilmiştir. Toz halindeki örneklerin XRD analizleri Pamukkale Üniversitesi İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (PAÜ-İLTAM) Laboratuvarında "GNR APD 2000" marka cihazla (cihaz özellikleri: Cu-K α katot tüp, 1,54 Å dalga boyu, 10-60 kV gerilim, 5-60 mA akım, 0,1°(2 θ /s) tarama hızı ve -111°<2 θ <168° tarama aralığı) yapılmıştır.

Konfokal Raman Spektroskopisi (KRS) tahribatsız bir analiz yöntemi olmasıyla nedeniyle mineralojik ve gemolojik incelemelerde sıklıkla kullanılmaktadır. KRS analizleri 3 adet parlatılmış granat ince kesiti üzerinde "Thermo Scientific DXR-2 Confocal Raman Spectrometer" cihazı (785 nm hava soğutmalı argon lazer) kullanılarak yapılmıştır.

Granat porfiroblastlarının mineral kimyası analizleri (Electron Probe Mikro Analyzer-EPMA) dalga boyu dağılımlı (WDS) JXA-8230 model JEOL marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Analiz için 3 farklı granat ince kesitinin (İnce kesitlerin her birinde farklı konumlardan alınmış 4 adet granat porfiroblastı bulunmaktadır.) parlatma ve karbon kaplama işlemlerinin ardından, ölçümler gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde ortaya çıkan matriksi etkileri JEOL tarafından sağlanan ZAF yazılımı kullanılarak düzeltilmiştir. KRS ve EPMA analizleri Ankara Üniversitesi Yer Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi (YEBİM) Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

Ana oksit, iz element ve Nadir Toprak Element (NTE) analizleri için farklı noktalardan alınan granat porfiroblastları ve yan kayaç örnekleri, Tungsten-Carbid bileşimli halkalı değirmende 150-200 mesh boyutuna kadar öğütülerek toz haline getirilmiştir. Her öğütme sonrası halkalı değirmen alkol-su karışımı ile temizlenmiş ve örnek tozlarının birbiri ile karışması engellenmiştir. Toz halindeki örnekler ACME Analytical Laboratuvarında (Kanada) İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektroskopisi (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry-ICP-MS) cihazı kullanılarak kimyasal analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizlerde toz haline getirilmiş 0.5 g örnekler 3 ml'lik 2-2-2 oranında HCl-HNO₃-H₂O karışımında, 95 °C sıcaklıkta ayrıştırılmış ve ICP-MS cihazında okutularak analizler tamamlanmıştır.

Gemolojik testler (özgül ağırlık, kırılma indisi, optik absorpsiyon ve UV özellikleri) Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Karacasu Memnune İnci MYO Gemoloji Laboratuvarında (AMGL) gerçekleştirilmiştir. Kırılma indisi için "Eickhorst M3" (589 nm kuvars lambalı) marka refraktometre ve optik kontak sıvısı (RI:1.81) kullanılmıştır. Optik absorpsiyon spektral özelliklerini belirlemek için "Eickhorst SPO-CF Optical Spectroscope" (okunabilir aralık 700-400 nm) cihazı kullanılmıştır. Floresans ve fosforesans

özellikleri "Eickhorst UV 240" (Kısa dalga: 255 nm, uzun dalga: 366 nm ve 4W UV lamba) cihazı ile belirlenmiştir.

3 Jeolojik yapı

Antik dönem doğa bilimcisi Plinius, Hellenistik ve Roma döneminde yaygın olarak kullanılan almandin bileşimli lal taşlarının (Granat) Anadolu'da Alabanda (Çine) ve Orthosia'da (Yenipazar) çıkarıldığından bahsetmektedir [10]. Çine (Aydın) ilçesinin 12 km güneydoğusunda, Hacıaliler mahallesinin 500 metre kuzeydoğusunda kalan, iri ve özşekli granat porfiroblastlarının yaygın olarak görüldüğü bölge çalışma alanı olarak seçilmiştir (Şekil 1).

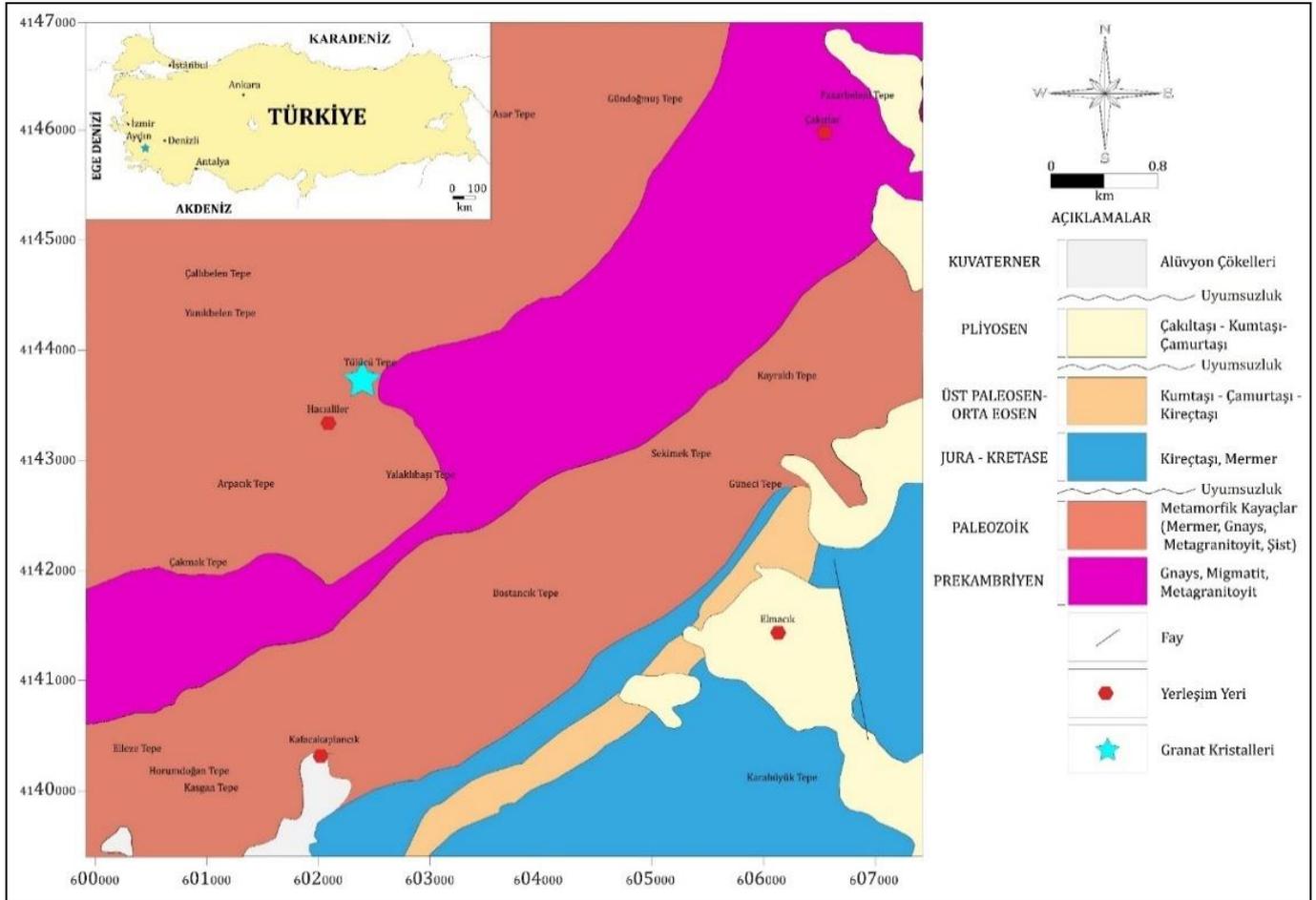
Çine ve çevresinde stratigrafik olarak yaşlıdan gence doğru; Prekambriyen yaşlı gözlü gnays, gnays, metagranitoid ve migmatitlerden oluşan çekirdek birimleri, gnays, çeşitli şist ve mermerlerden oluşan Paleozoyik yaşlı metamorfiterler, Jura-Kretase yaşlı, kireçtaşı ve mermerler, Neojen yaşlı sedimanter kayalar ve Kuvarterner yaşlı alüvyonlar bulunmaktadır [11],[12].

İnceleme alanı Menderes Masifi içinde yer alan ve esas olarak gnays bileşimli kayalardan oluşan yüksek dereceli metamorfik çekirdek ve bunu saran daha düşük dereceli şistlerle temsil edilen Paleozoyik yaşlı metamorfiterlerinden oluşmaktadır. Temelde yer alan gnayslar; gözlü, granitik ve granatlı gnays olmak üzere üç kısma ayrılırlar. Granitik gnayslar şistozite

özelliği göstermektedir. Çalışma alanında 2-3 km kalınlıkta olan gnaysların tabanı görülememektedir. Örtü kısmında yer alan şistler ise kuvars-mika şist ve granat şistlerle temsil edilmektedir. Kuvars-muskovit şist, kuvars şist ve metakuvarsitler ara katman olarak şistler içinde sürekli olarak gözlenmektedir. Migmatitler ise gnayslar ve gözlü gnayslar arasında mercek şeklinde oluşmuş olup genellikle bantlı bir yapıya sahip, belirsiz ve kaba bir foliasyon göstermektedirler. (Şekil 1), [13]-[16].

4 Hacıaliler granat porfiroblastlarının mineralojik ve petrografik özellikleri

Hacıaliler (Çine-Aydın) bölgesinde görülen granat porfiroblastları Menderes Masifine ait Paleozoyik yaşlı, orta-yüksek dereceli, gnays/mikaşist bileşimli metamorfiterler içerisinde görülmektedir. Belirgin şistoziteye sahip olan mikaşistler arazide kahverengi, sarımsı kahverengi, yeşilimsi gri, gri renklerde görülmektedir. Mikaşistler içerdikleri iri granat kristalleri nedeniyle porfiroblastik doku göstermektedir Şekil 2(a),(b). Granat porfiroblastları içeren mikaşistler petrografik olarak granat-kuvars-mikaşist bileşimli olup, mikroskop altında grano-lepidoblastik doku gösterirler Şekil 2(c),(d). Mineralojik bileşim olarak kuvars, biyotit, muskovit, granat, klorit ve opak mineral (ilmenit) gözlemlenmiştir Şekil 2(c),(d).



Şekil 1. Çalışma alanının jeoloji haritası (MTA 1/25000 ölçekli N20 a2 haritasından düzenlenmiştir).

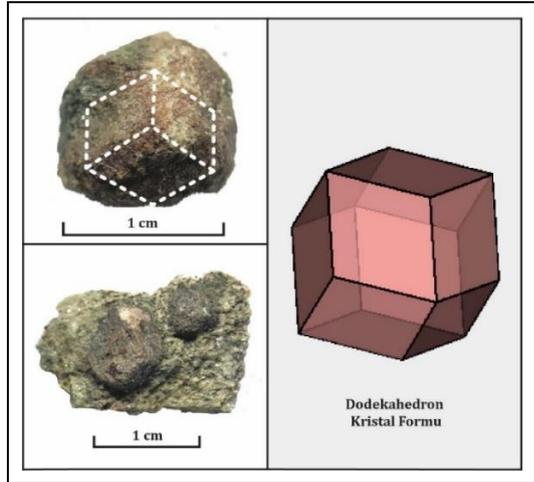
Figure 1. Geologic map of study area (modified from MTA 1/25000 scale N20 a2 map).



Şekil 2(a),(b): Granat-kuvars-mikaşistler ve içerisindeki granat porfiroblastlarının arazi görünüşleri, (c),(d) ve polarizan mikroskop görüntüleri (Qz: Kuvars, Ms: Muskovit, Bt: Biotit, Chl: Klorit).

Figure 2(a),(b): Field photos of garnet porphyroblasts in the garnet-quartz-micaschists (c),(d) and polarizing microscope images (Qz: Quartz, Ms: Muscovite, Bt: Biotite, Chl: Chlorite).

Granat porfiroblastlarının genellikle yarı öz şekilli-öz şekilsiz kristaller halinde ve dodekahedron kristal formuna sahip oldukları değerlendirilmiştir (Şekil 3). Boyutları 0.5-2 cm arasında değişen granat porfiroblastları kırmızımsı kahverengi renklerde, mat parlaklığa sahiptirler.



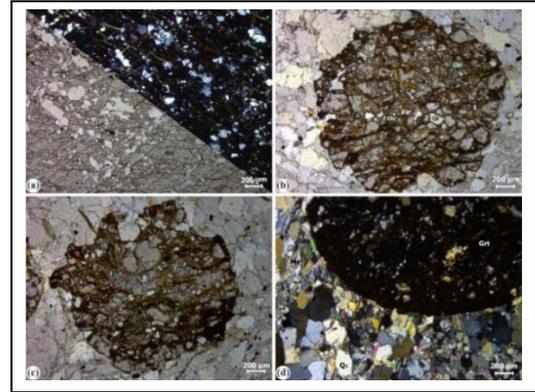
Şekil 3. Granat porfiroblastlarının makro fotoğrafları.

Figure 3. The macro photographs of garnet porphyroblasts.

Optik mikroskop incelemelerinde granat porfiroblastları metamorfizma ve tektonizma nedeniyle oldukça kırıklı bir yapı gösterirler. Paralel nikolde gri renkli, yüksek rölyefli ve yuvarlaklaşmış kristaller halinde görülen granat porfiroblastları, zonsuz olup başlıca kuvars, muskovit, rutil ve opak mineral kapanımları içermektedir. Ayrıca kırık ve çatlaklar boyunca yaygın olarak kloritleşme ve epidotlaşma görülmektedir (Şekil 4).

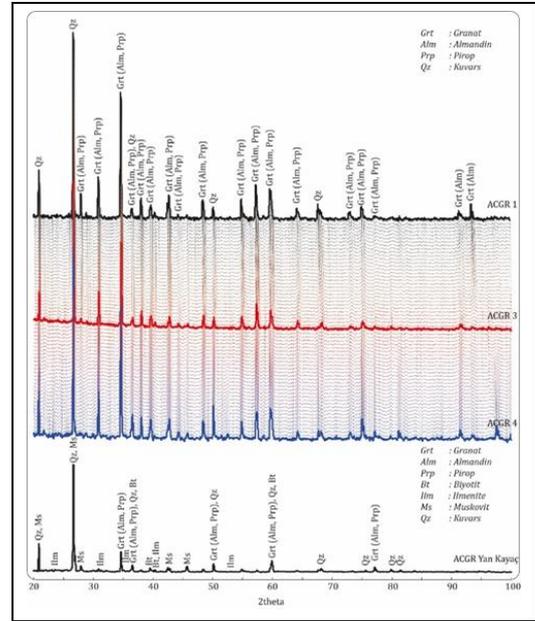
4.1 XRD analizleri

Granat porfiroblastlarının içerisinde bulunduğu mikaşit örneklerinin tüm kayaç toz XRD sonuçlarına göre, başlıca kuvars, muskovit, biyotit, granat, klorit ve ilmenit pikleri belirlenmiştir. (Şekil 5).



Şekil 4. Granat porfiroblastlarının mikroskop görüntüleri (Grt: Granat, Ms: Muskovit, Qz: Kuvars, Chl: Klorit).

Figure 4. Microscope images of garnet porphyroblasts (Grt: Garnet, Ms: Muscovite, Qz: Quartz, Chl: Chlorite).



Şekil 5. Granat porfiroblastları ve mikaşistlerin toz XRD grafikleri.

Figure 5. Powder XRD patterns of garnet porphyroblasts micaschists.

Benzer şekilde granat porfiroblastlarının toz XRD grafiklerinde almandin-pirop-spessartin türü granat pikleri yanında içerdikleri kapanımlardan kaynaklanan kuvars pikleri de belirlenmiştir (Şekil 5). Araziye farklı noktalardan alınan granat porfiroblastlarının XRD desenleri birbirine benzer olup, 2θ 15A°'dan itibaren düzenli ve belirgin mineral pikleri gösterdikleri belirlenmiştir. Literatürden alınan granat türlerine ait (almandin, pirop, spessartin, grossular ve andradit) 2θ değerleri ile Hacıaliler granatlarını karşılaştırdığımızda büyük oranda pirlaspit (Pirop-Almandin-Spessartin) grubu granatlarla benzerlik gösterdiği belirlenmiştir (Tablo 1), [17]-[20]. Sadece XRD sonuçlarına göre granat türlerinin belirlenmesi mümkün görülmemektedir.

4.2 Konfokal raman spektroskopisi (KRS)

Konfokal Raman Spektroskopisi mineralojik/gemolojik araştırmalarda sıklıkla kullanılan ve mineralleri/süs taşlarını

başarılı ve doğru bir şekilde tahrip etmeden tanımlayabilen önemli analiz tekniklerinden biridir. KRS çalışmaları;

- Analiz için örnek hazırlanmasına gerek olmaması,
- Örneklerin fiziki yapısının bozulmadan kolayca tanımlanabilmesi,
- Yüksek çözünürlükte görüntüleme yapılabilmesi ve
- Örneklerin noktasal, çizgisel ve 3 boyutlu kimyasal değişim haritalarının hazırlanabilmesi bakımından tercih edilmektedir. Mineraller çoğunlukla belirgin ve güçlü spektrumlar vermesine rağmen mineralin bozunma durumu Raman etkisini zayıflatması önemli dezavantaj olarak ortaya çıkmaktadır [21]-[27].

Hacaliler granat porfiroblastlarına ait Raman grafikleri Şekil 6'da verilmiştir [28]. Granat porfiroblastları üzerinde yapılan KRS ölçümleri sonucunda farklı şiddet değerlerine sahip 10 Raman piki belirlenmiştir (Tablo 2). Buna göre; en güçlü Raman pikleri 910, 463-477 ve 347-349 cm^{-1} 'de, orta şiddetli pikler 553-555, 500-502 ve 220-223 cm^{-1} 'de ve zayıf pikler 1030-1035, 855-857, 630-632 ve 164-167 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. 1030-1035 ve 910 cm^{-1} pikleri Si-O gerilme modundan, 630-632, 553-555, 500-502 ve 463-464 cm^{-1} pikleri Si-O bükülme modundan, 347-349 cm^{-1} piki SiO_4 tetrahedronunun dönme modundan ($\text{R}(\text{SiO}_4)^{-4}$), 220-223 cm^{-1} pikleri iki değerlikli kanyonların titreşim modundan ($\text{T}(\text{X}^{2+})$) ve 164-167 cm^{-1} pikleri SiO_4 tetrahedronunun titreşim modundan ($\text{T}(\text{SiO}_4)^{-4}$) kaynaklanmaktadır [29]-[31].

Tablo 1. Hacaliler granat porfiroblastları ile literatürdeki granat uç üyelerinin 2θ ve d değerlerinin karşılaştırılması [17]-[20].

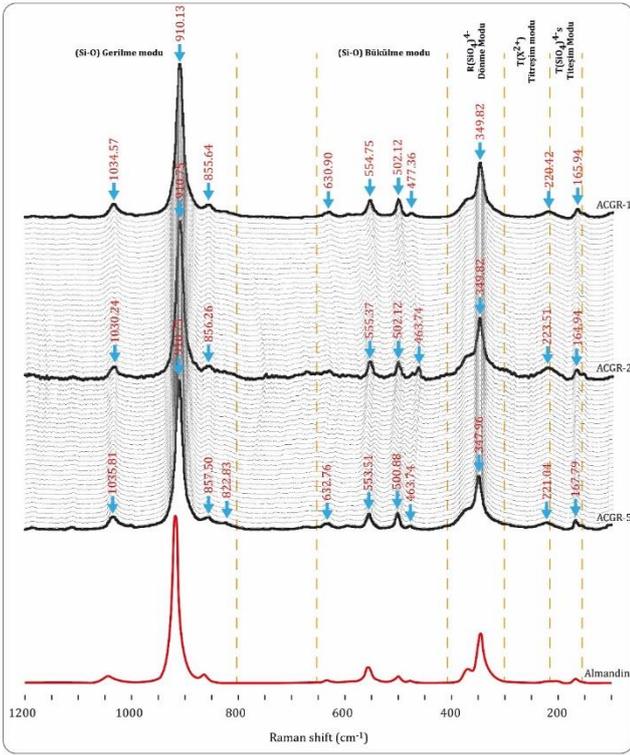
Table 1. Comparison of 2θ and d values of garnet end-members and the Hacaliler garnet porphyroblasts [17]-[20].

| Pirop | | Almandin | | Grossular | | Spessartine | | Hacaliler Granat | |
|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|-------------|----------|------------------|----------|
| 2θ | d-değeri | 2θ | d-değeri | 2θ | d-değeri | 2θ | d-değeri | 2θ | d-değeri |
| 18.90 | 4.70 | 18.84 | 4.71 | | | 18.70 | 4.76 | 18.83 | 4.71 |
| 29.04 | 3.07 | 28.95 | 3.08 | | | 28.71 | 3.11 | 28.00 | 3.18 |
| | | | | 30.12 | 2.97 | | | | |
| 31.10 | 2.88 | 31.00 | 2.88 | | | 30.73 | 2.91 | 30.97 | 2.88 |
| | | | | 33.78 | 2.65 | 34.46 | 2.61 | | |
| 34.88 | 2.57 | 34.77 | 2.58 | | | | | 30.64 | 2.58 |
| 36.64 | 2.45 | | | 37.12 | 2.42 | | | | |
| 38.33 | 2.35 | 38.21 | 2.36 | | | 37.86 | 2.38 | 38.11 | 2.36 |
| | | | | 38.69 | 2.33 | 39.46 | 2.28 | | |
| 39.96 | 2.26 | 39.83 | 2.26 | | | | | 39.82 | 2.26 |
| | | | | 41.69 | 2.17 | | | | |
| 43.07 | 2.10 | 42.93 | 2.11 | | | 42.52 | 2.13 | 42.79 | 2.11 |
| | | | | 47.22 | 1.93 | | | | |
| | | | | | | 48.16 | 1.89 | | |
| 48.80 | 1.87 | 48.64 | 1.87 | | | | | 48.59 | 1.87 |
| | | | | 53.50 | 1.71 | | | | |
| 55.33 | 1.66 | 55.14 | 1.67 | | | 54.59 | 1.68 | | |
| | | | | | | 57.01 | 1.62 | | |
| 57.79 | 1.60 | 57.60 | 1.60 | 58.18 | 1.59 | | | 57.40 | 1.60 |
| | | | | | | 59.37 | 1.56 | | |
| 73.65 | 1.29 | | | | | | | | |
| | | | | | | 74.66 | 1.27 | | |
| 75.79 | 1.26 | 75.51 | 1.26 | | | | | 75.25 | 1.26 |

Tablo 2. Hacaliler granat porfiroblastlarının Raman değerlerinin literatürdeki granat uç üyeler ile karşılaştırılması [30],[31].

Table 2. Comparison of Raman values of the standart garnet types and Hacaliler garnet porphyroblasts [30],[31].

| Simetri | Titreşim Modları | Pirop | Almandin | Grossular | Spessartin | Hacaliler Granat |
|-----------------|--------------------------|-------|----------|-----------|------------|------------------|
| $T_{2g}+T_{1u}$ | v_3 | 1062 | 1032 | 1007 | 1027 | 1034-1038 |
| E_g | v_3 | 938 | 920 | 904 | 913 | |
| $T_{2g}+T_{1u}$ | v_3 | 899 | 892 | 850 | 878 | |
| $T_{2g}+T_{1u}$ | v_3 | 866 | 862 | 826 | 849 | 857-859 |
| A_{1g} | v_1 | 925 | 910 | 881 | 905 | 910-911 |
| E_g | v_1 | 911 | 910 | 852 | 892 | |
| $T_{2g}+T_{1u}$ | v_4 | 648 | 628 | 629 | 628 | 629-630 |
| E_g | v_4 | 626 | 593 | 590 | 592 | |
| $T_{2g}+T_{1u}$ | v_4 | 598 | 576 | 577 | 573 | |
| $T_{2g}+T_{1u}$ | v_4 | 510 | 498 | 509 | 499 | 500-503 |
| A_{1g} | v_2 | 562 | 553 | 549 | 550 | 553-555 |
| E_g | v_2 | 524 | 521 | 526 | 521 | |
| $T_{2g}+T_{1u}$ | v_2 | 490 | 474 | 478 | 472 | 464 |
| E_g | v_2 | 439 | 421 | 416 | 410 | |
| $T_{2g}+T_{1u}$ | $\text{R}(\text{SiO}_4)$ | 379 | 355 | 383 | 350 | |
| E_g | $\text{R}(\text{SiO}_4)$ | 365 | 368 | 369 | 372 | |
| A_{1g} | $\text{R}(\text{SiO}_4)$ | 362 | 347 | 374 | 347 | 347-349 |
| $T_{2g}+T_{1u}$ | $\text{R}(\text{SiO}_4)$ | 350 | 312 | 349 | 314 | |
| $T_{2g}+T_{1u}$ | $\text{T}(\text{M})$ | 272 | 212 | 246 | 220 | 208-209 |
| $T_{2g}+T_{1u}$ | $\text{T}(\text{M})$ | 208 | 166 | 178 | 173 | 167-169 |



Şekil 6. Hacialiler granat porfiroblastları ve standart almandin türü granatların Raman spektrumları [28].

Figure 6. The Raman spectras of the standart almandine type garnets and Hacialiler garnet porphyroblasts [28].

4.3 Mineral kimyası

Arazide farklı yerlerden alınan Hacialiler granat porfiroblastları üzerinde 29 adet noktasal analiz yapılmış ve analiz sonuçları Ek A'da verilmiştir. Analiz sonuçları (%) oksit cinsinden olup, granat ölçümleri için toplamı 98-101 arasında kalan sonuçlar güvenilir kabul edilmiştir. Elde edilen analiz sonuçlarının katyon değerleri farklı araştırmacılar tarafından hazırlanmış ücretsiz Microsoft Office Excel çalışma sayfaları kullanılarak hesaplanmıştır.

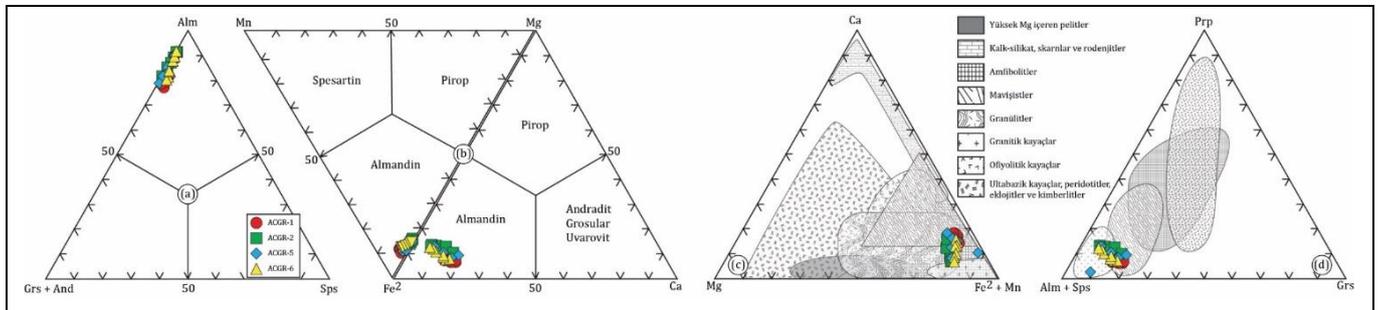
Kimyasal yapı formülü hesaplamaları 24 oksijen'e göre yapılmış ve analizlerde toplam demir içerikleri $Fe_{toplam}=Fe^{2+}$

olarak kabul edilmiştir. Mineral kimyası analiz sonuçlarına göre Hacialiler granat porfiroblastlarının Si içeriklerinin (5.79-6.20 a.p.f.u) arasında, Al^{VI} içeriklerinin (3.78-4.28 a.p.f.u), Fe^{2+} içeriklerinin (4.11-4.78 a.p.f.u), Mg içeriklerinin (0.37-0.80 a.p.f.u), Mn içeriklerinin (0.01-0.16 a.p.f.u) ve Ca içeriklerinin (0.39-1.12 a.p.f.u) arasında değiştiği belirlenmiştir. Bununla birlikte örneklerin $Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Mg)$ oranları 0.85-0.92, $Mg/(Mg+Fe^{2+})$ oranları 0.08-0.15 arasında değişmektedir. Mineral kimyası analiz sonuçlarına göre Hacialiler granat porfiroblastlarının $Alm_{0.72-0.80} Grs_{0.07-0.19} Pyr_{0.06-0.14} Sps_{0.00-0.03}$ şeklinde bir kimyasal bileşime sahip oldukları belirlenmiştir.

İnceleme alanı granat porfiroblastlarının uç üye bileşenlerini belirlemek amacıyla Wright (1938) ve Grews ve diğ. (2013) tarafından önerilen üçgen diyagramlar kullanılmıştır. Wright [32] tarafından önerilen Alm-(Grs+And)-Sps üçgen diyagramında Hacialiler granat porfiroblastlarının Almandin bölgesine düştüğü belirlenmiştir Şekil 7(a). Grews et al. [33] tarafından geliştirilen ve granatların içerdiği başlıca Mg, Ca, Fe^{2+} , Mn gibi katyon içeriklerine göre hazırlanan $(Mg-Fe^{2+}-Ca)$ ve $(Mg-Mn-Fe^{2+})$ üçgen diyagramlarında örneklerin almandin bölgelerine düştüğü Şekil 7(b) ve gnays-mikaşistlerle ilişkili orta-yüksek dereceli metamorfik süreçler sonucu meydana geldikleri belirlenmiştir Şekil 7(c),(d).

4.4 Granat-Biyotit jeotermometresi

Jeotermobarometre, magmatik ve metamorfik kayaların oluşumları anında etkin olan sıcaklık ve basınç koşullarının belirlenmesi amacıyla kullanılan bir kavramdır. Jeotermometrenin temeli magmatizma ve metamorfizma süreçleri içinde değişiklik gösteren mineraller arasındaki kimyasal dengeye veya tek tek minerallerin kimyasal bileşimini belirleyerek aralarındaki katyon değişimlerine dayanmaktadır. Petroloji çalışmalarında kullanılan çok sayıda jeotermometre olmakla birlikte özellikle granat-biyotit jeotermometresi, metamorfik kayaların oluşum sıcaklığını belirlemek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Orta-yüksek dereceli metamorfik kayalarda biyotit ve granatın birlikte görülmesi nedeniyle özellikle kullanışlı olan granat-biyotit termometresi, sıcaklığı, granat ve biyotit minerallerinin içerdiği Fe ve Mg katyonları arasındaki değişime bağlı olarak hesaplanmaktadır. Granat-biyotit termometresi, 1970'li yıllardan günümüze farklı araştırmacılar tarafından hem deneysel hem de ampirik yöntemlerle birçok kez kalibre edilmiştir.



Şekil 7(a): Almandin-(Grossular+Andradit)-Spessartine üç üyelerinin bileşimine dayanan [32]. (b): Katyonlara $(Mg-Fe^{2+}-Ca)-(Mg-Mn-Fe^{2+})$ dayanan [33]. (c): Ca, Mg, $Fe^{2+}+Mn$ katyon oranlarına dayanan [32]. (d): Pirop, (Almandin+Spessartine), Grossular uç üye oranlarına dayanan üçgen diyagram [32].

Figure 7. Compositional ternary diagram. (a):Based on end-members Almandine-(Grossular+Andradite)-Spessartine [32]. (b):Based on cations $(Mg-Fe^{2+}-Ca)-(Mg-Mn-Fe^{2+})$ [33]. (c): Based on cation proportions of Ca, Mg, and $Fe^{2+}+Mn$ [32]. (d): Based on end-member proportion of Pyrope, (Almandine+Spessartine), and Grossular [32].

Hem granat hem de biyotit içeren bir kaya verildiğinde, bir denge sabiti (KD), mineral kimyası analiz sonuçları kullanılarak basitçe bulunabilir. Daha sonra bulunan KD değeri hesaplanan granat-biyotit jeotermometre ile karşılaştırılarak, kaya oluşumunun oluşum sıcaklığı belirlenebilir [34]-[37].

Bu çalışmada Mg ve Fe²⁺ element değişimine dayanan granat-biyotit jeotermometresi kullanılmıştır. Bu element değişimi Mg₃Al₂Si₃O₁₂ (pirop)+KFe₃AlSi₃O₁₀(OH)₂ (annit) ⇌ Fe₃Al₂Si₃O₁₂ (almandin)+KMg₃AlSi₃O₁₀(OH)₂ (flogopit) reaksiyonuna dayanmaktadır. Çeşitli araştırmacılar tarafından geliştirilen granat-biyotit jeotermometre hesaplamalarına göre granatların ortalama 6.6 kbar basınç altında, 565.3 ± 20.8°C sıcaklıkta, oluştukları belirlenmiştir (Tablo 3) [38]-[44].

5 Tüm kayaç jeokimyası

Hacaliler granat porfiroblastlarının ana oksit, iz element ve Nadir Toprak Elementleri (NTE) analiz sonuçları Ek B'de verilmiştir. Genel olarak granat porfiroblastlarının Al₂O₃ içeriği %15.55-16.23 arasında değişirken, SiO₂ %50.40-54.59, MgO %1.51-1.61, Fe₂O₃ %23.30-27.26, TiO₂ %0.42-0.45, CaO %3.30-3.88, Na₂O içeriği %0.20-0.50, K₂O % 0.33-0.68, P₂O₅ %0.11-0.14, MnO %0.44-0.60 ve kızdırma kaybı (LOI) %0.30-4.94 arasında değişmektedir. Ayrıca Co (153.7-197.7 ppm), Zr (146.5-164.3 ppm) ve Y (147.2-195.3 ppm) elementleri yüksek değerler göstermektedir.

Hacaliler granat porfiroblastları ve mikaşist ana kayacının alt ve üst kabuğa göre normalize edilmiş çoklu element değişim diyagramında ana oksit elementleri bakımından benzer dağılım deseni gösterdiği belirlenmiştir. Alt kabuğa göre normalize edilmiş ana oksit çoklu element değişim diyagramında Hacaliler granat porfiroblastları Fe₂O₃, MnO and P₂O₅ elementleri bakımından zenginleşme, TiO₂ MgO, CaO Na₂O ve K₂O elementleri bakımından tüketilme göstermektedir.

Şekil 8(a). Benzer şekilde üst kabuğa göre normalize edilmiş ana oksit çoklu element değişim diyagramında ise Fe₂O₃, MnO bakımından zenginleşme, TiO₂ MgO, Na₂O ve K₂O bakımından tüketilmeler görülmüştür Şekil 8(b). Ortalama Kıta Kabuğu ve İlksel Manto değerlerine göre normalize edilmiş iz element çoklu element değişim diyagramlarında granat porfiroblastları ve mikaşistlerin benzer değişim desenleri gösterdiği belirlenmiştir.

Ortalama kıta kabuğuna normalize edilmiş çoklu element değişim diyagramında Hacaliler granat porfiroblastları Büyük İyon Yarıçaplı Elementler (BİYE) (Cs, Rb, Ba, K, Sr, Pb) bakımından fakirleşme gösterirken Ta, Lu ve Y gibi Yüksek Çekim Alanlı Elementler (YÇAE) bakımından 5-10 kat zenginleşme göstermektedir Şekil 8(c). İlksel Manto değerlerine normalize edilmiş çoklu element değişim diyagramında granat porfiroblastları ve mikaşist ana kayacının Sr dışındaki iz elementler bakımından 10-100 kat zenginleşme gösterdiği görülmektedir Şekil 8(d). Ortalama kıta kabuğu ve ilksel manto değerlerine göre normalize edilerek hazırlanan çoklu element değişim diyagramlarında BİYE (Cs, Rb, Ba, K, Sr, Pb) bakımından zenginleşme, YÇAE (Ta, Lu ve Y) elementleri bakımından tüketilmelerin varlığı granat porfiroblastlarının kıtasal kabuk ile ilişkili olduklarını göstermektedir.

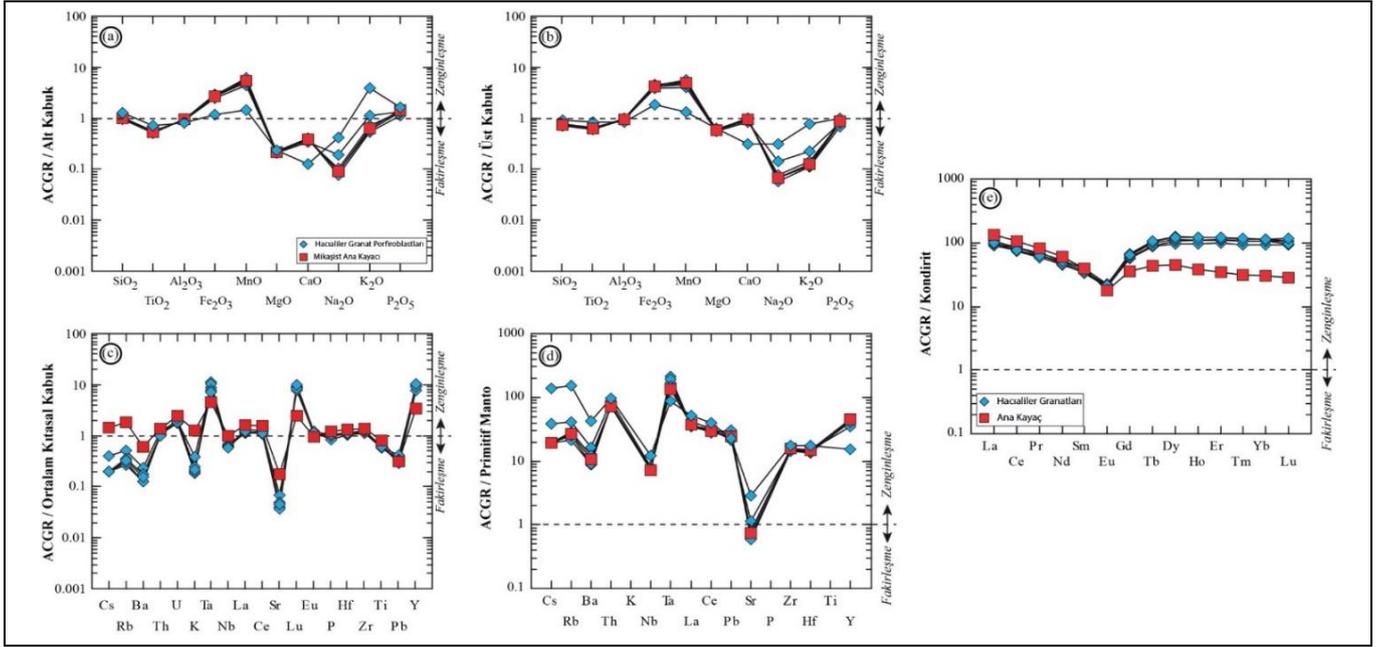
Kondrit'e göre normalize edilmiş NTE çoklu element değişim diyagramında granat porfiroblastlarının 10-100 kat zenginleşme gösterdikleri belirlenmiştir Şekil 8(e).

Hacaliler granat porfiroblastlarının ortalama (ΣNTE: 192.2-212.1), (La/Sm)_N oranı 2.62-2.89, (Sm/Yb)_N oranı 0.31-0.38 ve (Eu/Eu*)_N oranı 0.41-0.44 arasında değiştiği belirlenmiştir. Şekil 8(e)'de görülen diyagramda granat porfiroblastları ve mikaşistlerin oldukça belirgin Eu anomalisi gösterdiği belirlenmiştir.

Tablo 3. Jeotermometre hesaplamasında kullanılan granat-biyotit analizleri ve hesaplanan sıcaklık değerleri (T76: [38], FS78: [39], HS82: [40], PL83: [41], 1983; Dasg91: [42], B92-HW, B92-GS: [43], HL77: [44]).

Table 3. Garnet-biotite analyzes and calculated temperature values used in geothermometer calculation T76: [38], FS78: [39], HS82: [40], PL83: [41], 1983; Dasg91: [42], B92-HW, B92-GS: [43], HL77: [44]).

| | Granat Analizleri | | | | Biyotit Analizleri | | | | Mg/(Mg+Fe ²⁺) | | KD | Granat Uç Üyeleri | | | | Biyotit | |
|------------|-------------------|--------|--------|--------|--------------------|------------------|------------------|-------|---------------------------|---------------|------|-------------------|------|------|------|---------|----------------------|
| | Fe ²⁺ | Mn | Mg | Ca | Ti | Al ^{VI} | Fe ²⁺ | Mg | Granat | Biyotit | | Alm | Sps | Prp | Grs | X(Ti) | X(Al ^{VI}) |
| p.1 | 4.40 | 0.14 | 0.43 | 0.86 | 0.19 | 0.94 | 2.86 | 2.42 | 0.09 | 0.46 | 8.57 | 0.75 | 0.02 | 0.07 | 0.15 | 0.03 | 0.15 |
| p.2 | 4.31 | 0.13 | 0.44 | 0.92 | 0.19 | 0.85 | 2.99 | 2.38 | 0.09 | 0.44 | 7.85 | 0.74 | 0.02 | 0.08 | 0.16 | 0.03 | 0.13 |
| p.3 | 4.48 | 0.11 | 0.49 | 0.78 | 0.20 | 0.79 | 3.13 | 2.30 | 0.10 | 0.42 | 6.77 | 0.77 | 0.02 | 0.08 | 0.13 | 0.03 | 0.12 |
| p.4 | 4.43 | 0.08 | 0.54 | 0.74 | 0.19 | 0.92 | 3.01 | 2.31 | 0.11 | 0.43 | 6.27 | 0.76 | 0.01 | 0.09 | 0.13 | 0.03 | 0.14 |
| p.5 | 4.59 | 0.05 | 0.61 | 0.58 | 0.20 | 0.88 | 2.97 | 2.33 | 0.12 | 0.44 | 5.87 | 0.79 | 0.01 | 0.11 | 0.10 | 0.03 | 0.14 |
| p.6 | 4.64 | 0.02 | 0.68 | 0.50 | 0.19 | 0.93 | 2.94 | 2.35 | 0.13 | 0.44 | 5.43 | 0.79 | 0.00 | 0.12 | 0.09 | 0.03 | 0.15 |
| p.7 | 4.76 | 0.01 | 0.75 | 0.41 | 0.18 | 0.86 | 3.05 | 2.37 | 0.14 | 0.44 | 4.96 | 0.80 | 0.00 | 0.13 | 0.07 | 0.03 | 0.13 |
| | | B92-HW | B92-GS | Dasg91 | FS78 | HS82 | PL83 | T76 | HL77 | Basınç (kbar) | | | | | | | |
| p.1 | | 529.4 | 527.8 | 471.4 | 463.0 | 516.8 | 516.5 | 510.3 | 498.2 | 7.0 | | | | | | | |
| p.2 | | 544.7 | 540.6 | 503.4 | 487.4 | 545.8 | 531.9 | 532.7 | 516.6 | 7.6 | | | | | | | |
| p.3 | | 567.6 | 565.0 | 525.5 | 526.7 | 576.9 | 555.0 | 562.3 | 544.4 | 6.9 | | | | | | | |
| p.4 | | 584.2 | 585.0 | 534.0 | 548.8 | 598.0 | 567.5 | 578.7 | 559.7 | 6.5 | | | | | | | |
| p.5 | | 595.1 | 601.0 | 536.5 | 567.1 | 605.7 | 577.4 | 590.1 | 571.7 | 5.7 | | | | | | | |
| p.6 | | 611.2 | 619.8 | 552.6 | 596.8 | 630.5 | 594.1 | 616.5 | 592.4 | 6.5 | | | | | | | |
| p.7 | | 627.1 | 636.5 | 575.8 | 627.6 | 655.2 | 610.1 | 637.8 | 612.4 | 5.9 | | | | | | | |
| Min. | | 529.4 | 527.8 | 471.4 | 463.0 | 516.8 | 516.5 | 510.3 | 498.2 | 5.7 | | | | | | | |
| Mak. | | 627.1 | 636.5 | 575.8 | 627.6 | 655.2 | 610.1 | 637.8 | 612.4 | 7.6 | | | | | | | |
| Ort. | | 579.9 | 582.2 | 528.4 | 545.4 | 589.8 | 564.6 | 575.5 | 556.5 | 6.6 | | | | | | | |
| Std. Sapma | | 35.1 | 40.2 | 33.7 | 58.3 | 47.8 | 33.2 | 44.8 | 40.4 | 0.6 | | | | | | | |



Şekil 8(a): Granat porfiroblastları ve içerisinde bulunduğu kayacın ana oksit elementlerinin alt kıtasal kabuğa göre normalize edilmiş çoklu element değişim diyagramı [51]. (b): Üst kıtasal kabuğa göre normalize edilmiş çoklu element değişim diyagramı [51]. (c): Ortalama kabuk bileşimine göre normalize edilmiş çoklu element değişim diyagramı [51]. (d): İlk Mantoya göre normalize edilmiş çoklu element değişim diyagramı [52]. (e): Kondrit'e göre normalize edilmiş NTE çoklu element değişim diyagramı [53].

Figure 8(a): The lower Continental Crust (CC) normalized major element multi-elemental patterns of garnet porphyroblasts and micaschist host rock [51]. (b): The upper Continental Crust (CC) normalized major element multi-elemental patterns of garnet porphyroblasts and micaschists [51]. (c): The Continental Crust (CC) normalized trace element multi-elemental patterns of garnet porphyroblasts and micaschists [51]. (d): The Primitive Mantle normalized trace element multi-elemental patterns of garnet porphyroblasts and micaschists [52]. (e): The Chondrite normalized Rare Earth Elements (REE) multi-elemental patterns of garnet porphyroblasts and micaschists [53].

5.1 Nadir toprak elementleri (NTE) içerikleri

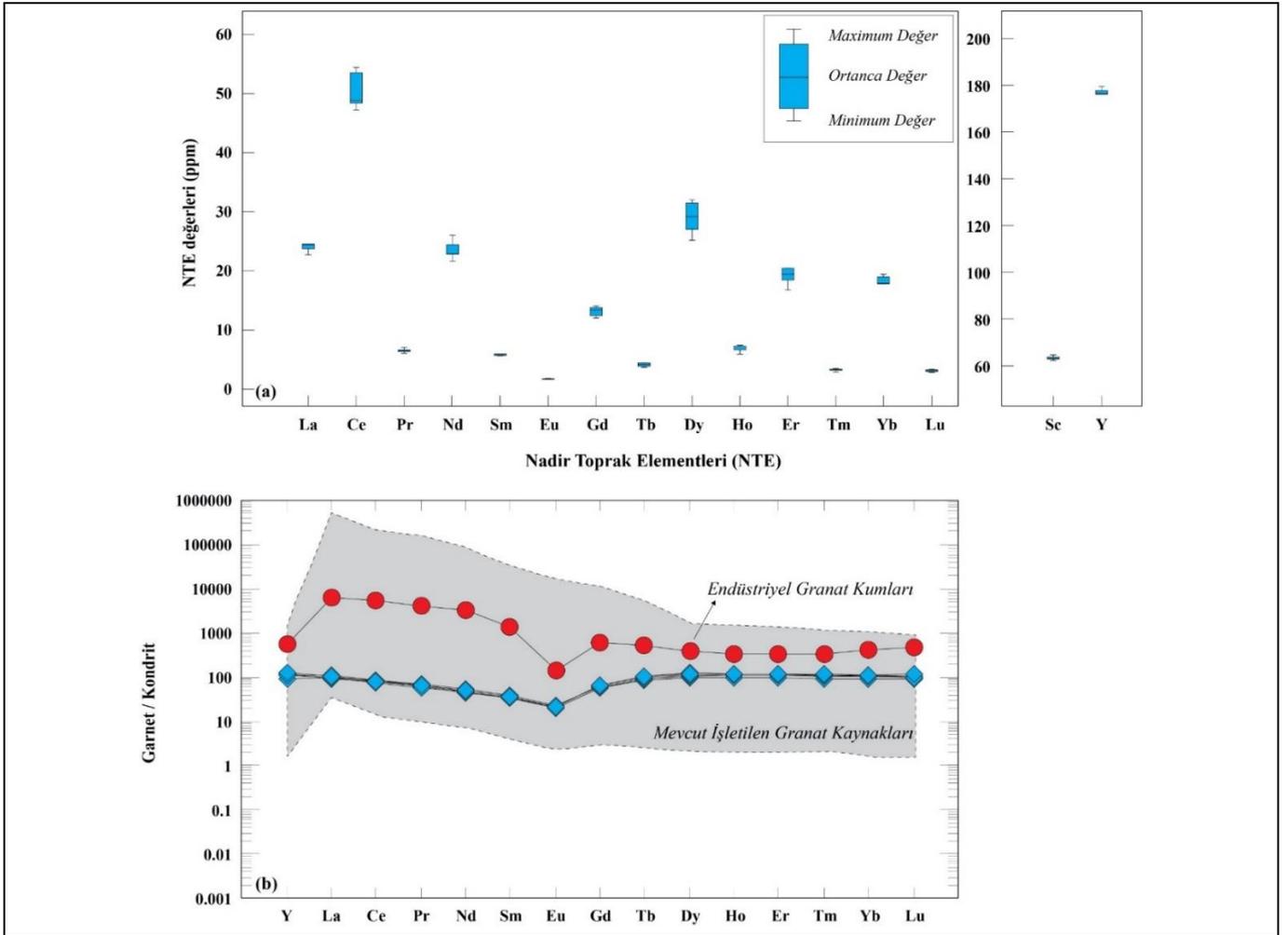
Kullanım alanları nedeniyle Nadir Toprak Elementleri (NTE) teknolojik malzeme ve enerji üretim teknolojileri için önemli hammadde kaynakları olup, dünya NTE üretiminin neredeyse tamamı Çin'in güneyindeki kil yataklarından karşılanmaktadır. Yitrium'un (Y) yanı sıra Lantan'dan (La) Lutetium'a (Lu) kadar olan elementleri içeren NTE'ye yönelik küresel talebin öngörülebilir gelecekte sürekli olarak artması beklenmektedir. Son birkaç on yılda NTE yataklarına yönelik madencilik operasyonlarının sayısında ciddi bir artış olmuştur [45],[46]. Klimpel ve diğ. tarafından yapılan bir çalışmada endüstriyel granat kumlarının Sc ve diğer NTE içeriklerinin Güney Pasifik derin deniz çamurlarına benzer konsantrasyonlarda (~90 ppm) Sc içerdiklerini belirlemişlerdir. Granat mineralleri kabuk/manto'nun kısmi erimesi, fraksiyonel kristalleşme, farklı iki magmanın karışması ve/veya magma kirlenmesi gibi magmatik süreçlerle, metamorfik süreçlerin aydınlatılmasında yararlanılan önemli bir indeks minerali olmakla birlikte, Y+NTE zenginleşmeleri için de önemli bir kaynaktır. Her ne kadar Y+NTE'nin granat içerisine yerleşim süreçleri net olarak açıklanamasa da dodekahedral kafes yapısı içerisinde iki değerlikli Mg, Fe, Mn veya Ca'un yerini alan üç değerlikli iyonlar olarak granatın kafes yapısına dâhil olduğu düşünülmektedir [47]-[49].

Hacaliler granat porfiroblastlarının NTE, Sc ve Y içeriklerinin birbirine yakın değerler gösterdiği kutu grafiklerinde görülmektedir Şekil 9(a). Bununla birlikte özellikle La, Ce, Nd, Dy, Er, Yb, Sc ve Y içeriklerinin 20 ppm üzerinde olduğu da

belirlenmiştir. Dünyada ölçeğinde NTE üretimi yapılan granat oluşumlarının kondrit değerlerine oranlanmış Y+NTE dağılımları ile Hacaliler granat porfiroblastlarına ait Y+NTE dağılımlarını karşılaştırıldığında granat porfiroblastlarının dünyadaki kaynaklar ile uyumlu olduğu görülmektedir Şekil 9(b). Dünya üzerindeki granat NTE kaynaklarının HNTE içerikleri bakımından ANTE göre daha fazla zenginleşmiş olduğu görülürken, Hacaliler granat porfiroblastlarının ANTE içeriklerine bakımından daha zenginleşmiş oldukları belirlenmiştir. Benzer şekilde endüstriyel granat kumlarının ortalama Y+NTE içerikleriyle karşılaştırıldığında Hacaliler granat porfiroblastlarının daha düşük Y+NTE değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Sonuç olarak uygun zenginleştirme projeleri sonrasında NTE, Sc ve Y içerikleri bakımından granat porfiroblastlarının gelecekte kullanılabilir potansiyel bir rezerv olabileceği değerlendirilmiştir.

6 Gemolojik değerlendirmeler

Granat grubu mineraller geniş üye yelpazesıyla hem mücevheratta hem süsleme sanatlarında hem de aşındırıcı malzeme olarak kullanılabilen süs taşlarıdır. Hacaliler granat porfiroblastlarının süstaşı özelliklerini belirlemeye yönelik olarak renk ölçümleri ve bazı gemolojik testler (özgül ağırlık, kırılma indisi, UV özellikleri) uygulanmıştır. Granat porfiroblastlarının renk ölçümleri L*a*b* sistemine göre yapılmıştır. L*a*b* renk değerleri tıpkı coğrafik koordinat sisteminde olduğu gibi (enlem, boylam ve yükseklik) her bir rengin tek bir nokta ile temsil edildiği koordinat sistemidir.



Şekil 9(a): Hacialiler granat porfiroblastlarının NTE içeriklerini gösteren kutu grafikleri. (b): Kondrit'e göre normalize edilmiş NTE değişim diyagramı (Kondrit değerleri [50]. Mevcut işletilen granat kaynaklarına ait veriler [46]. Endüstriyel granat kumlarına ait veriler [45]).

Figure 9(a): REE box-plot diagram of Hacialiler Garnet Porphyroblasts. (b): Chondrite values [50] (Data on currently operated garnet resources [46]. Data on industrial garnet sands: [45]).

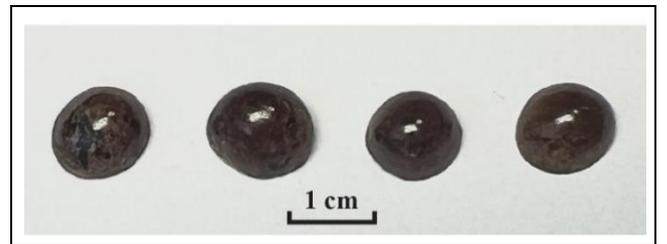
L*a*b* renk sistemi 1976'da CIE (Uluslararası Aydınlatma Komisyonu) tarafından kabul edilmiş ve tüm dünyada uygulanmaya konulmuştur. Bu sisteme göre;

L* - Açıklık (lightness) koordinatıdır, L*=0 siyahı ve L*=100 beyazı,

a* - kırmızı/yeşil koordinatıdır, +a* kırmızıyı ve a* ise yeşili,

b* - sarı/mavi koordinatıdır, +b* sarıyı ve -b* ise maviyi temsil etmektedir. Hacialiler granat porfiroblastlarının L*a*b* sistemine göre renk ortalaması L*:46.25 a*:6.55 b*:6.60 (morumsu kahverengi) olarak belirlenmiştir

Hacaliler bölgesinden toplanan granat porfiroblastlarının çıplak göz ile gemolojik ön incelemesi yapıldığında değerli süs taşlarında aranan camsı parlaklık göstermeyip mat olduğu ayrıca saydam yarı-saydam olmadığı gözlemlenmiştir. Ön incelemelere göre şeffaf taşlarda sıklıkla kullanılan fasetli işleme tekniği uygulanarak takı üretimi yapılmasına uygun olmadığı fakat kabaşon işleme teknikleri ile parlaklık kazandırılarak kullanılabilceği görülmüştür (Şekil 10).



Şekil 10. Kabaşon işleme teknikleri ile parlatılmış Hacialiler granat porfiroblastları.

Figure 10. Hacialiler garnet porphyroblasts polished with cabochon lapidary techniques.

Hacaliler granat porfiroblastlarının gemolojik özelliklerine bakıldığında; özgül ağırlıklarının 3.33 ile 3.64 arasında ve kırılma indislerinin de 1.78-1.79 arasında değiştiği gözlemlenmiştir. Hacialiler granat porfiroblastlarının optik absorpsiyon özellikleri incelendiğinde de yeşil bant aralığında 510 ve 525 nm'de güçlü çizgiler gösterdiği belirlenmiştir.

İncelenen granat porfiroblastları güçlü ve orta UV altında herhangi bir floresans ve fosforesans özelliği göstermemektedir. Testler sonucu elde edilen veriler Dünyada değerli taş olarak kullanılan farklı granat türleri ile karşılaştırılmıştır (Tablo 4), [54]. Gemolojik özellikler bakımından kaboşon kesimde her ne kadar cila alsa da saydam-yarı saydamlığı, camsılığı ve gerekli sertliği olmadığı için süs taşı özelliği taşımadığı belirlenmiştir.

7 Tartışma ve sonuçlar

Hacaliler granat porfiroblastlarının ayrıntılı mineraloji, petrografi, spektroskopik, jeokimyasal ve gemoloji incelemeleriyle elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir;

- 1) İncelenen granat porfiroblastları turuncu-kırmızı renkte, 0.5-2 cm arasında değişen ve yarı öz şekilli-öz şekilsiz kristaller olarak orta-yüksek dereceli metamorfizmaya uğramış mikaşistler içerisinde bulunmaktadır,
- 2) Granat porfiroblastları bölgesel metamorfizma ve tektonizma nedeniyle öz şekilli yapılarını kaybetmişler ve oldukça kırıklı bir yapı kazanmışlardır. Ayrıca yaygın olarak kuvars, muskovit ve opak mineral kapanımları içeren porfiroblastlar kırık ve çatlakları boyunca kloritleşme ve epidotlaşma göstermektedir,
- 3) XRD incelemelerine göre granat porfiroblastları pirop ve almandin bileşimli granat türleri ile büyük oranda benzerlik göstermektedir. Bu nedenle granat porfiroblastlarının türünün belirlenmesi için tek başına XRD incelemeleri yeterli olamamaktadır,
- 4) Tahribatsız analiz yöntemi olan KRS incelemelerine göre Hacaliler granat porfiroblastlarının almandin bileşimli granat türü ile çok iyi örtüşen piklere sahip olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç mineral kimyası sonuçlarıyla da uyumludur,
- 5) Mineral kimyası sonuçlarına göre Hacaliler granat porfiroblastlarının $Alm_{0.72-0.80} Gr_{So_{0.07-0.19}} Pyr_{0.06-0.14} Sps_{0.00-0.03}$ kimyasal bileşiminde oldukları ve orta-yüksek dereceli

metamorfik süreçler (ortalama 565.3 ± 20.8 °C sıcaklık ve 6.6 kbar basınç) sonucu oluştukları belirlenmiştir,

- 6) Jeokimyasal analiz sonuçlarına göre Hacaliler granat porfiroblastlarının LILE (Cs, Rb, Ba, K, Sr, Pb) elementleri bakımından fakirleşme gösterirken Ta, Lu ve Y gibi HFSE elementleri bakımından zenginleşme gösterdikleri ve belirgin Eu anomalisine sahip oldukları belirlenmiştir. Bununla birlikte granat porfiroblastlarının ortalama ΣNTE içerikleri 192.2-212.1 arasında değişmekte olup, bu değer dünya ölçeğinde NTE açısından işletilen granatlara göre düşüktür,
- 7) İncelenen granat porfiroblastlarının süstaşları için aranan parlaklık, saydamlık ve safsızlık gibi özelliklerden yoksun olması nedeniyle süstaşı potansiyelinin olamayacağı, ancak diğer kullanım alanları için farklı çalışma yöntemlerinin yapılması gerektiği değerlendirilmiştir. Ayrıca antik dönem doğa bilimcisi Plinius, tarafından Çine bölgesinde olduğu ifade edilen almandin bileşimli lal taşları (Granat) için diğer bir lokasyonda (Yeni Pazar) incelemeler yapılması önerilmektedir.

8 Conclusions

The results obtained from detailed mineralogic-petrographic, spectroscopic, geochemical and gemological investigations of garnet porphyroblasts in Hacaliler could be summarized as follows;

- 1) The analyzed garnet porphyroblasts are orange red in color, their sizes vary between 0.5 cm to 2 cm and they are found as subhedral - anhedral crystals in mica schists which have undergone moderate to high grade metamorphisms,
- 2) Garnet porphyroblasts have lost their euhedral forms due to regional metamorphism and tectonism and have formed in a highly fractured structure. Additionally, porphyroblasts that commonly contain quartz, muscovite and opaque mineral inclusion show chloritization and epidotization along fractures/cracks,

Tablo 4. Granat uç üyeleri ile Hacaliler granat porfiroblastlarının bazı gemolojik özelliklerinin karşılaştırılması [54].

Table 4. Comparison of some gemological properties of garnet end members and the Hacaliler garnet porphyroblasts[54].

| Granat Türü | Özgül Ağırlık | Kırılma İndisi | Renk | Optik Absorbsiyon |
|----------------------|---------------|----------------|--|--|
| Grossular | 3.57-3.76 | 1.730-1.760 | Yeşilden kırmızımsı turuncuya ve renksiz | Mavi : 440 and 450 nm Yeşil : 500 nm |
| | | | Sarı, Turuncu (Hessonit) | Mavi : 434 nm Mor : 418 nm Mavi : 489 nm Yeşil : 503 - 529 nm |
| Andradit | 3.80-3.90 | 1.880-1.895 | Çok hafif sarımsı yeşilden turuncumsu sarı | Mavi: 443 nm (güçlü) Mavi: 464-485 (Topazolit) Mavi : 443 nm (Demantoid) Turuncu : 622 - 640 nm Kırmızı : 693 - 701 nm |
| Pirop | 3.62-3.87 | 1.714-<1.742 | Morumsu kırmızıdan kırmızımsı turuncu ve renksiz | Sarı : 575 nm (güçlü) Yeşil : 505 - 527 nm (güçlü) |
| Pirop-Almandin | 3.74-3.94 | 1.742-<1.785 | Kırmızımsı turuncudan kırmızı-mor | - |
| Almandin | 3.85-4.30 | 1.785-1.830 | Turuncumsu kırmızıdan morumsu kırmızı | Sarı : 576 nm (güçlü) Yeşil : 526 - 505 nm (güçlü) Turuncu: 617 nm (zayıf) Mavi: 462 nm (zayıf) |
| Almandin-Spessartin | 4.12-4.28 | 1.810-1.820 | Kırmızımsı turuncudan turuncu-kırmızı | - |
| Spessartin | 4.12-4.25 | 1.780-<1.810 | Sarımsı turuncudan kırmızımsı turuncu | Mavi: 430, 461 ve 485 nm (güçlü); 462 nm (orta); 489 nm (çok zayıf) Yeşil: 495 nm (zayıf) Mor: 424 nm (zayıf) |
| Pirop-Spessartin | 3.62-4.33 | 1.742-<1.780 | Yeşilimsi sarıdan mor | - |
| Hacaliler Granatları | 3.33-3.64 | 1.78-1.79 | Turuncu - kırmızıya yakın mat | Yeşil: 510 and 525 nm (güçlü) |

- 3) According to XRD results, garnet porphyroblasts are like garnet types with pyrope and almandine in composition. Therefore, XRD analyses are not solely enough to determine the type of garnet porphyroblasts,
- 4) According to CRS analysis, which is a nondestructive analysis method, it was determined that Hacaliler garnet porphyroblasts have very well overlapping peaks with almandine composition garnets. This result is also compatible with the results of mineral chemistry,
- 5) As a result of mineral chemistry, Hacaliler garnet porphyroblasts are $Alm_{0.72-0.80}GrS_{0.07-0.19}Pyr_{0.06-0.14}Sp_{0.00-0.03}$ chemical composition and they have been formed as a result of moderate to high grade metamorphic processes (An average temperature of 565.3 ± 20.8 °C and 6.6 kbar of pressure),
- 6) It was determined according to geochemical analysis results that while Hacaliler garnet porphyroblasts have depleted in terms of LILE (Cs, Rb, Ba, K, Sr, Pb) elements, they have enriched in terms of HFSE elements such as Ta, Lu, and Y and that they have a clear Eu anomaly. In addition, average ΣNTE content of garnet porphyroblasts varies between 192.2 and 212.1; this value is quite low in comparison with rocks with potential NTE enrichment in world,
- 7) Since the analyzed garnet porphyroblasts are lack in characteristics such as brightness, transparency and impurity which are desired for ornamental stones, they do not have the potential to become ornamental stones; however, it was evaluated that other research methods need to be performed for other utilization purposes. Additionally, as suggested by ancient period natural scientist Plinius, almandine composition garnets should be researched in another location (Yeni Pazar).

9 Teşekkür

2021FEBE056 No.lu Doktora Tez Projesi kapsamında gerçekleştirilen ve Uluslararası Katılımlı 9. Jeokimya Sempozyumunda sözlü bildiri olarak sunulan makalede yazarlar Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (PAUBAP) yönetici ve çalışanlarına, makalenin değerlendirme sürecinde yapıcı eleştirileriyle katkı veren hakemlere, Konfokal Raman Spektroskopisi ve Mineral Kimyası çalışmalarında yardımlarından dolayı Ankara Üniversitesi Yerbilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi (YEBİM) yöneticisi Prof. Dr. Yusuf Kağan KADIOĞLU ve Dr. Öğr. Üyesi Kıymet DENİZ'e, arazi ve laboratuvar çalışmalarındaki manevi destekleri için Prof.Dr. Halil SARP, Öğr. Gör. Servet AKAR, Öğr. Gör. Kadir ERTÜRK ve Beril TAŞDEMİR ÖREN'e içtenlikle teşekkür ederler.

10 Yazar katkı beyanı

Gerçekleştirilen çalışmada Ufuk ÖREN arazi gözlemleri ve örnek toplanması, analizler için numune hazırlanması, EPMA, KRS analizleri ve gemolojik testler başlıklarında, Tamer KORALAY fikrin oluşması, petrografik incelemeler, XRD ve ICP-MS analizleri, sonuçların değerlendirilmesi, yazım denetimi ve içerik açısından makalenin kontrol edilmesi başlıklarında katkı sunmuşlardır.

11 Etik kurul onayı ve çıkar çatışması beyanı

Hazırlanan makalede etik kurul izni alınmasına gerek yoktur ve hazırlanan makalede herhangi bir kişi/kurum ile çıkar çatışması bulunmamaktadır.

12 Kaynaklar

- [1] King RJ. "Minerals explained 26: The garnets". *Geology Today*, 15(1), 34-37, 1999.
- [2] Liang P, Zhang Y, Xie Y. "Chemical Composition and Genesis Implication of Garnet from the Laoshankou Fe-Cu-Au Deposit, the Northern Margin of East Junggar, NW China". *Minerals*, 11(3), 1-25, 2021.
- [3] Stockton CM, Manson DV. "A proposed new classification for gem-quality garnets". *Gems and Gemology*, 21(4), 205-218, 1985.
- [4] Baxter EF, Caddick MJ, Ague JJ. "Garnet: common mineral, uncommonly useful". *Elements*, 9(6), 415-419, 2013.
- [5] Deer WA, Howie RA, Zussman J. *An Introduction to the Rock Forming Minerals*. 2nd ed. London, England, Longman, 1992.
- [6] Klein C, Philpotts A. *Earth Materials: Introduction to Mineralogy and Petrology*. 2nd ed. Cambridge, England, Cambridge University Press, 2017.
- [7] Yavuz F, Yıldırım DK. "WinGrt, a Windows program for garnet supergroup minerals". *Journal of Geosciences*, 65, 71-95, 2020.
- [8] Baxter EF, Caddick MJ, Dragovic B. "Garnet: a rock-forming mineral Petro chronometer". *Reviews Mineralogy and Geochemistry*, 83, 469-533, 2017.
- [9] Shang P. International Gem Society. "Garnet Symbolism". <https://www.gemsociety.org/article/garnet-symbolism-legends/> (04.05.2022).
- [10] Hatipoğlu M. "Archaeo-gemological importance of the ancient Caria city Alabanda (Doğanyurt, Çine-Aydın, Western Turkey)". *6th International Congress Science and Technology for the Safeguard of Cultural Heritage of the Mediterranean Basin*, Athens, Greece, 22-25 October 2013.
- [11] Erdoğan B, Akay E, Hasözbeğ A. "Menderes Masifi'ndeki (Batı Anadolu) gnaysik granitlerin yerleşim özellikleri ve masifin tektonik evrimindeki yeri; yeni arazi bulguları ve yaş tayinleri". *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*, 142, 167-193, 2011.
- [12] Demirbaş E. Kavşit (Çine-Aydın) Yöresinin jeolojisi ve Feldispat Yataklarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya, Türkiye, 2010
- [13] Özkaya MM. Eskiçine ve Kafaca arasında Menderes Masifi'nin Jeokronolojisi, Jeokimyası, Yapısal Jeolojisi ve Evrimi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 1995.
- [14] Yalçın AH. Çine Güneyi (Akçaova) Pegmetitlerinin Jeolojisi ve Petrojenezi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 1995.
- [15] Lüle-Whipp Ç. İzmir-Cumaovası-Görece Köyü Cıvırı Volkanitleri ve Menderes Masifi Metamorfitleri İçindeki Bazı Granatların Mineralojik-Petrografik ve Jeokimyasal İncelenmesi ve Olası Arkeogemolojik Bağlantıları. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 2006.
- [16] Koralay OE, Candan O, Akal C, Dora OÖ, Chen F, Satır M, Oberhänsli R. "Geology and geochronology of the Pan-African and Triassic metagranitoids in the Menderes Massif, Western Anatolia Turkey". *Bulletin of The Mineral Research and Exploration* 142, 69-121, 2011.
- [17] RRUFF. "Database of X-Ray Diffraction". http://rruff.info/repository/sample_child_record_powder/by_minerals/Almandine_R060099-9_Powder_DIF_File_10051.txt (05.06.2022).

- [18] RRUFF. "Database of X-Ray Diffraction". http://rruff.info/repository/sample_child_record_powder/by_minerals/Grossular_R040066-1_Powder_DIF_File_3313.txt (05.06.2022).
- [19] RRUFF. "Database of X-Ray Diffraction". http://rruff.info/repository/sample_child_record_powder/by_minerals/Pyrope_R100153-9_Powder_DIF_File_11226.txt (05.06.2022).
- [20] RRUFF. "Database of X-Ray Diffraction". http://rruff.info/repository/sample_child_record_powder/by_minerals/Spessartine_R060177-1_Powder_DIF_File_6682.txt (05.06.2022).
- [21] McMillan PF. "Raman spectroscopy in mineralogy and geochemistry". *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 17, 225-283, 1989.
- [22] Frost R, Klopogge T, Schmidt J. "Non-destructive identification of minerals by Raman microscopy". *Internet Journal of Vibrational Spectroscopy*, 3, 1-13, 1999.
- [23] Hope GA, Woods R, Munce CG. "Raman microprobe mineral identification". *Minerals Engineering*, 14, 1565-1577, 2001.
- [24] Mayo DW, Miller FA, Hannah RW. *Course Notes on the Interpretation of Infrared and Raman Spectra*. New Jersey, USA, John Wiley & Sons, Hoboken, 2004.
- [25] Koralay T, Ören U. "Determination of spectroscopic features and gemstone potential of garnet crystals from the Çamköy region (Aydın - SW Turkey) using XRPD, XRF, Confocal Raman Spectroscopy, EPMA and gemological test methods" *Periodico di Mineralogia*, 89, 105-123, 2020.
- [26] Güllü B, Kadioğlu YK. "Use of tourmaline as a potential petrogenetic indicator in the determination of host magma: CRS, XRD and PED-XRF methods". *Spectrochimica Acta Part A*, 183, 68-74, 2017.
- [27] Akçe MA, Kadioğlu YK. "Raman spektroskopisinin ilkeleri ve mineral tanımlamalarında kullanılması" *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 9(2), 99-115, 2020.
- [28] RRUFF. "Database of Raman spectroscopy". <http://rruff.info/almandine/R060099> (06.06.2022).
- [29] Moore RK, White WB, Long TV. "Vibrational spectra of the common silicates: I. the garnets". *American Mineralogist*, 56, 54-71, 1971.
- [30] Hofmeister A.M., Chopelas A., Vibrational spectroscopy of end-member silicate garnets, *Physics and Chemistry of Minerals*, 17, 503-526, 1991.
- [31] Kolesov BA, Geiger CA. "Raman spectra of silicate garnets". *Physics and Chemistry of Minerals*, 25, 142-151, 1998.
- [32] Wright WI. "The composition and occurrence of garnets". *American Mineralogist*, 23, 436-449, 1938.
- [33] Grew ES, Locock AJ, Mills SJ, Galuskin IO, Galuskin EV, Hålenius U. "Nomenclature of the garnet supergroup". *American Mineralogist*, 98(4), 785-811, 2013.
- [34] Pagel M, Barbey P. *Geothermometers*. Editors: Clare PM, Rhodes WF. *Encyclopedia of Geochemistry*, 302-305, Berlin, Germany, Springer, 1998.
- [35] Putirka K. *Geothermometry and Geobarometry*. Editors: White WW. *Encyclopedia of Geochemistry*, 597-614, Berlin, Germany, Springer, 2018.
- [36] Alpaslan M, Boztuğ, D. "Metamorfizma basınç ve sıcaklık koşullarının belirlenmesi (Jeotermobarometre): Yıldızeli (Sivas batısı) yöresinde bir uygulama". *Jeoloji Mühendisliği Dergisi*, 46, 1-27, 1995.
- [37] Tenekecioğlu G. Kırşehir yöresinde bölgesel metamorfik kayaçlardaki 'granat-biyotit' jeotermometresi kullanılarak metamorfizma sıcaklığının belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 2005
- [38] Thompson AB. "Mineral reactions in pelitic rock. II. calculation of some P-T-X (Fe-Mg) phase reactions". *American Journal of Science*, 276, 425-454, 1976.
- [39] Ferry JM, Spear F.S. "Experimental calibration of the partitioning of Fe and Mg between biotite and garnet". *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 66, 113-117, 1978.
- [40] Hodges KV, Spear FS. "Geothermometry, geobarometry and the Al₂SiO₅ triple point at Mt. Moosilauke, New Hampshire". *American Mineralogist*, 67, 1118-1134, 1982.
- [41] Perchuk LL, Lavrenteva IV. *Experimental Investigation of Exchange Equilibria in the System Cordierite-Garnet-Biotite*. Editor: Saxena SK. Kinetics and equilibrium in mineral reactions, 199-239, New York, USA, Springer 1983.
- [42] Dasgupta S, Sengupta P, Guha D, Fukuoka M. "A refined garnet-biotite Fe-Mg exchange geothermometer and its application in amphibolites and granulites". *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 109, 130-137, 1991.
- [43] Bhattacharya A, Mohanty L, Maji A, Sen SK, Raith M. "Non-ideal mixing in the phlogopite-annite binary: constraints from experimental data on the Mg-Fe partitioning and a reformulation of the biotite-garnet thermometer". *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 111, 87-93, 1992.
- [44] Holdaway MJ, Lee SM. "Fe-Mg cordierite stability in high grade pelitic rocks based on experimental, theoretical and natural observations", *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 63(2), 175-198, 1977.
- [45] Klimpel F, Bau M, Graupner T. "Potential of garnet sand as an unconventional resource of the critical high-technology metals scandium and rare earth elements". *Scientific Reports*, 11:5306, 2021.
- [46] Zirakparvar NA. "Industrial garnet as an unconventional heavy rare earth element resource: Preliminary insights from a literature survey of worldwide garnet traceelement concentrations". *Ore Geology Reviews*, 148, 1-7, 2022.
- [47] Carlson WD. "Rates and mechanism of Y, REE, and Cr diffusion in garnet". *American Mineralogist*, 97, 1598-1618, 2012.
- [48] Carlson WD, Gale JD, Wright K. "Incorporation of Y and REEs in aluminosilicate garnet: Energetics from atomistic simulation". *American Mineralogist*, 99, 1022-1034, 2014.
- [49] Höniğ S, Čopjaková R, Škoda R, Novák M, Dolejš D, Leichmann J, Galiová MV. "Garnet as a major carrier of the Y and REE in the granitic rocks: An example from the layered anorogenic granite in the Brno Batholith, Czech Republic". *American Mineralogist*, 99, 1922-1941, 2014.
- [50] Sun SS, McDonough WF. "Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes". *Geological Society*, 42, 313-345, 1989.
- [51] Rudnick RL, Gao S. *Composition of the Continental Crust*. Editor: Rudnick RL. *Treatise on Geochemistry*, 1-64, Devon, United Kingdom, Elsevier, 2004.
- [52] McDonough WF, Sun S. "The composition of the earth". *Chemical Geology*, 120, 223-253, 1995.

[53] Evensen NM, Hamilton PJ, O'Nion RK. "Rare earth abundances in chondritic meteorites". *Geochimic et Cosmochimica Acta*, 42, 1199-1212, 1978.

[54] O'Donoghue M. *Gems Their Sources, Descriptions and Identification*. 6th ed. Oxford, United Kingdom, Butterworth-Heinemann, Elsevier Linacre House, 2006.

Ek A

Hacıaliler granat porfiroblastlarının mineral kimyası analiz sonuçları ve uç üye kompozisyonları.

EMPA analyse results of the Hacıaliler garnet porphyroblasts and their end-member compositions.

| Örnek | AG1.1.1 | AG1.1.2 | AG1.1.3 | AG1.1.4 | AG1.1.6 | AG1.1.7 | AG1.1.8 | AG1.1.9 | AG1.1.10 | AG1.2.1 | AG1.2.2 | AG1.2.3 | AG1.2.4 | AG1.2.5 |
|-------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|
| SiO ₂ | 37.71 | 37.73 | 37.92 | 37.64 | 37.72 | 38.61 | 38.31 | 38.24 | 38.20 | 38.90 | 38.48 | 38.62 | 38.90 | 38.09 |
| FeO | 30.95 | 32.12 | 32.59 | 33.26 | 31.98 | 31.39 | 32.09 | 33.21 | 33.19 | 32.99 | 32.78 | 31.82 | 30.87 | 33.86 |
| Al ₂ O ₃ | 21.50 | 21.49 | 21.93 | 22.16 | 21.29 | 21.89 | 22.20 | 21.71 | 21.98 | 23.09 | 22.22 | 22.04 | 22.22 | 21.68 |
| CaO | 6.17 | 5.66 | 4.83 | 4.98 | 5.87 | 6.13 | 5.46 | 4.57 | 4.14 | 2.91 | 3.60 | 4.11 | 5.25 | 2.29 |
| MgO | 1.51 | 1.53 | 1.66 | 1.73 | 1.53 | 1.72 | 1.86 | 2.18 | 2.68 | 3.16 | 2.84 | 3.05 | 2.49 | 3.30 |
| MnO | 1.14 | 1.09 | 0.94 | 0.83 | 0.56 | 0.60 | 0.34 | 0.20 | 0.11 | 0.09 | 0.16 | 0.08 | 0.09 | 0.18 |
| TiO ₂ | 0.08 | 0.10 | 0.09 | 0.10 | 0.08 | 0.10 | 0.10 | 0.08 | 0.04 | 0.05 | 0.08 | 0.11 | 0.11 | 0.06 |
| Toplam | 99.05 | 99.72 | 99.97 | 100.69 | 99.03 | 100.43 | 100.35 | 100.19 | 100.34 | 101.19 | 100.15 | 99.83 | 99.93 | 99.44 |
| 24 oksijene göre formüle edilmiştir | | | | | | | | | | | | | | |
| TSi | 6.11 | 6.08 | 6.10 | 6.01 | 6.12 | 6.16 | 6.11 | 6.12 | 6.09 | 6.12 | 6.13 | 6.16 | 6.20 | 6.12 |
| Fe ²⁺ | 4.19 | 4.33 | 4.38 | 4.44 | 4.34 | 4.19 | 4.28 | 4.44 | 4.42 | 4.34 | 4.37 | 4.25 | 4.11 | 4.55 |
| Al ^{VI} | 4.10 | 4.08 | 4.15 | 4.17 | 4.07 | 4.11 | 4.17 | 4.09 | 4.13 | 4.28 | 4.17 | 4.14 | 4.17 | 4.11 |
| Ca | 1.07 | 0.98 | 0.83 | 0.85 | 1.02 | 1.05 | 0.93 | 0.78 | 0.71 | 0.49 | 0.61 | 0.70 | 0.90 | 0.39 |
| Mg | 0.37 | 0.37 | 0.40 | 0.41 | 0.37 | 0.41 | 0.44 | 0.52 | 0.64 | 0.74 | 0.67 | 0.73 | 0.59 | 0.79 |
| Mn | 0.16 | 0.15 | 0.13 | 0.11 | 0.08 | 0.08 | 0.05 | 0.03 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.02 |
| TAl | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Ti | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| Uç üye bileşimleri | | | | | | | | | | | | | | |
| Alm | 72.48 | 74.33 | 76.33 | 76.36 | 74.72 | 73.15 | 75.07 | 76.94 | 76.51 | 77.73 | 76.94 | 74.68 | 73.27 | 79.02 |
| Gross | 18.50 | 16.79 | 14.48 | 14.63 | 17.57 | 18.28 | 16.38 | 13.47 | 12.16 | 8.78 | 10.72 | 12.37 | 15.93 | 6.72 |
| Pirop | 6.32 | 6.33 | 6.95 | 7.08 | 6.38 | 7.15 | 7.75 | 9.02 | 11.02 | 13.28 | 11.87 | 12.76 | 10.55 | 13.73 |
| Spess | 2.70 | 2.55 | 2.24 | 1.93 | 1.33 | 1.41 | 0.80 | 0.47 | 0.25 | 0.21 | 0.37 | 0.19 | 0.22 | 0.41 |
| Uvaro | - | - | 0.01 | 0.01 | - | 0.01 | - | 0.10 | 0.06 | - | 0.10 | - | 0.04 | 0.12 |
| 24 oksijene göre formüle edilmiştir | | | | | | | | | | | | | | |
| Örnek | AG1.2.6 | AG5.1 | AG5.2 | AG5.3 | AG5.5 | AG5.6 | AG5.7 | AG6.1 | AG6.2 | AG6.3 | AG6.4 | AG6.5 | AG6.6 | AG6.7 |
| SiO ₂ | 38.31 | 36.31 | 36.45 | 35.92 | 35.97 | 36.88 | 36.10 | 37.85 | 38.13 | 37.70 | 38.21 | 37.95 | 37.87 | 37.62 |
| FeO | 34.11 | 35.46 | 32.49 | 34.56 | 34.98 | 34.12 | 36.39 | 32.63 | 32.01 | 33.06 | 33.14 | 33.99 | 34.42 | 35.33 |
| Al ₂ O ₃ | 22.29 | 21.08 | 21.32 | 20.93 | 21.05 | 21.16 | 21.23 | 21.41 | 21.36 | 21.18 | 21.67 | 21.22 | 21.27 | 21.07 |
| CaO | 2.33 | 4.59 | 6.52 | 5.69 | 5.38 | 5.80 | 2.98 | 5.00 | 5.35 | 4.47 | 4.34 | 3.33 | 2.88 | 2.34 |
| MgO | 3.13 | 2.72 | 2.35 | 1.97 | 1.85 | 2.12 | 3.33 | 1.81 | 1.83 | 2.01 | 2.27 | 2.55 | 2.85 | 3.10 |
| MnO | 0.12 | 0.09 | 0.19 | 0.60 | 0.55 | 0.18 | 0.06 | 1.02 | 0.96 | 0.76 | 0.60 | 0.33 | 0.13 | 0.06 |
| TiO ₂ | 0.02 | 0.11 | 0.13 | 0.05 | 0.11 | 0.06 | 0.03 | 0.08 | 0.06 | 0.08 | 0.10 | 0.08 | 0.04 | 0.04 |
| Toplam | 100.30 | 100.36 | 99.45 | 99.71 | 99.90 | 100.32 | 100.12 | 99.80 | 99.70 | 99.25 | 100.34 | 99.45 | 99.46 | 99.56 |
| 24 oksijene göre formüle edilmiştir | | | | | | | | | | | | | | |
| TSi | 6.11 | 5.81 | 5.86 | 5.80 | 5.81 | 5.90 | 5.79 | 6.10 | 6.14 | 6.10 | 6.11 | 6.13 | 6.11 | - |
| Fe ²⁺ | 4.55 | 4.75 | 4.37 | 4.67 | 4.72 | 4.57 | 4.88 | 4.40 | 4.31 | 4.48 | 4.43 | 4.59 | 4.64 | 4.76 |
| Al ^{VI} | 4.18 | 3.79 | 3.90 | 3.78 | 3.81 | 3.89 | 3.80 | 4.06 | 4.05 | 4.04 | 4.08 | 4.04 | 4.04 | 4.00 |
| Ca | 0.40 | 0.79 | 1.12 | 0.99 | 0.93 | 1.00 | 0.51 | 0.86 | 0.92 | 0.78 | 0.74 | 0.58 | 0.50 | 0.41 |
| Mg | 0.74 | 0.65 | 0.56 | 0.48 | 0.44 | 0.51 | 0.80 | 0.43 | 0.44 | 0.49 | 0.54 | 0.61 | 0.68 | 0.75 |
| Mn | 0.02 | 0.01 | 0.03 | 0.08 | 0.08 | 0.03 | 0.01 | 0.14 | 0.13 | 0.11 | 0.08 | 0.05 | 0.02 | 0.01 |
| TAl | - | 0.19 | 0.14 | 0.20 | 0.19 | 0.10 | 0.21 | - | - | - | - | - | - | - |
| Ti | - | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | - | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | - |
| Uç üye bileşimleri | | | | | | | | | | | | | | |
| Alm | 79.71 | 76.61 | 71.83 | 75.18 | 76.51 | 74.96 | 78.75 | 75.37 | 74.28 | 76.63 | 76.42 | 78.81 | 79.47 | 80.43 |
| Gross | 6.96 | 12.71 | 18.42 | 15.77 | 14.92 | 16.19 | 8.16 | 14.75 | 15.83 | 13.10 | 12.79 | 9.85 | 8.52 | 6.77 |
| Pirop | 13.04 | 10.49 | 9.27 | 7.65 | 7.19 | 8.32 | 12.84 | 7.44 | 7.56 | 8.31 | 9.34 | 10.53 | 11.71 | 12.59 |
| Spess | 0.29 | 0.19 | 0.42 | 1.31 | 1.23 | 0.41 | 0.14 | 2.39 | 2.26 | 1.79 | 1.40 | 0.77 | 0.30 | 0.15 |
| Uvaro | - | - | 0.06 | 0.09 | 0.16 | 0.13 | 0.11 | 0.06 | 0.08 | 0.18 | 0.04 | 0.04 | 0.00 | 0.06 |

Ek B

Hacıaliler granat porfiroblastları ve içerisinde bulunduğu kayacın ana oksit (%), iz ve NTE (ppm) analiz sonuçları.

Major (wt %), trace and REE (ppm) analyse results of Hacıaliler garnet porphyroblasts and host rock.

| Element/Örnek | | Granat Porfiroblastları | | | | | Mikaşist Ana Kayacı |
|--------------------------------|-----|-------------------------|--------|--------|--------|--------|---------------------|
| | | ACGR-1 | ACGR-2 | ACGR-3 | ACGR-4 | ACGR-5 | ACGR-YK |
| SiO ₂ | % | 50.40 | 54.59 | 51.93 | 53.51 | 52.57 | 66.56 |
| Al ₂ O ₃ | % | 16.23 | 15.55 | 15.71 | 15.65 | 15.89 | 13.76 |
| Fe ₂ O ₃ | % | 27.26 | 23.30 | 26.30 | 24.91 | 25.58 | 11.06 |
| MgO | % | 1.61 | 1.51 | 1.52 | 1.53 | 1.55 | 1.67 |
| CaO | % | 3.88 | 3.30 | 3.79 | 3.57 | 3.69 | 1.20 |
| Na ₂ O | % | 0.20 | 0.50 | 0.24 | 0.27 | 0.24 | 1.11 |
| K ₂ O | % | 0.33 | 0.68 | 0.35 | 0.44 | 0.38 | 2.30 |
| TiO ₂ | % | 0.42 | 0.45 | 0.42 | 0.42 | 0.43 | 0.58 |
| P ₂ O ₅ | % | 0.11 | 0.13 | 0.13 | 0.13 | 0.14 | 0.16 |
| MnO | % | 0.56 | 0.44 | 0.60 | 0.49 | 0.53 | 0.14 |
| LOI | % | -1.4 | -0.8 | -1.3 | -1.2 | -1.3 | 1.2 |
| Toplam | % | 99.64 | 99.70 | 99.69 | 99.71 | 99.73 | 99.78 |
| Cr | ppm | 6.84 | 6.84 | 6.16 | 6.16 | 6.16 | 6.16 |
| Ba | ppm | 57 | 105 | 58 | 78 | 70 | 276 |
| Ni | ppm | 106 | 89 | 99 | 81 | 70 | 48 |
| Sc | ppm | 72 | 56 | 60 | 62 | 66 | 20 |
| Co | ppm | 197.7 | 153.7 | 168.1 | 177.4 | 162.1 | 112.5 |
| Cs | ppm | 0.4 | 0.8 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 2.9 |
| Ga | ppm | 7.1 | 8.7 | 7.2 | 8.3 | 8.3 | 14.7 |
| Hf | ppm | 3.8 | 4.2 | 4.0 | 3.9 | 4.2 | 4.9 |
| Nb | ppm | 5.0 | 5.4 | 5.0 | 4.8 | 4.7 | 7.9 |
| Rb | ppm | 12.7 | 24.7 | 14.7 | 17.2 | 16.1 | 91.0 |
| Sn | ppm | 4 | 6 | 5 | 6 | 5 | 11 |
| Sr | ppm | 12.6 | 21.9 | 11.6 | 15.6 | 14.3 | 55.9 |
| Ta | ppm | 7.8 | 6.2 | 7.2 | 5.5 | 5.0 | 3.2 |
| Th | ppm | 6.0 | 6.9 | 5.8 | 5.7 | 5.6 | 7.6 |
| U | ppm | 2.3 | 2.5 | 2.8 | 2.4 | 2.8 | 3.2 |
| V | ppm | 41 | 51 | 42 | 45 | 41 | 69 |
| Zr | ppm | 149.5 | 155.2 | 146.5 | 156.5 | 164.3 | 182.9 |
| Y | ppm | 184.4 | 147.2 | 175.0 | 173.9 | 195.3 | 64.2 |
| Mo | ppm | 0.9 | 0.9 | 0.8 | 0.8 | 0.7 | 0.6 |
| Cu | ppm | 2.9 | 2.7 | 3.1 | 2.7 | 2.9 | 3.8 |
| Pb | ppm | 3.5 | 3.2 | 4.5 | 3.7 | 3.6 | 3.4 |
| Zn | ppm | 7 | 7 | 7 | 7 | 11 | 14 |
| As | ppm | 5.6 | 3.8 | 5.3 | 4.0 | 4.8 | 3.6 |
| Cd | ppm | 0.2 | 0.2 | 0.3 | 0.2 | 0.2 | <0.1 |
| La | ppm | 22.2 | 23.2 | 23.9 | 26.0 | 24.0 | 32.8 |
| Ce | ppm | 47.8 | 52.9 | 46.6 | 53.8 | 48.2 | 66.3 |
| Pr | ppm | 5.90 | 6.21 | 5.63 | 6.62 | 6.06 | 7.88 |
| Nd | ppm | 21.1 | 22.4 | 22.3 | 25.5 | 23.9 | 29.0 |
| Sm | ppm | 5.34 | 5.14 | 5.20 | 6.07 | 5.48 | 5.98 |
| Eu | ppm | 1.26 | 1.18 | 1.18 | 1.31 | 1.26 | 1.03 |
| Gd | ppm | 13.55 | 11.52 | 11.93 | 12.87 | 13.27 | 7.34 |
| Tb | ppm | 3.95 | 3.20 | 3.39 | 3.66 | 3.95 | 1.63 |
| Dy | ppm | 31.45 | 24.64 | 26.49 | 28.63 | 30.92 | 11.53 |
| Ho | ppm | 6.93 | 5.42 | 6.16 | 6.24 | 6.78 | 2.15 |
| Er | ppm | 19.94 | 16.23 | 17.94 | 18.90 | 19.92 | 5.75 |
| Tm | ppm | 2.91 | 2.36 | 2.69 | 2.75 | 2.99 | 0.79 |
| Yb | ppm | 18.42 | 15.41 | 17.40 | 17.27 | 18.87 | 4.92 |
| Lu | ppm | 2.70 | 2.36 | 2.67 | 2.47 | 2.93 | 0.72 |