KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

JEOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BİNKILIÇ (İSTANBUL) MANGANEZ YATAĞININ JEOLOJİSİ, PETROGRAFİSİ VE JEOKİMYASI

KEMAL ANIL TÖZÜN

KOCAELİ 2013

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

JEOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BİNKILIÇ (İSTANBUL) MANGANEZ YATAĞININ JEOLOJİSİ, PETROGRAFİSİ VE JEOKİMYASI

KEMAL ANIL TÖZÜN

Doç. Dr. ÖMER FARUK ÇELİK
Danışman, Kocaeli Üniv. .....

Prof. Dr. ÖMER FEYZİ GÜRER
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv. .....

Yrd. Doç. Dr. NURULLAH HANİLÇİ
Jüri Üyesi, İstanbul Üniv. .....

Tezin Savunulduğu Tarih: 25.06.2013

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Bu çalışma Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Jeoloji Mühendisliği Bölümü Maden Yatakları ve Jeokimya Anabilim dalında Doç. Dr. Ömer Faruk ÇELİK danışmanlığında ve denetiminde hazırlanmıştır.

Mangan, magmatizmayla ilişkili özellikle mafik kayalarda, biyotit ve amfibol mineralleri içerisinde uyumlu olarak bulunan bir elementtir. Ülkemizde de pek çok zaman dilimi içinde aktif volkanizmalar (Alpin Kuşağı) gerçekleşmiş ve ülkemiz topraklarında pek çok farklı çeşit sedimanter veya volkanik kayalarla ilişkili manganez cevheri oluşumu gerçekleşmiştir (Ulukent, Çayırlı ve Pontid Kuşağı manganez cevherleri vb.). Bu yüzden, mangan cevheri ülkemiz adına bir katma değerdir ve araştırılması gerekli bir konudur. Bu kapsamda Trakya'da meydana gelmiş özellikle Dünya çapında büyük rezervler veren Karadeniz çevresi mangan yataklarıyla benzerlik gösteren Binkılıç yatağı çalışılmıştır.

Bu tez çalışması süresince bana gerçek anlamda maddi, manevi destek veren ve sevgilerini hiçbir zaman esirgemeyen bir tanem annem ve babama,

Yüksek lisans öğrencisi olarak beni kabul eden ve benimle ilgilenen Sayın Doç. Dr. Ömer Faruk Çelik'e,

Saha çalışmalarında, sistematik olarak numune toplanmasında, laboratuar çalışmalarında, verilerin değerlendirilmesinde ve yazım aşamasında büyük katkılar sağlayan Sayın Öğretim Görevlisi Dr. Efem Altınok'a,

Kocaeli Üniversitesi Jeokimya laboratuarlarında çalışmamıza ve numune analizlerini yapmamıza izin veren Sayın Doç. Dr. İrfan Yolcubal'a,

Üniversitemizde bizlerin daha verimli çalışabilmemiz için oda temin eden bölüm başkanımız Sayın Prof. Dr. Feyzi Gürer'e,

Laboratuar çalışmalarında bilgileriyle bana yol gösteren İstanbul Üniversitesi Mineraloji – Petrografi hocalarından Sayın Yrd. Doç. Dr. Namık Aysal, Sayın Yrd. Doç. Dr. Davut Laçin ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Nurullah Hanilçi'ye,

Laboratuar çalışmalarında bana yardım eden arkadaşlarım Zafer Deniz Albayrak ve Ayda Doğrul Demiray'a ayrı ayrı teşekkür ederim.

Ağustos - 2013 Kemal Anıl TÖZÜN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ vii
SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR viii
ÖZET x
ABSTRACT xi
1. GİRİŞ 1
1.1. Çalışma Alanı 2
1.1.1. Coğrafi konum 2
1.1.2. İklim ve bitki örtüsü 3
1.1.3. Morfoloji 3
1.1.4. Ekonomik durum 3
2. BÖLGESEL JEOLOJİ 5
2.1. Temeli Oluşturan Tersiyer Öncesi Birlikler 5
2.1.1. Istranca masifi 6
2.1.2. İstanbul zonu paleozoyiği 7
2.1.3. Sakarya zonu 7
2.1.4. Çetmi ofiyolit melanjı 8
2.2. Trakya Havzasının Tersiyer Birimleri 8
2.2.1. Hamitabat formasyonu (HF) 10
2.2.2. Koyunbaba formasyonu (KF) 11
2.2.3. Soğucak formasyonu (SF) 11
2.2.4. Ceylan formasyonu (CF) 12
2.2.5. Mezardere formasyonu (MF) 12
2.2.6. Osmancık formasyonu (OF) 13
2.2.7. Danişment formasyonu (DF) 13
2.2.8. Ergene grubu (EF) 14
2.3. Çalışma Sahasının Jeolojisi 15
2.3.1. Literatür bilgileri 20
3. MALZEME VE YÖNTEM 22
3.1. Arazi Çalışmaları 22
3.2. Laboratuar Çalışmaları 22
3.3. Ofis Çalışmaları 24
4. MANGANEZ 26
4.1. Dünya Kabuğunda Manganez'in Minerolojik Dağılımı 26
4.2. Manganez Yataklarının Sınıflanması 28
4.2.1. Volkanojenik manganez yatakları 29
4.2.2. Sedimanter manganez yatakları 30
4.2.2.1. Sedimanter manganez yataklarının gelişiminde hidrojenik kontrol 31
4.2.2.2. Sedimanter manganez yataklarının gelişiminde hidrotermal kontrol 37

5. PETROGRAFİ 39
5.1. Giriş 39
5.1.1. Piritli kiltaşları (P) 39
5.1.2. Kireçtaşları (K) 42
5.1.3. Mangan mineralizasyonu içeren birimler (Mn) 47
5.1.4. Kahverengi kiltaşı (Kk) – kahverengi marnlı kiltaşı (Kmk) 54
5.1.5. Yeşil kiltaşları (Yk) 57
5.1.6. Mangan çimentolu çakıltaşları (Mç) 58
6. JEOKİMYA 59
6.1. Giriş 59
6.2. Stratigrafinin Jeokimyası 72
6.3. Mangan Mineralizasyonunun Jeokimyası 80
7. TARTIŞMA 100
7.1. Oligosen Yaşlı İstifte Ayırt Edilmiş Farklı Litolojilerin Jeokimyasal İlişkisi 100
7.2. Oligosen Çökellerinin Oluşumu ve Zaman-Mekan İçinde Evrimleşmesi 104
7.2.1. Ana mineralizasyon zonunun altı (AMZA) 104
7.2.2. Ana mineralizasyon zonu (AMZ) 107
7.2.2.1. Binkılıç Mn mineralizasyonunun sınıflandırılması 107
7.2.2.2. Ana mineralizasyonun stratigrafisindeki element miktarı değişimleri 116
7.2.3. Ana mineralizasyon zonunun üstü (AMZU) 117
7.2.4. Mn mineralizasyonu için düşünülen hipotetik oluşum modeli 119
8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 120
KAYNAKLAR 122
EKLER … 133
ÖZGEÇMİŞ 144

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Çalışma alanının yer bulduru haritası 2
Şekil 2.1. Trakya bölgesi ve çevresinin önemli birlikleri 6
Şekil 2.2. Trakya Havzasının genelleştirilmiş stratigrafik kesiti 9
Şekil 2.3. Trakya Havzasının jeoloji haritası 10
Şekil 2.4. Binkılıç çalışma sahasının panoramik görünümü 15
Şekil 2.5. Çalışma sahasının genelleştirilmiş stratigrafik sütun kesiti 17
Şekil 2.6. Çalışma sahasının jeoloji haritası 18
Şekil 2.7. Stratigrafik olarak istifin en altında bulunan litolojik birimler 19
Şekil 2.8. Çalışma sahasında gözlemlenen litolojik birimler 19
Şekil 4.1. a) Karadeniz'deki (42^{o} 50′ K, 32^{O} 00′ D) çözünmüş (içi dolu daire) ve partiküler manganın (içi boş daire) su sütunundaki düşey dağılımı b) Kuzeydoğu Pasifikte (16^{o} 31.6′ K, 123^{O} 1.4′ B) çözünmüş manganın (içi dolu daire) ve oksijenin (içi boş daire) düşey dağılımı 33
Şekil 4.2. Karadeniz'deki çözünmüş Mn^{+2} ve Fe^{+2} içeriklerinin su sütunundaki düşey dağılımı 34
Şekil 4.3. Katmanlara ayrılmış su sütunundaki, manganın farklı katmanlardaki durumu 36
Şekil 5.1. İstifin en altında bulunan piritli kiltaşının el örneğindeki makroskopik görüntüsü 40
Şekil 5.2. Ana mineralizasyonun üst seviyelerinde bulunan piritli kiltaşının el örneğindeki makroskopik görüntüsü 40
Şekil 5.3. 1005 nolu numunenin XRD çekimi sonucu 41
Şekil 5.4. Ana mineralizasyon seviyesinin alt dokunağını oluşturan sarımtrak renkli beyaz kireçtaşları ve üzerinde gelişmiş masif mangan zenginleşmesi 42
Şekil 5.5. Üst kısmı Mn'ce zenginleşmiş dendritik kireçtaşı numunesinin makroskopik görüntüsü 44
Şekil 5.6. Dendritik Mn'li kireçtaşı numunesinin yan kesiti (Numune No: 1012) 44
Şekil 5.7. 1012 nolu numunenin XRD çekim sonucu 45
Şekil 5.8. 1009 nolu numunenin XRD çekim sonucu 46
Şekil 5.9. Kalsitler ile birlikte gelişim gösteren Mn-oksit numunesinin makroskopik görüntüsü 48
Şekil 5.10. Konkresyonel (oolitik/pizolitik) cevher numunesinin makroskopik görünümü 48
Şekil 5.11. Konkresyonel (oolitik/pizolitik) yapılar ve bu yapıların kenar boşluklarında görülen kalsit kristalleri 49
Şekil 5.12. Yüzeyinde Mn-karbonat minerali gelişmiş el örneğinin makroskopik görüntüsü 49
Şekil 5.13. Makro numunedeki psilomelan/kriptomelan fanaritik kristalleri 50
Şekil 5.14. 1040 nolu numunenin XRD çekim sonucu 51
Şekil 5.15. 1017 nolu numunenin XRD çekim sonucu 52
Şekil 5.16. 1028 nolu numunenin XRD çekim sonucu 53

Şekil 5.17. Kahverengi marnlı kiltaşının el örneğindeki makroskopik görüntüsü 54
Şekil 5.18. Karbonat-kil ardalanması gösteren Kk-Kmk grubunun el örneğindeki makroskopik görüntüsü 55
Şekil 5.19. Rengi yeşilimsi sarı olan Kmk grubunun el örneğindeki makroskopik görüntüsü 55
Şekil 5.20. 1003 nolu numunenin XRD çekim sonucu 56
Şekil 5.21. Yeşil kiltaşlarının el örneğindeki makroskopik görüntüsü 57
Şekil 5.22. Yeşil kiltaşlarının mangan boyalı el örneğindeki makroskopik görüntüsü 57
Şekil 5.23. Mangan çimentolu kumlu çakıltaşının makroskopik görüntüsü 58
Şekil 6.1. Çalışılan istifinin Ca/Al değişim grafiği (A Serisi) 68
Şekil 6.2. Çalışılan istifinin Fe/Mn değişim grafiği (A Serisi) 68
Şekil 6.3. Çalışılan istifinin Ca/Si ve C_{top} değişim grafiği (A Serisi) 69
Şekil 6.4. Çalışılan istifinin Ca/Ti, Si/Ti, Fe/Ti değişim grafiği (A Serisi) 69
Şekil 6.5. Çalışma sahasının genelleştirilmiş stratigrafik sütun kesitinin genel görünümü 70
Şekil 6.6. Titanyuma oranlanmış iz element içeriklerinin stratigrafideki düşey yönde değişim grafiği 71
Şekil 6.7. İstifin üst kısmında bulunan ara seviyelerdeki Mn'ce zenginleşmiş birimler hariç geri kalan bütün numunelerin Al-Ti ilişkisi 72
Şekil 6.8. İstifin üst kısmında bulunan ara seviyelerdeki Mn'ce zenginleşmiş birimler hariç geri kalan bütün numunelerin Si-Ti ilişkisi 73
Şekil 6.9. İstifin üst kısmında bulunan ara seviyelerdeki Mn'ce zenginleşmiş birimler hariç geri kalan bütün numunelerin Si-Al ilişkisi 74
Şekil 6.10. İstifin üst kısmında bulunan ara seviyelerdeki Mn'ce zenginleşmiş birimler hariç geri kalan bütün numunelerin Fe-Ti ilişkisi 74
Şekil 6.11. İstifin üst kısmında bulunan ara seviyelerdeki Mn'ce zenginleşmiş birimler hariç geri kalan bütün numunelerin Cr-Ti ilişkisi 75
Şekil 6.12. İstifin üst kısmında bulunan ara seviyelerdeki Mn'ce zenginleşmiş birimler hariç geri kalan bütün numunelerin Ni-Ti ilişkisi 76
Şekil 6.13. İstifin üst kısmında bulunan ara seviyelerdeki Mn'ce zenginleşmiş birimler hariç geri kalan bütün numunelerin K-Ti ilişkisi 77
Şekil 6.14. İstifin üst kısmında bulunan ara seviyelerdeki Mn'ce zenginleşmiş birimler hariç geri kalan bütün numunelerin a) K-Al b) K-Si ilişkileri ... 78
Şekil 6.15. İstifin üst kısmında bulunan ara seviyelerdeki Mn'ce zenginleşmiş birimler hariç geri kalan bütün numunelerin a) Rb-Ti ve b) log Rb/Ti-log K/Ti ilişkileri 79
Şekil 6.16. İstifin üst kısmında bulunan ara seviyelerdeki Mn'ce zenginleşmiş birimler hariç geri kalan bütün numunelerin Ca-Ti ilişkisi 80
Şekil 6.17. A ve B serilerindeki mangan içeren numunelerinin stratigrafik pozisyonlarındaki Ca/Ti, Mn/Ti, Si/Ti, Fe/Ti ve S/Ti oranlarının düşey yönde değişim grafiği 83
Şekil 6.18. C serisindeki mangan içeren numunelerinin stratigrafik pozisyonlarındaki Ca/Ti, Mn/Ti, Si/Ti, Fe/Ti ve S/Ti oranlarının düşey yönde değişim grafiği 84
Şekil 6.19. Mineralizasyon zonunun A ve B serilerinde bulunan Mn numunelerinin stratigrafik pozisyonlarındaki P/Ti, Sr/Ti Ba/Ti ve Mn/Ti oranlarının düşey yönde değişim grafiği 85

Şekil 6.20. Bütün mangan içeren birimlerin Fe-Mn ilişkileri 86
Şekil 6.21. Ana mineralizasyon zonundaki numunelerinin Ca miktarlarına göre Fe-Mn ilişkileri 86
Şekil 6.22. Ana mineralizasyon zonundaki numunelerinin Si miktarlarına göre Fe-Mn ilişkileri 87
Şekil 6.23. Ana mineralizasyon zonundaki numunelerinin Ca miktarlarına göre Si-Mn ilişkileri 87
Şekil 6.24. Ana mineralizasyon zonundaki numunelerinin Ca miktarlarına göre Si-Fe ilişkileri 88
Şekil 6.25. Bütün Mn-mineralizasyonu içeren numunelerin log Si/Ca-log Fe/Mn ilişkisi 89
Şekil 6.26. Bütün Mn-mineralizasyonu içeren numunelerin Mn-Ti ilişkisi 90
Şekil 6.27. Bütün Mn-mineralizasyonu içeren numunelerin Ca-Mn ilişkisi 90
Şekil 6.28. Bütün Mn-mineralizasyonu içeren numunelerin Fe/Ti-Mn/Ti ilişkisi..... 91
Şekil 6.29. Bütün Mn-mineralizasyonu içeren numunelerin Ca/Ti-Mn/Ti ilişkisi 92
Şekil 6.30. Bütün Mn-mineralizasyonu içeren numunelerin K/Ti-Mn/Ti ilişkisi..... 92
Şekil 6.31. Bütün Mn-mineralizasyonu içeren numunelerin K/Ti-Fe/Ti ilişkisi 93
Şekil 6.32. Bütün Mn-mineralizasyonu içeren numunelerin Mg/Ti-Mn/Ti ilişkisi ... 93
Şekil 6.33. Bütün Mn-mineralizasyonu içeren numunelerin Sr/Ti-Mn/Ti ilişkisi 94
Şekil 6.34. Bütün Mn-mineralizasyonu içeren numunelerin Ba/Ti-Mn/Ti ilişkisi 94
Şekil 6.35. Bütün Mn-mineralizasyonu içeren numunelerin a) Sr/Ti-K/Ti b) Ba/Ti-K/Ti ilişkileri 95
Şekil 6.36. Bütün Mn-mineralizasyonu içeren numunelerin P/Ti-Mn/Ti ilişkisi 95
Şekil 6.37. Bütün Mn-mineralizasyonu içeren numunelerin Mo/Ti-Mn/Ti ilişkisi 96
Şekil 6.38. Bütün Mn-mineralizasyonu içeren numunelerin As/Ti-Mn/Ti ilişkisi 96
Şekil 6.39. Bütün Mn-mineralizasyonu içeren numunelerin Cu/Ti-Mn/Ti ilişkisi 97
Şekil 6.40. Bütün Mn-mineralizasyonu içeren numunelerin a) Zn/Ti-Mn/Ti b) Zn/Ti-Fe/Ti ilişkileri 97
Şekil 6.41. Bütün Mn-mineralizasyonu içeren numunelerin Ni/Ti-Mn/Ti ilişkisi..... 98
Şekil 6.42. Bütün Mn-mineralizasyonu içeren numunelerin Rb/Ti-Mn/Ti ilişkisi 98
Şekil 6.43. Bütün Mn-mineralizasyonu içeren numunelerin Rb/Ti-Fe/Ti ilişkisi 99
Şekil 6.44. Bütün Mn-mineralizasyonu içeren numunelerin V/Ti-Mn/Ti ilişkisi..... 99
Şekil 7.1. Sedimanter birimler ile manganlı birimlerin Ca-Ti dağılımları..... 114
Şekil 7.2. Binkılıç'ta gelişmiş mineralizasyonun hipotetik oluşum modeli..... 119

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 4.1. Önemli Manganez Mineralleri 27
Tablo 4.2. Manganez Maden Yataklarının Sınıflandırılması 29
Tablo 4.3. Mangan, ana kaya ve yan kaya ilişkisi 30
Tablo 6.1. Binkılıç çalışma sahasından sistematik olarak toplanan numunelerin coğrafik koordinatları 60
Tablo 6.2. Binkılıç sahasından alınan bütün numunelerin major, minör ve iz element içerikleri 61
Tablo 6.3. Binkılıç verilerinin standartlara göre düzeltme denklemleri 66

SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR

Al : Alüminyum
As : Arsenik
Ba : Baryum
^{o}C : Derece Santigrat
C : Karbon
C_{org} : Organik Karbon
C_{top} : Toplam Karbon
Ca : Kalsiyum
Cd : Kadmiyum
CO_2 : Karbondioksit
Co : Kobalt
Cr : Krom
Cu : Bakır
Fe : Demir
HCI : Hidroklorik asit
H_2S : Hidrojen sülfür
K : Potasyum
Log K : Denge Sabitinin Logu
Mg : Magnezyum
Mn : Mangan
Mo : Molibden
Nb : Niyobyum
Ni : Nikel
P : Fosfor
Pb : Kurşun
R^2 : Korelasyon Katsayısı
Rb : Rubidyum
S : Kükürt
Si : Silisyum
Sr : Stronsiyum
Ti : Titanyum
V : Vanadyum
Zn : Çinko
Zr : Zirkonyum
ΔG : Gibbs Serbest Enerji Değişimi

Kısaltmalar

μm : Mikrometre
ABD : Amerika Birleşik Devletleri
AMZ : Ana mineralizasyon zonu
AMZA : Ana mineralizasyon zonunun altı
AMZU : Ana mineralizasyon zonunun üstü

AZ	: Anoksik Zon
BIF	: Banded Iron Formation (Tabakalı Demir Formasyonu)
CF	: Ceylan Formasyonu
DF	: Danişment Formasyonu
EF	: Ergene Formasyonu
GSK	: Genelleştirilmiş Stratigrafik Kesit
Ha	: Hektar
HF	: Hamitabat Formasyonu
IMMB	: İnce Mn-mineralizasyon Bantları
K	: Kireçtaşı Numuneleri
KAF	: Kuzey Anadolu Fayı
KB	: Kuzeybatı
KD	: Kuzeydoğu
KF	: Koyunbaba Formasyonu
Kk	: Kahverengi Kiltaşı Numuneleri
Kmk	: Kahverengi Marnlı Kiltaşı Numuneleri
m	: Metre
Mç	: Mangan Çimentolu Çakıltaşı
MF	: Mezardere Formasyonu
Mn	: Mangan mineralizasyonlu birimler
MTA	: Maden Tetkik Arama Enstitüsü
My	: Milyon Yıl
OF	: Osmancık Formasyonu
OMZ	: Oksijenin Minimum Zonu
OZ	: Oksik Zon
P	: Piritli Kiltaşı Numuneleri
pH	: Hidrojenin Gücü
ppb	: Milyarda bir (Konsantrasyon)
ppm	: Milyonda bir (Konsantrasyon)
Qal	: Alüvyon
SF	: Soğucak Formasyonu
USGS	: United States Geological Survey (Amerika Birleşik Devletleri Jeolojik Araştırmalar)
UTM	: Universal Transverse Mercator (Evrensel Merkator Projeksiyon Sistemi)
XRD	: X Işını Kırınımı
XRF	: X Işını Floresans
Yk	: Yeşil Kil

BİNKILIÇ (İSTANBUL) MANGANEZ YATAĞININ JEOLOJİSİ, PETROGRAFİSİ VE JEOKİMYASI

ÖZET

Çalışma bölgesi Trakya'da bulunan İstanbul ilinin Binkılıç (Çatalca) sınırları içinde yer almaktadır. Bu çalışmanın amacı, Binkılıç manganez sahasındaki manganların mineralizasyon türünü ve kökenini jeolojik, petrografik ve jeokimyasal çalışmalar ile belirlemektedir. Sahadaki manganez mineralizasyonu Oligosen'in sedimanter birimlerinde gelişmiştir. Sahadan alınan numuneler toplamda 5 gruba ayrılmıştır. Bu gruplar (I) piritli kiltaşları, (II) kireçtaşları/killi kireçtaşları, (III) manganca zengin birimler, (IV) kahverengi kiltaşı veya kahverengi marnlı kiltaşı ve (V) yeşil kiltaşlarıdır. Mn mineralizasyonlarının farklı iki seviyesi bulunur. Bunlar ana mineralizasyon zonu (1 m) ve stratigrafinin üst kısımlarında bulunan farklı kalınlıklardaki manganez zenginleşmeleridir (5-15 cm). Manganez numuneleri aynı zamanda kendi aralarında da 3 gruba ayrılmıştır; kalsiyumlu manganez, silisli manganez ve stratigrafinin üst seviyelerinde bulunan diğer manganezce zenginleşmiş seviyelerdir. Jeoloji ve jeokimya verilerine göre, mineralizasyon iki farklı türde gelişmiştir. İlk tip mineralizasyon, kırıntılı sedimantasyonla ve ikinci tip mineralizasyon ise kimyasal sedimantasyonla eş zamanlı olarak gelişmiştir. Stratigrafik sütunda Si/Ti oranları değişmediğinden, havzaya sağlanan detritik girdi sabittir. Bu yüzden, mangan mineralizasyonunun miktarı ve Ca-Si-Mn arasındaki ilişki Mn-mineralizasyonunun hızına bağlıdır. Manganez içeren örneklerde bulunan yüksek As, Mo, Sr ve Ba içerikleri, düşük iz element içeriği ve düşük Fe/Mn oranlarından dolayı, manganezin kökeninin hidrotermal olduğu düşünülür.

Anahtar kelimeler: Binkılıç, Hidrotermal, Manganez, Sedimanter, Sinjenetik

GEOLOGY, PETROGRAPHY AND GEOCHEMISTRY OF BINKILIC (ISTANBUL) MANGANESE FIELD

ABSTRACT

Study area is located in Çatalca-Binkılıç (İstanbul) in Thrace Region. The aim of thesis is to determine the origin and mineralization type of manganese in Binkılıç manganese field by investigations of geological, petrogrological and geochemical. Manganese mineralization in this field is located in Oligosene sedimentary units. The samples of the area is divided five lithological groups. This groups are (I) pyritic claystone, (II) limestone/argillaceous limestone, (III) manganese-enriched samples, (IV) brown claystone or brown marly claystone and, (V) green claystone. There is two different levels of Mn mineralization. First level is main manganese mineralization zone (1 m) and, latter is other small and narrow Mn enrichment zones in upper level of stratigraphy (5-15 cm). In the same time, manganese samples of the groups is subdivided three groups; calcic manganese and, silisic manganese in main Mn mineralization and other manganese enrichment in upper level of stratigraphy. According to geochemical and geological datas, mineralization of manganese in the Binkılıç is seperated two types. First mineralization simultaneously occured with detrital sedimentation and second mineralization occured with chemical sedimentation. Detritic input in basin is constant, because of Si/Ti ratios don't changed in vertical stratigraphic column. Therefore, the amount of Mn mineralization and Ca-Si-Mn relations associate with speed of manganese deposition. As for origin of manganese; high As, Mo, Sr, Ba contents, low Fe/Mn ratios and trace elements of Mn-bearing samples show that manganese ions should be hydrothermal in origin.

Key words: Binkilic, Hydrothermal, Manganese, Sedimentary, Syngenetic

1. GİRİŞ

Manganez yatakları birçok farklı jeolojik ortamda ve değişken kaya grupları içinde gelişebilmektedir (Hein ve diğ., 1997; Maynard, 2010). Bununla birlikte; bugüne kadar keşfedilmiş mangan cevheri rezervlerinin % 93'ünün sedimanter kayalarda oluştuğu belirtilmiştir (Maynard, 2010). Minerolojik birliktelik ve element bileşiminden edinilen bilgiler, gelişimlerinin hidrotermal ve hidrojenetik süreçlerle kontrol edildiğini işaret etmektedir (Bonatti ve diğ., 1972; Hein ve diğ., 1997; Öksüz, 2011). Hidrojenetik kökenli yatakların oluşumunda Mn, deniz suyundan çökelip, yataklanırken (Hein ve diğ., 1997); hidrotermal kökenli yataklar, sedimanter ve/veya okyanusal kabuktan türeyen çözeltilerin deniz tabanına ulaşmasıyla sinjenetik stratobound yataklar oluşturarak veya uygun jeokimyasal şartlar sağlandığında sedimanter kayaların birincil veya ikincil porozitelerinde epijenetik/diyajenetik yataklar oluşturarak gelişirler (Jach ve Dudek, 2005; Hein ve diğ, 2008).

Binkılıç mangan yatağı, Tersiyer yaşlı Trakya havzasında bulunmaktadır. Bölgesel olarak, paleokaradeniz çevresinde gelişmiş Oligosen yaşlı (28 My.) büyük mangan yatakları ile (Nikopol; Ukrayna, Chiatura; Gürcistan, Mangyshlak; Hazar Bölgesi) eş zamanlı gelişmiştir (Öztürk, 1998; Varentsov, 2002). Bölgedeki kaya türlerine bakıldığında, cevherleşmenin sedimanter kayalarla ilişkili olduğu ve bir şekilde diyajenetik olaylarla eş zamanlı geliştiği görülür (Gültekin, 1998). Bölgede yapılan çalışmalarda, mangan zenginleşmelerinin sığ denizel canlılar (congeria, gastropod, ostracod) barındıran birimler içerisinde, farklı seviyelerde geliştiği görülmüştür (Bora, 1969, Öztürk, 1997b; Gültekin, 1998). Farklı seviyelerde zenginleşen Mn-mineralleri sadece bir seviyede ekonomik düzeyde cevherleşme içerir.

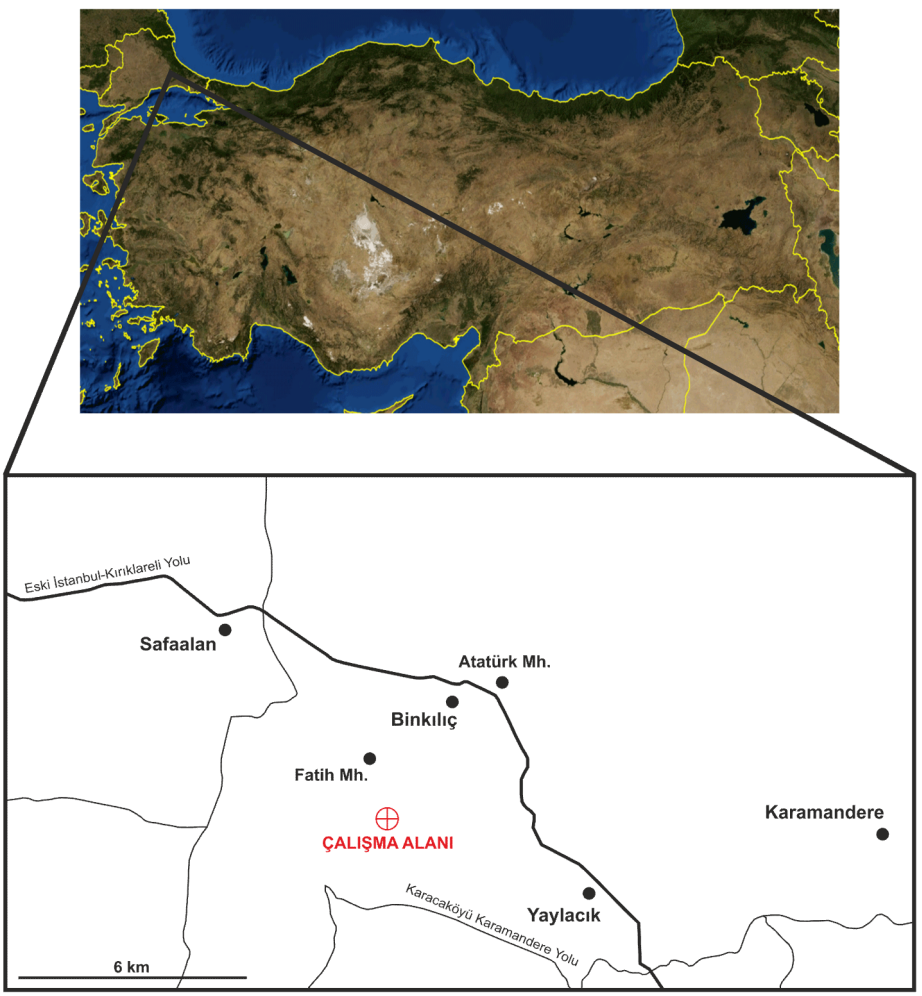
Bu çalışmada, Trakya-Binkılıç yatağı mineralizasyonunun türünü ve manganın kökenini anlamak amacıyla, stratigrafide bulunan kayaların petrografik ve jeokimyasal özellikleri çalışılmıştır. Bu kapsamda, 2. bölüm içerisinde; Trakya bölgesini oluşturan birimler, çalışma sahasının jeolojisi ve bölgenin literatür geçmişi açıklanacak, 3. bölümde; malzeme ve yöntemlerden söz edilecek, 4. bölümde;

manganezin genel özellikleri ve zenginleşme türlerinden bahsedilecek, 5. ve 6. bölümlerde; major, minör ve iz element jeokimyası çalışılacak, 7. bölümde; yapılan çalışmalar neticesinde çıkan sonuçlar tartışılacak ve 8. bölümde ise; bütün veriler neticesinde çıkan sonuçlar sıralanarak verilecektir.

1.1. Çalışma Alanı

1.1.1. Coğrafi konum

Çalışma sahası, İstanbul-Çatalca ilçesindeki Binkılıç köyü yakınlarında bulunmaktadır (41° 24′ 30″ K, 28° 11′ 06″ D). Yerleşkenin, İstanbul-Çatalca merkezine uzaklığı 52 km, Tekirdağ merkezine uzaklığı yaklaşık 111 km'dir. Binkılıç, kuzeyinde kuzeybatı doğrultusunda uzanan Istranca-Yıldız Dağları ve güneyinde, Trakya havzasının arasında bulunur. Çalışma sahası, 1:25000 ölçekli topografya haritasının Kırıklareli F20-a2 paftasında yer alır (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Çalışma alanının yer bulduru haritası

1.1.2. İklim ve bitki örtüsü

Çatalca'nın da içinde bulunduğu Marmara Bölgesinin kuzey kenarı, Karadeniz ve Akdeniz iklimleri arasında geçiş özelliği gösterir. İstanbul genelinde yazlar sıcak ve nemli, kışlar soğuk ve yağışlı, bazen karlıdır. En sıcak ayı 23,5 ^{o}C sıcaklık ortalamasıyla temmuz, en soğuk ayı da 5,4 ^{o}C sıcaklık ortalamasıyla ocak'tır. Yıllık ortalama aldığı yağış miktarı, 687 mm'dir ve en yağışlı ayı aralıktır.

Bölgedeki bitki örtüsü kuzeyden güneye doğru farklılık gösterir. Çatalca'nın kuzeye bakan kısımlarında yağış alan kesimlerde, gür ormanlar gelişirken, yağışların azaldığı Trakya havzasının iç kesimlerinde, makiler gelişmektedir. İstanbul ilinin ormanlık alanları, Anadolu yakasında 100,398 ha (% 46), Avrupa yakasında 115,994 ha (% 54) olmak üzere toplamda 216,392 ha'dır (Levend, 2008).

1.1.3. Morfoloji

Çatalca ilçesine bağlı Binkılıç, Yıldız dağlarının güney yamacında bulunmaktadır. Çalışma sahasını çevreleyen ana yükseltilerden ikisi, Kırmızı Tepe (379,7 m) ve Semerkaya Tepedir (407 m). Güneye doğru engebe miktarı ve yükseklikler azalmaktadır. Binkılıç sahasının KD kısmındaki en yüksek noktası, Kuş Tepe'dir (254 m). Bunun dışında bölge düzlük ve sırtlardan oluşur. Bu sırtlardan bazıları; Değirmen Sırtı, Akyar Sırtı, Metealan Sırtı ve Alidedere Sırtıdır. Çalışma sahasının içerisinde geniş alanlar kaplayan ve menderesler oluşturarak akan en önemli dere, Binkılıç Deresidir. Bölgedeki diğer dereler; çalışma sahanın batısında kalan, Ergene Nehrinin kollarından birini oluşturan Şeylan Deresi ve doğu kısmında bulunan, Büyük Deredir.

1.1.4. Ekonomik durum

Çatalca ilçesine bağlı Binkılıç Beldesi iki mahalleden oluşmaktadır. Bunlar 1444 nüfusa sahip Atatürk Mahallesi ve 1555 nüfusuna sahip Fatih Mahallesidir (Şekil 1.1) (URL-1). Binkılıç Belediyesine bağlı bu iki mahalle halkının da geçim kaynağı büyük çoğunlukla ormancılık ve küçük çapta da hayvancılıktır.

Çalışma bölgesinin yer altı zenginlikleri daha çok mermer, dolomit, grafit, kaolen gibi endüstriyel hammaddeleridir. Farklı metalik hammaddeler bölgede zaman içinde

çalışılmışsa da günümüzde gelecek potansiyeli gösteren tek metalik maden manganez olarak göze çarpar. MTA 2010 verilerine göre; Çatalca-Binkılıç ve İnceğiz bölgelerinde % 30-32 tenörlü Mn'nin 300.000 tonluk bir rezervi olduğu hesaplanmıştır. Günümüzde Binkılıç manganez yatağı sadece metal fiyatlarındaki hareketliliğe bağlı olarak zaman zaman işletilmektedir.

2. BÖLGESEL JEOLOJİ

2.1. Temeli Oluşturan Tersiyer Öncesi Birlikler

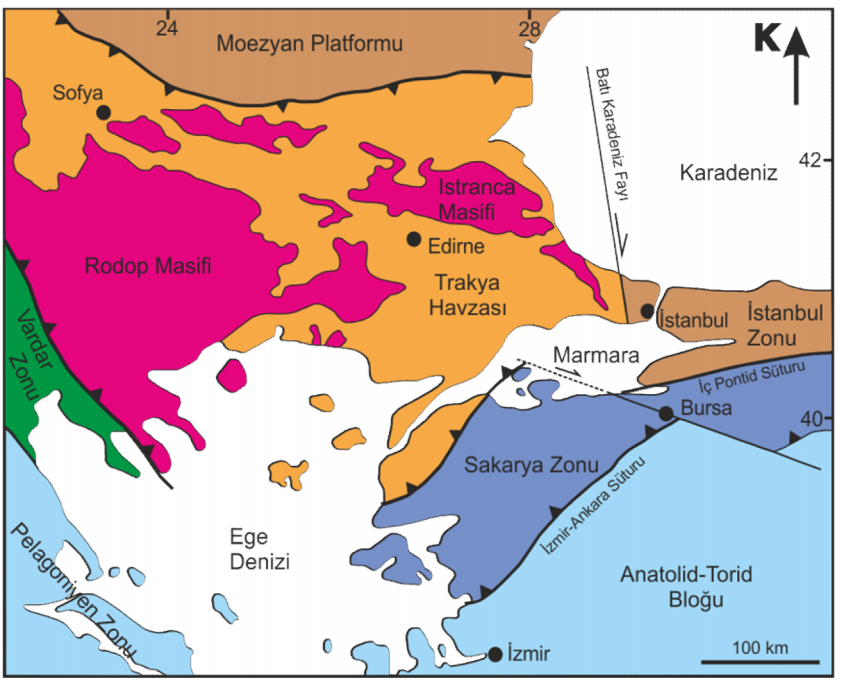
Trakya havzası, kuzeyde; Istranca masifi, batıda; Yunanistan sınırları içinde kalan Rodop masifi, güneyde; Sakarya zonu ve doğuda; İstanbul zonu ile çevrilidir (Şekil 2.1). Trakya Bölgesinin jeolojik birimlerini, temeli oluşturan metamorfikler ve bunları uyumsuz bir şekilde örten Tersiyer yaşlı sedimanter çökeller oluşturmuştur. Trakya havzası, kıta kıta çarpışması sonucu kapanan iç pontid okyanusunun yay önünde Istranca üst levhasının gerilmesiyle gelişmiştir (Görür ve Okay, 1996).

Temeli oluşturan kayalar, 5 farklı birliğe ayrılır (Siyako ve Huvaz, 2007) (Şekil 2.1).

1) Istranca Masifi: Kuzey Trakya'da mostra verir. Güney Trakya'da ise, derin sondajlarda kesilmişlerdir (Siyako ve Huvaz, 2007),
2) İstanbul Zonu ve Kocaeli Triyas sedimanter birimleri: Trakya'nın doğusunda mostra verirler (Barka, 1997; Tüysüz ve diğ., 1998; Siyako ve diğ., 2000; Şengör ve diğ., 2005),
3) Ada Yayı Volkanikleri: Istranca masifini keserler (Okay ve diğ., 2001),
4) Çetmi Ofiyolit Melanjı: Gelibolu yarımadası ve Şarköy bölgesinde, KAF'ın güney bloğunun tabanını oluştururlar (Okay ve diğ., 1990),
5) Sakarya Kıtasal Kabuğu: Marmara adalarının ve Güney Trakya'nın büyük bir bölümünde mostra veren sedimanter birimlerden oluşurlar (Okay ve diğ., 1990).

Temeli oluşturan birlikler, Trakya havzasının farklı bölgelerinde değişik Tersiyer birimleriyle üzerlenir (Siyako, 2006). Havzanın jeolojik evrimi, bölgeden bölgeye farklılık gösterir. Erken Eosen'den günümüze, değişen kalınlıklarda kırıntılı çökellerin hakim olduğu bir istif gelişmiştir (Siyako, 2006).

Trakya havzasının Tersiyer örtüsü, bölgesel olarak kuzey, orta ve güney kısımlarına ayrılarak incelenmektedir (Doust ve Arıkan, 1974, Turgut ve diğ., 1991, Okay ve diğ., 2010). Binkılıç çalışma sahası, Trakya havzasının kuzey kısmında yer alır ve bu bölgedeki tersiyer birimleri, Istranca masifi boyunca uzanan, Eosen sığ denizel kireçtaşları, güneybatıya doğru transgresif olarak gelişen Oligosen yaşlı kireçtaşı, marn ve çamurtaşı serilerinden oluşur (Siyako ve Huvaz, 2007) (Şekil 2.3).



Şekil 2.1. Trakya bölgesi ve çevresinin önemli birlikleri (Aygül, ve diğ., 2012'den modifiye edilmiştir)

2.1.1. Istranca masifi

Balkanlardan başlayıp, İstanbul zonuna kadar uzanan ve Tersiyer çökelleriyle örtülen Istranca masifi, karmaşık bir nap sistemini içerir (Yanev ve diğ., 2004) ve güneye doğru dilimlenmiş metamorfik istiflerle karakterize edilir (Göncüoğlu, 2010).

Istranca masifi, Alt nap ve Üst nap olmak üzere ikiye ayrılır (Göncüoğlu 2010). Stratigrafide daha altta bulunan Alt nap, orto ve para-gnayslar, amfibolit, amfibolit şist ve daha az miktarda mika şistler içerir. Bu alt nap (Okay ve diğ., 1991), Variskan granitleri tarafından kesilmiştir (Göncüoğlu, 2010) (Şekil 2.3). Triyas yaşlı (Chatalov ve diğ., 1988) Üst nap (Okay ve diğ., 2001), türbiditik metakırıntılılar ve metabazaltik kayalar içerir. Istranca masifinin kuzey kısmında daha yaygın olmak üzere, bu napların üzerine Üst Kretase yaşlı metamorfik olmayan pelajikler, fliş

niteliğindeki kırıntılılar ve bazik volkanit-volkanoklastikler gelir. Tüm bu istif, Üst Kretase yaşlı granodiyorit, diyorit ve/veya gabro bileşimli plütonlarla kesilmiştir (Göncüoğlu, 2010) (Şekil 2.3).

2.1.2. İstanbul zonu paleozoyiği

Pontidlerin batı kısmını temsil eden (Elmas ve Yiğitbaş, 2001) İstanbul zonunun Paleozoyik çökelleri, Çatalca civarından başlayıp, Araç-Daday-İnebolu hattına kadar uzanır (Okay, 1989) ve bu çökeller, Trakya havzasını oluşturan birimlerden Batı Karadeniz fayıyla ayrılır (Şekil 2.1). İstanbul zonunun Paleozoyik örtüsü: Erken Ordovisiyen-Erken Devoniyen'in, pasif kıta kenarı çökellerini (Yanev ve diğ., 2004); Orta Devoniyen-Alt Karbonifer'in (Turneziyen, Kaya 1973; Göncüoğlu ve diğ., 2004), kıta yokuşu çökellerini (Gedik ve diğ., 2005); Alt Karbonifer Vizeen'in, yakınsak fliş çökellerini ve sığ denizel karbonatlarını içerir. Çökel istifler, Variskan deformasyonu ve metamorfizmasından etkilenmiş Permiyen yaşlı granitlerle kesilmiştir (Göncüoğlu, 2010). İstifi uyumsuz olarak örten en yaşlı birimler, Kocaeli Yarımadasındaki Triyas yaşlı çökellerdir (Göncüoğlu, 2010).

2.1.3. Sakarya zonu

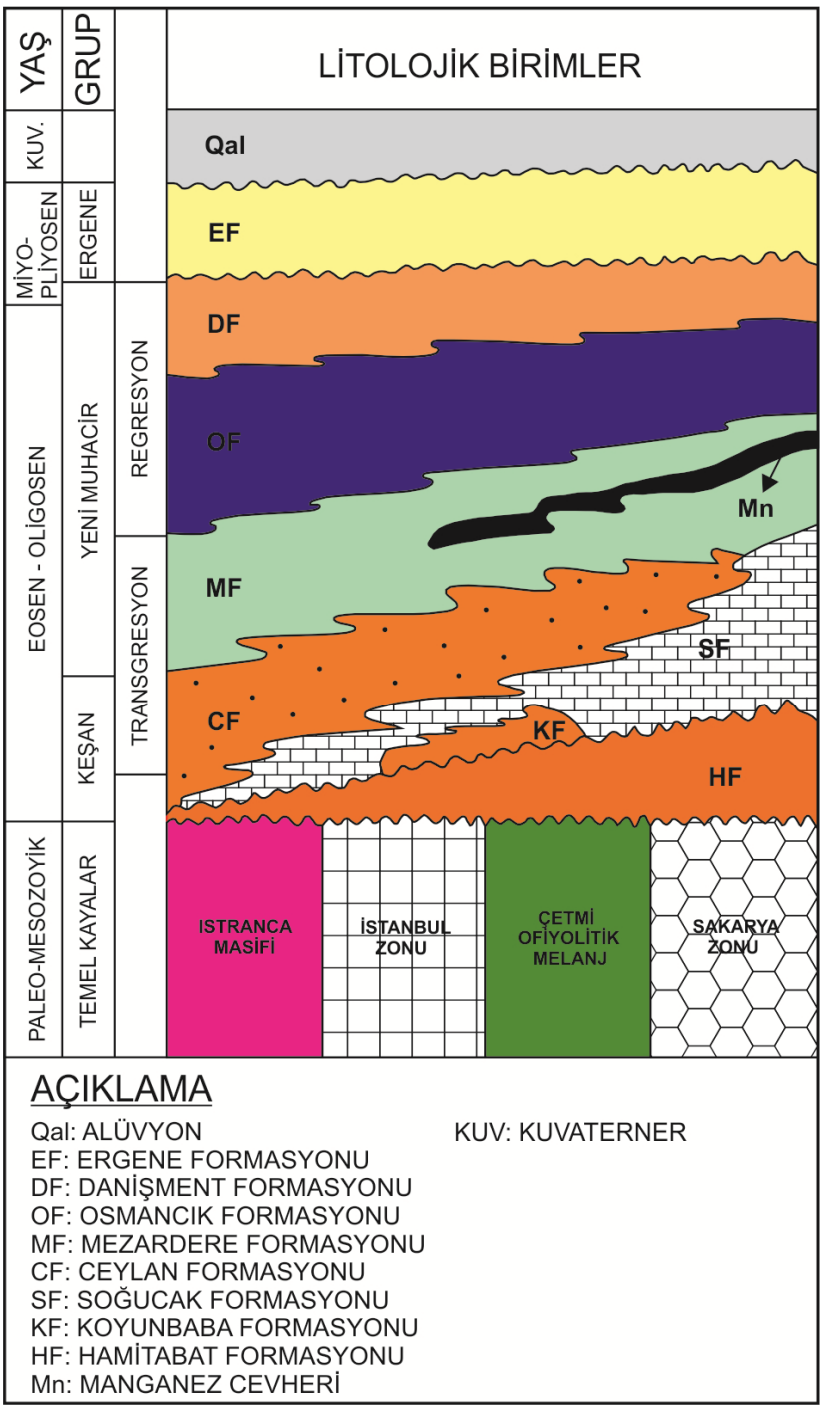
Rodop-Istranca masifinden İç Pontid süturu ile ayrılan (Okay ve Tansel, 1992) Sakarya zonu, Trakya havzasının güneyinde kalır ve İzmir-Ankara-Erzincan süturu ile sınırlanarak, güneye doğru devam eder (Şekil 2.1). Sakarya birliği, temelde alpin öncesi yaşta ve çok farklı jeolojik geçmişleri olan tektonik toplulukları barındıran Variskan ve Kimmeriyen orojenezlerinin ürünü kıtasal ve okyanusal litosfer parçacıklarını içerir (Göncüoğlu, 2010). Bu birlikteki Jura öncesi birimler iki gruba ayrılır: 1) Variskan Tektonik Birlikleri içinde bulunan Karbonifer yaşlı Kazdağ, Uludağ, Söğüt, Devrekani, Pulur ve Harsdere metamorfik masifleri (Okay ve diğ., 2006) ve 2) Kimmeriyen Tektonik Birliği içinde bulunan Paleotetis okyanusunun kapanmasını temsil eden Triyas-Erken Jura yaşlı Karakaya Kompleksidir (Okay ve diğ. 1990; Okay ve diğ., 2002; Okay ve Göncüoğlu, 2004). Her iki birlik, Jura-Erken Kretase platform sedimanları ile ve Geç Kretaseden sonra, yamaç fasiyesi çökelleri ile temsil edilen fliş tipi çökeller ve İç Pontid okyanusundan türeme ofiyolitik çökeller ile örtülür (Göncüoğlu, 2010).

2.1.4. Çetmi ofiyolit melanjı

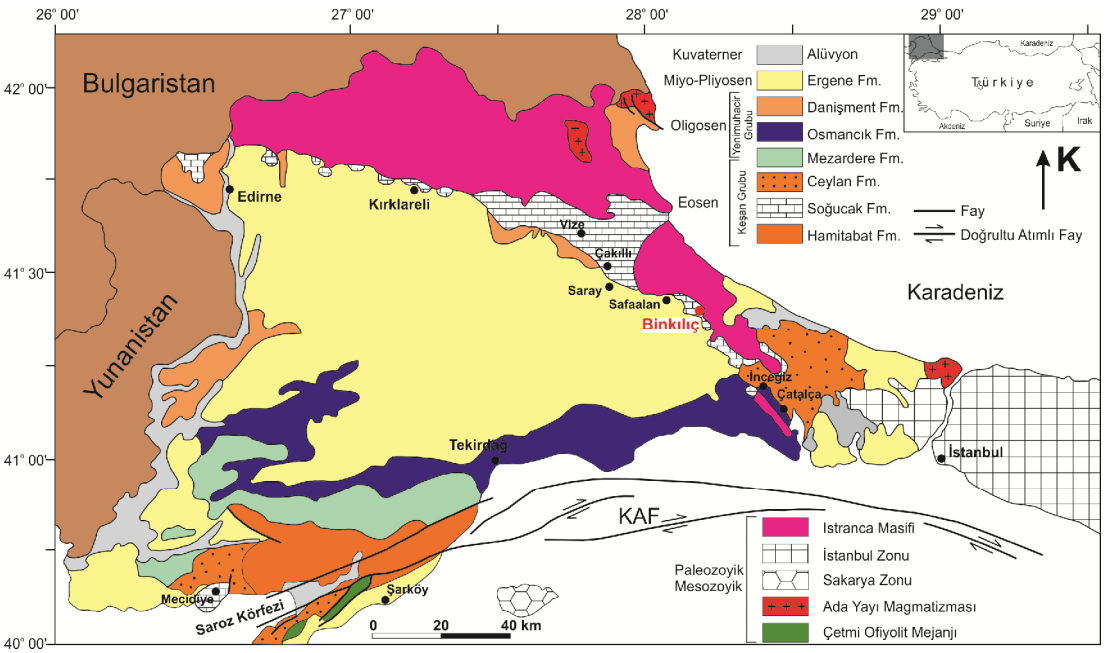
Erken Eosen granitoyitleri ile kesilmiş Çetmi ofiyolit melanjı, Trakya havzasının güney kısmında kalır ve İç Pontid okyanusunun kalıntılarını temsil eder (Siyako ve Huvaz, 2007) (Şekil 2.3). Çetmi ofiyolit melanjının radyolaryalı çörtlerinden elde edilen veriler neticesinde birliğin yaşı Geç Jura-Erken Kretase olarak bulunmuştur (Okay ve diğ, 1990). Buna ek olarak, pelajik kireçtaşlarındaki olistolit varlığına dayanarak; bu birliğin karaya, Orta Paleosen-Erken Eosen arasında yerleştiği düşünülmektedir (Okay ve Tansel, 1992). Ofiyolit melanjı; bazalt, metabazit, kireçtaşı, grovak, şeyl, serpantinit ve radyolaritli çörtlerden oluşur (Aygül ve diğ., 2012).

2.2. Trakya Havzasının Tersiyer Birimleri

Trakya'nın Tersiyer yaşlı birimleri, bölgenin kuzeyinde ve güneyinde farklı Tersiyer öncesi birlikleri örterler. Güney Trakya'da bulunan Tersiyer kırıntılılarının temelini ofiyolitik melanj oluştururken (Sümengen ve Terlemez, 1991), Kuzey Trakya'nın temelini, daha çok Istranca masifinin kayaları oluşturmaktadır (Siyako ve Huvaz, 2007). Bölgedeki Tersiyer birimleri, Eosen çökellerini oluşturan Keşan grubu, Oligosen çökellerini oluşturan, Yeni Muhacir grubu ve Miyo-Pliyosen çökellerini oluşturan Ergene grubu olmak üzere üçe ayrılır (Şekil 2.2). Bu sedimanter istifin kalınlığı, Trakya havzasında belli bölgelerde 9000 metreye kadar çıkmaktadır (Turgut ve diğ., 1983; Turgut ve diğ., 1991; Siyako, 2005, 2006).



Şekil 2.2. Trakya Havzasının genelleştirilmiş stratigrafik kesiti (Siyako, 2006'dan modifiye edilmiştir). Dalgalı çizilmiş sınırlar, birimlerin geçişli olduğunu; tırtıklı çizilmiş sınırlar, uyumsuzluğu göstermektedir. Mangan, içinde bulunduğu birimle uyumludur



Şekil 2.3. Trakya Havzasının jeoloji haritası (Siyako ve Huvaz, 2007'den modifiye edilmiştir)

2.2.1. Hamitabat formasyonu (HF)

Keşan Grubunun ilk formasyonudur. Birimin yaşı Erken-Orta Eosen (Alişan ve Gerhard, 1987) veya Orta-Geç Eosen (Ediger ve Alişan, 1989; Siyako ve Huvaz, 2007) olarak belirlenmiştir. Birimin kalınlığı çoğu mostrada 500-2000 m. arasında ölçüldüğü halde, Trakya havzasının ortasını temsil edilen Muratlı'da 3000 metreye kadar çıkar (Siyako ve Huvaz, 2007).

Hamitabat formasyonu karasaldan denizele değişen çeşitli litolojiler sunar. Hamitabat formasyonunun en üst kısımlarını oluşturan türbiditik kumtaşları "B fasiyesi" olarak (Siyako ve Huvaz, 2007), kaba kırıntılılardan oluşan ve çoğunlukla konglomeralar ile temsil edilen olistostrom niteliğindeki kısım, "A fasiyesi" olarak adlanır (Siyako ve Huvaz, 2007). A fasiyesinin sığ denizel, lagünel ara katkılar ve ofiyolitik kökenli breşler içerdiği saptanmıştır (Siyako ve Huvaz, 2007). Bu fasiyesler, karasal veya kıyıya yakın çevrelerde birikmiş kırmızımsı kırıntılı litolojiler içerir (Siyako ve Huvaz, 2007).

Hamitabat formasyonunun petrol sondaj verilerinden elde edilen bilgilere göre; Trakya havzası'nın sığ kesimlerinde, Soğucak formasyonu ile ve derin kesimlerinde

ise Ceylan formasyonu ile açısal uyumsuzlukla örtüldüğü belirtilir (Siyako, 2006) (Şekil 2.2).

2.2.2. Koyunbaba formasyonu (KF)

Koyunbaba formasyonu, çakıltaşı ve kumtaşlarının hâkim olduğu taban kırıntılılarını içerir (Krausert ve Malal, 1957). Birimin yaşı Orta-Geç Eosen'dir (Keskin, 1974), fakat transgresyona bağlı olarak, yükselim alanlarına doğru yaşlar gençleşmektedir (Batı ve diğ, 2002). İri taneli konglomera, orta-iri taneli feldispatik kumtaşı, mikritik kireçtaşı ve gri-yeşil renkli, yumuşak silttaşları içeren Koyunbaba formasyonunun sığ denizel ortamda çökeldiği düşünülür (Siyako, 2006). Aynı zamanda, formasyon transgresif istifin ilk ürünlerini temsil eder (Siyako, 2006). Koyunbaba Formasyonu, dereceli geçişle Soğucak Formasyonu ile üzerlenir (Siyako, 2006) (Şekil 2.2).

2.2.3. Soğucak formasyonu (SF)

Trakya havzasının pek çok bölgesinde mostra vermiş olan Soğucak formasyonunu ilk tanımlayan Holmes'dir (1961). Tip kesitleri Soğucak köyünde ölçülmüştür (E19-d2) (Holmes, 1961).

Tepeköy'ün KB'sinde kalan Doluca Tepedeki mostralardaki sığ denizel kireçtaşlarında; alg, mercan, bryozoa ve foraminifer fosilleri bulunmuştur (Okay, Özcan ve diğ., 2010). Bulunan bu foraminiferlerden Erken Priyaboniyen (Üst Eosen) (Özcan ve diğ., 2007) veya Bartoniyen-Priyaboniyen yaşları elde edilmiştir (Okay, Özcan ve diğ., 2010). Birimin kireçtaşlarındaki fauna içerikleri, çökelimin sahile yakın denizel bir şelf ortamında gerçekleştiğini gösterir (Okay, Özcan ve diğ., 2010).

Birimin kalınlığı Doluca Tepede 200 m (Okay, Özcan ve diğ., 2010), Mecidiyede 100 m, Tayfur köyü yakınlarında 242 m, Kozlutepe'de 313 m (Sümengen ve Terlemez, 1991) ve Sinanköy civarında ise 400 m'dir (Siyako ve Kasar, 1985).

Gelibolu Yarımadasında, bu formasyona ait mostralarda gözlemlenen litoloji stratigrafide tabandan tavana doğru; orta-kalın tabakalı, bitki kırıntılı kömür bantları içeren killi yüzeylerle ardalanmalı kumtaşı ve yarı köşeli, hamur ve tane destekli çakıltaşı ile başlar. Daha sonra gri, orta tabakalı, bol fosilli, kumtaşlarıyla devam

eder. En üstte, kireçtaşı olistolitleri içeren marnlar ile tamamlanır (Sümengen ve Terlemez, 1991).

Soğucak formasyonu, Istranca Dağları'nın güneyinde, Ceylan ve Mezardere formasyonlarına dereceli geçiş yaparken (Siyako, 2006) (Şekil 2.2), Karadeniz kıyısının Karaburun çevresinde uyumsuz geçiş yapar (Sakınç, 1994).

2.2.4. Ceylan formasyonu (CF)

Keşan Grubunun Orta-Geç Eosen yaşlı son formasyonudur (Holmes, 1961; Siyako ve diğ., 1989) (Şekil 2.2). Birimlerin toplam kalınlığı, havza ortasında fazla iken, havzanın kenarlarına doğru incelir. Formasyonu oluşturan birimlerin ortalama kalınlığı 250-300 metre (Holmes, 1961), maksimum kalınlığı ise 1000 m'dir (Siyako, 2006).

Birimin litolojisi, tipik olarak marn, kumtaşı, mikrokonglomera ve şeyl'dir (Okay, Özcan ve diğ., 2010). Marnlar, 75-100 m kalınlığında, gri-koyu gri renkli iken; Biga yarımadasındaki kumtaşları orta tabakalanmalı, ince taneli ve sarımsı kahverengidir (Okay ve diğ., 2010). Gelibolu ve Biga yarımadalarında, Ceylan formasyonu içinde Eosen kireçtaşlarının ve Çetmi ofiyolit melanjı litolojilerinin (serpantinit, mavişişt, bazalt) olistolitleri bulunmaktadır (Siyako ve diğ., 1989; Temel & Çiftçi, 2002).

Birim, Orta Eosen-Oligosen yaşlı (Holmes 1961) Mezardere Formasyonuna uyumlu bir şekilde geçiş yapar (Siyako, 2006) (Şekil 2.2).

2.2.5. Mezardere formasyonu (MF)

Yeni Muhacir Grubunun ilk formasyonu olan Mezardere formasyonu ilk kez Ünal (1967) tarafından tanımlanmıştır. Geç Eosen-Erken Oligosen olarak yaşlandırılan birimin tip kesitleri, Mezardere-1 kuyusunda (E18-d2) ölçülmüştür (Holmes, 1961; Kesgin ve Varol, 2003). Bu kesitteki kalınlığı, 1540 m'dir (Kasar ve diğ, 1983; Siyako, 2006) ve mostralardaki ortalama kalınlıkları ise 400-900 m arasındadır (Kesgin ve Varol, 2003). Birimin litolojisini; mavimsi, yeşilimsi gri, karbonatlı, ince laminalı, kumtaşı ara katkılı şeyller, silttaşları ve kahverengi mikritik kireçtaşları oluştururken (Kesgin ve Varol, 2003), uzun mesafeler takip edilebilen tüfit seviyeleri

gözlenebilmektedir (Siyako, 2006). Formasyonu oluşturan birimlerin çökelim ortamları, derin denizden sığ denizele doğru geçiş gösterir. (Kesgin ve Varol,2003).

Mezardere Formasyonu, uyumlu bir şekilde Osmancık formasyonuna geçiş yapmaktadır (Keskin ve Varol, 2003; Siyako, 2006) (Şekil 2.2).

2.2.6. Osmancık formasyonu (OF)

Ereğli'den başlayarak Ganos fayı boyunca tüm alanda mostra vermiş olan (Kesgin ve Varol, 2003) Osmancık formasyonunun tip kesitleri Osmancık-1 kuyusunda (E18-c4) tanımlanmıştır (Ünal, 1967) ve yaşı Geç Oligosen'dir (Siyako, 2006). Birimin mostra kalınlığı 800 metredir (Siyako, 2006) (Şekil 2.2).

Delta önü fasiyesi olan Osmancık formasyonunun birimlerinin tane boyları, üstte doğru irileşir ve regresif bir istif sunar (Siyako, 2006). Az miktarda çakıltaşı, lamellibranchiata kavkıları ve tüfit seviyeleri içeren formasyonun asıl litolojisi; yeşilimsi gri, ince-orta boylanmalı, karbonat çimentolu kumtaşı ve şeyllerdir (Kesgin ve Varol, 2003; Siyako, 2006). Mostralarında ve kuyu örneklerinde seyrek linyit seviyeleri bulunur (Siyako, 2006).

Osmancık Formasyonu, Danişment Formasyonuna dereceli geçiş gösterir (Bargu, 1989; Siyako, 2006) (Şekil 2.2).

2.2.7. Danişment formasyonu (DF)

Danişment formasyonu, Yeni muhacir grubunun son üyesidir. Önceleri linyitli kumtaşı olarak adlanan (Parejas, 1939) bu birimler, ilk kez Beer ve Wright (1960) tarafından Danişment formasyonu olarak isimlendirilmiştir. Birimin mostraları Tekirdağ-Keşan yolu boyunca (Bargu, 1989), Gökçeada'da Kuzulimanı ve Aydıncık yolu üzerinde izlenir. Gökçeada'da bu mostralarda ölçülen kalınlık, 700 m ve (Kesgin ve Varol, 2003) kuyu verilerinden elde edilen kalınlıklar ise 1000 m'dir (Siyako, 2006). Birimlerin içinde tespit edilen fosil türlerine göre; Danişment formasyonu, Orta Oligosen (Bargu, 1989), Geç Oligosen-Erken Miyosen (Batı ve diğ., 1993) ve Geç Oligosen (Batı ve diğ., 2002) olarak yaşlandırılmıştır.

Birimin litolojisi; tabanda volkanik gereçlerin bol olduğu ince çakıltaşı seviyesi ile başlayıp, üstte doğru kumtaşı-silttaşı ve çamurtaşı ardalanmalı karasal bir istifle devam eder (Kesgin ve Varol, 2003). Kumtaşları; az dayanıklı, çapraz tabakalanmalı gri renkli, karbonat çimentoludur ve taneleri inceden iriye doğru değişim gösterir (Bargu, 1989; Kesgin ve Varol, 2003). Bol kömür bantları bulunan kumtaşlarında Unio sp., Cardium sp., Congeria sp., Cyrena semistriata fosilleri bulunmuştur (Lebküchner, 1974; Bargu, 1989). Formasyonda linyitlerin ve bazı omurgalı fosillerinin bulunması, ortamın zaman zaman karasal olduğunu, yukarıda bahsedilen denizel fosillerin bulunması ise çökelme ortamının periyodik olarak denizle bağlantılı olduğunu göstermektedir (Bargu, 1989).

Danişment Formasyonu, Ergene Grubunun çökelleriyle uyumsuz olarak örtülür (Siyako, 2006) (Şekil 2.2).

2.2.8. Ergene grubu (EF)

Trakya Havzasında çok geniş alanlar kaplayan ve tip kesiti Türkgücü köyünde (F19-c4) (Kasar ve diğeri, 1983) ölçülmüş olan Ergene grubu, üzerlediği bütün birimleri açısal uyumsuzlukla örterken (Şekil 2.2), bu grubu da alüvyon çökelleri uyumsuzlukla örtmektedir (Kesgin ve Varol, 2003).

Birim içerisinde bulunan gastrapoda fosilleri Pliyosen yaşını verirken (Keskin, 1974), daha sonra yapılan çalışmalarda Orta-Üst Miyosen yaşları bulunmuştur (Umut ve diğ., 1983; Duman ve diğ., 2004). Birimin kalınlığı 100-1000 m. arasında değişmektedir (Kesgin ve Varol, 2003).

Birimin litolojisi, genellikle karasal ortamda çökelmiş akarsu çakıltaşları ve ara yüzeylerde kumtaşlarından oluşur (Kesgin ve Varol, 2003). Çakıltaşları; alacalı renkli, tutturulmamış, genelde metamorfiklerin parçalarıdır. Kumtaşları ise; gri renkli, gevşek, köşeli, iyi boylanmış, ince-orta tanelidir (Kesgin ve Varol, 2003). Bu çökellerin içerisinde, Senozoyik yaşlı volkanizmanın bazaltları bulunmaktadır (Ercan, 1992).

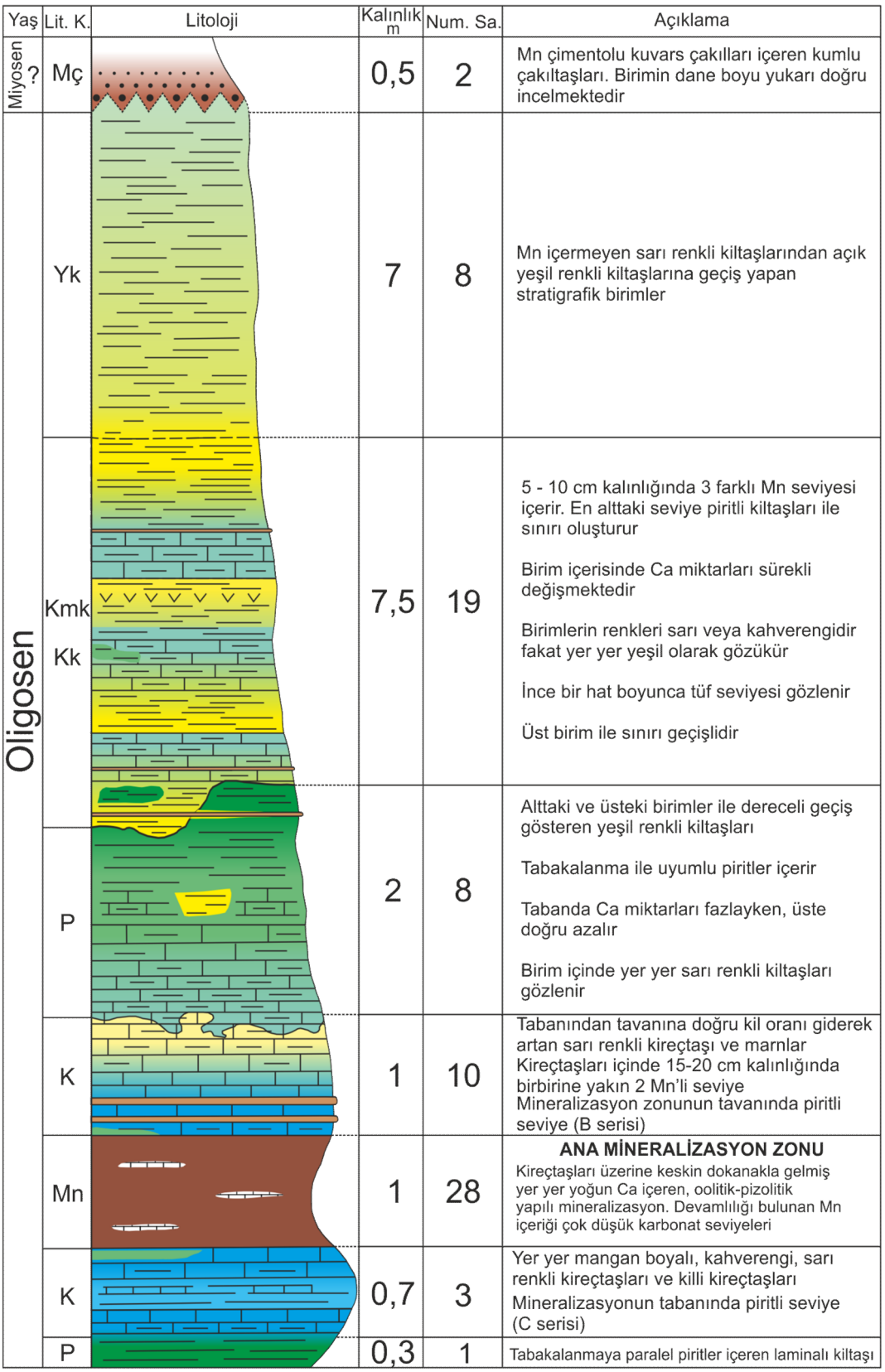
2.3. Çalışma Sahasının Jeolojisi

Çatalca ilçesine bağlı olan Binkılıç çalışma sahası şuan aktif olarak işletilmeyen fakat geçmiş yıllarda iç talepteki artışa göre işletilmiş bir maden ocağıdır (Şekil 2.4). Çalışma sahası, Binkılıç yerleşkesinin güneyinde kalır ve merkeze uzaklığı yaklaşık 4 km'dir. Çalışma sahasındaki litolojik birimler Miyo-Pliyosen ve Oligosen yaşlı kırıntılılardır (Şekil 2.6). Bölgede meydana gelmiş esas Mn-zenginleşmesi ise Oligosen yaşlı congerialı seri ile balıklı seri (karton seri) arasında bulunmaktadır (Öztürk, 1993; Öztürk, 1998, Gültekin, 1998). Bu oligosen birimlerinde, congerialı seri alt kısmı, balıklı seri ise üst kısmı temsil eder. Bu iki birimin toplam kalınlıkları, yaklaşık 50-150 metre arasında değişir (Gültekin, 1998). Alt kısmı oluşturan congerialı serinin egemen litolojisi kireçtaşlarıdır. Congerialı seriyi oluşturan bu birimin, sığ denizel ortamlarda çökeldiği belirtilmektedir (Öztürk ve Frakes, 1995; Gültekin, 1998). Bu serinin birimleri evaporit mineralleri (örneğin; jips, anhidrit ve tuz) içermediğinden dolayı, açık denizle bağlantılı bir lagün ortamında gelişmiş olduğu belirtilir (Gültekin, 1998). Balıklı seriyi temsil eden birimler; siltli kiltaşları, kiltaşları ve marnlardır (Gültekin, 1998), bununla birlikte jips nodülleri içerirler (Öztürk, 1998). Birimin içerisinde bulunan jips nodülleri göz önüne alınırsa, belli dönemler açık denizle bağlantının kesildiği ve ortamın sığlaştığı (~1 metre) anlaşılabilir. Bu serinin oluşum ortamı, farklı delta fasiyeslerini (delta önü-delta gerisi gibi) yansıtmaktadır (Gültekin, 1998).

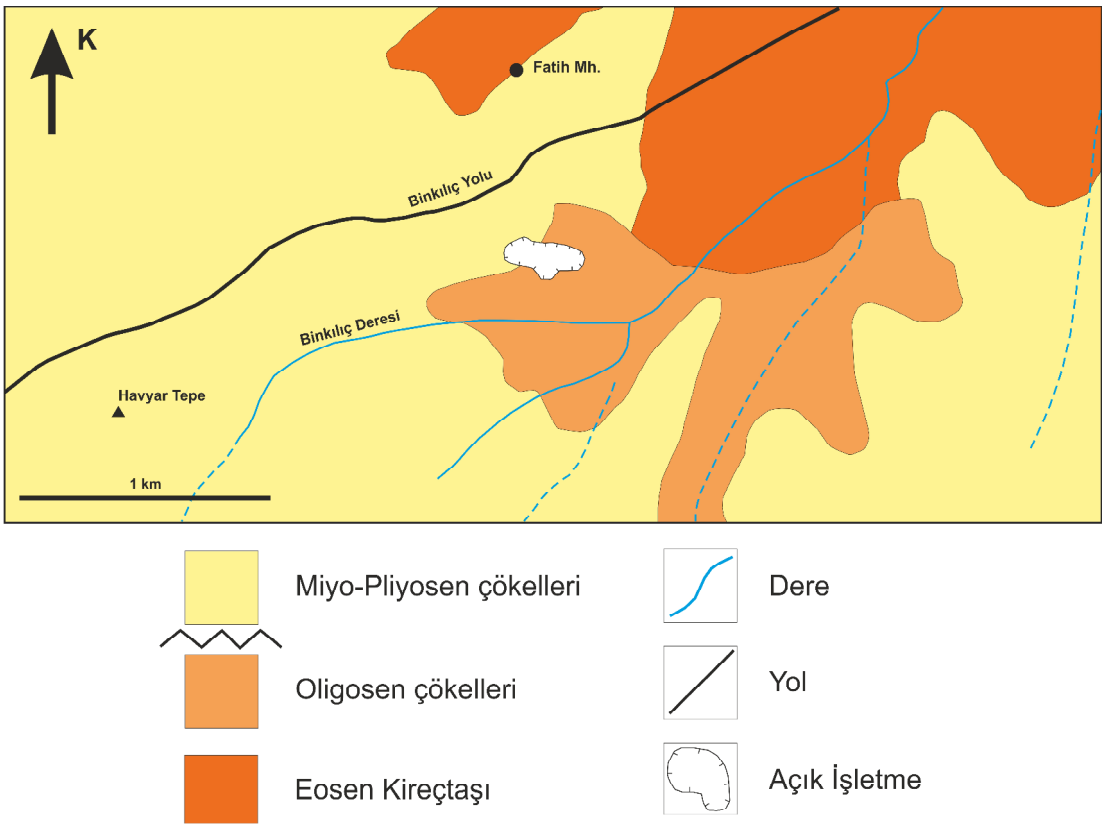


Şekil 2.4. Binkılıç çalışma sahasının panoramik görünümü

Trakya Bölgesinin kuzeyinin temelini oluşturan Istranca masifinin birimleri ve bu birimleri kesen farklı yaşlardaki granitik plütonlar, Eosen yaşlı mikritik kireçtaşlarıyla uyumsuz olarak örtülür (Öztürk, 1993). Istranca masifinin güney sınırı boyunca yüzeylemiş, Soğucak formasyonu olarak bilinen (Holmes, 1961) bu Eosen yaşlı mikritik kireçtaşları ise çalışma sahasında gözlemlenen Oligosen birimleri tarafından uyumlu bir şekilde örtülür (Öztürk, 1998) (Şekil 2.2, Şekil 2.6). Bölgedeki Mn-zenginleşmesi, Eosen-Oligosen sınırından başlar (Öztürk, 1993; Gültekin, 1998; Öztürk, 1998). Eosen'in en üst birimi ile Oligosen'in congerialı serisi arasında saçınım şeklinde gelişmiş Mn-zenginleşmesi mevcuttur (Öztürk ve Frakes, 1995) fakat asıl Mn-zenginleşmesi, Binkılıç çalışma sahası içinde incelenen Oligosen yaşlı congerialı kireçtaşları üzerindeki balıklı serinin en alt kısmında cevher statüsüne ulaşmıştır. Bu balıklı seri olarak nitelenen birimlerin çalışma sahasındaki toplam mostra kalınlıkları yaklaşık 20 metre olarak ölçülmüştür (Şekil 2.5). Yaklaşık 20 m kalınlığındaki istifi oluşturan litolojik birimlerin ayrı ayrı kalınlıkları, mostradan alınan toplam numune sayıları ve saha gözlemlerine göre birimlerin tabandan tavana doğru sıralanışları, Şekil 2.5'de ayrıntılarıyla gösterilmiştir.

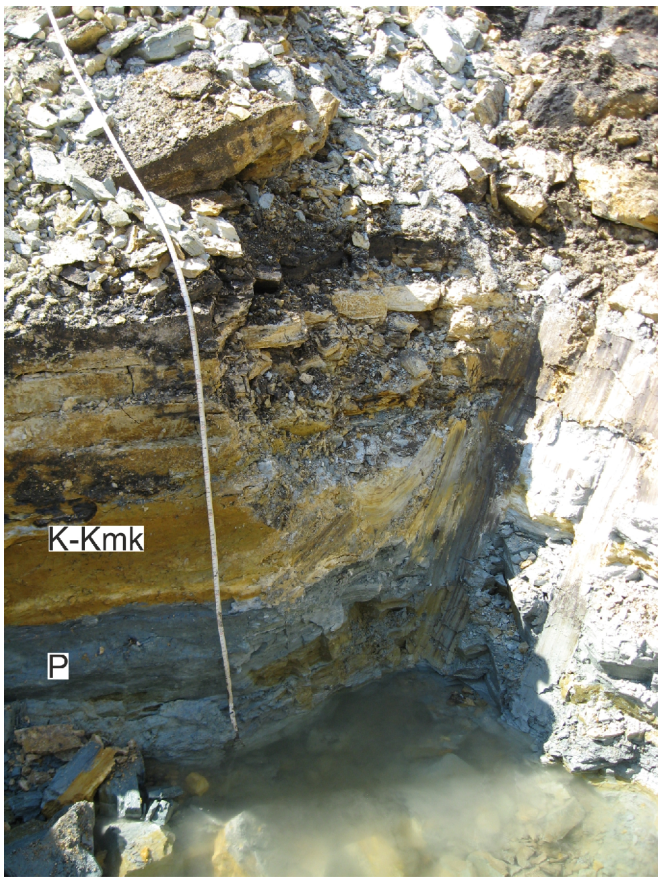


Şekil 2.5. Çalışma sahasının genelleştirilmiş stratigrafik sütun kesiti

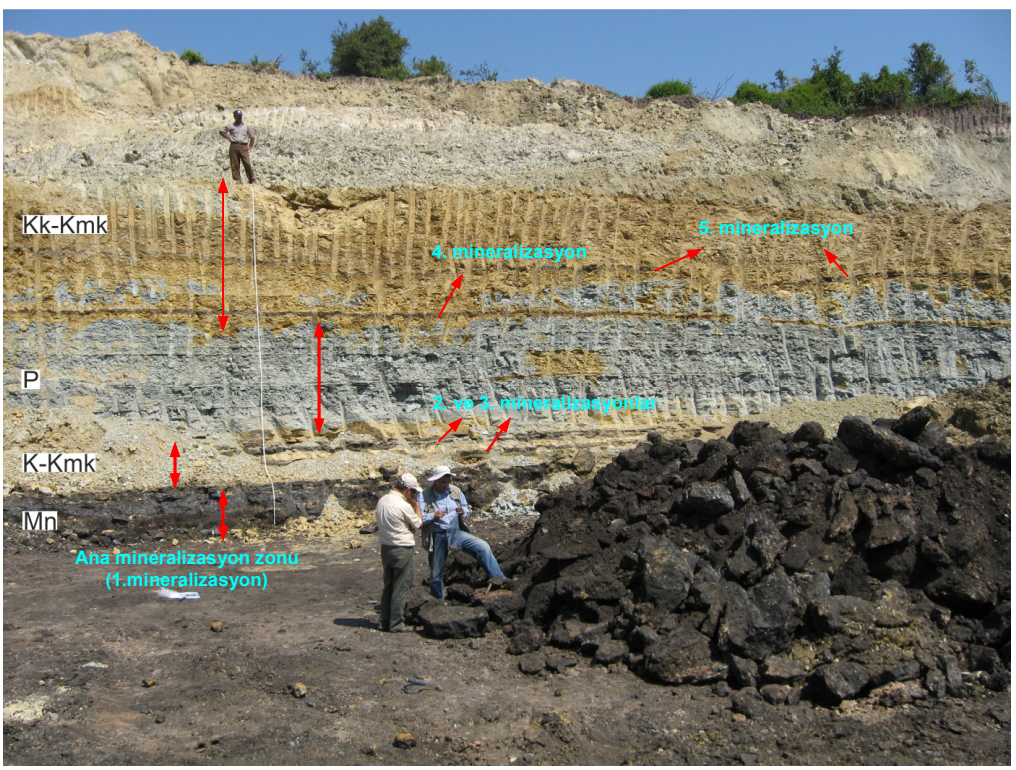


Şekil 2.6. Çalışma sahasının jeoloji haritası (Arka planda C6 1:100000 ölçekli MTA jeoloji haritası kullanılmıştır)

İstifin alt ve orta kısmını temsil eden birimlerin kalınlığı 7 metredir. Bu birimler stratigrafik sıraya göre tabandan tavana doğru şu şekilde sıralanmaktadır; piritli kiltaşları (P), kireçtaşı-marn (K) (Şekil 2.7), ana mangan mineralizasyonu (Mn), kireçtaşları-marn (K), piritli kiltaşları (P) ve kahverengi kiltaşı ve kahverengi marnlı kiltaşı (Kk-Kmk) (Şekil 2.8). Bu birimlerin üzerine yaklaşık 13 metre kalınlığındaki kahverengi kiltaşı (Kk) - kahverengi marnlı kiltaşı (Kmk), yeşil kiltaşı (Yk) ve kumlu çakıltaşlarından (Mç) oluşan litolojik birimler gelmektedir. Asıl cevherleşme (1. mineralizasyon), stratigrafinin en altında bulunan kireçtaşları ile keskin dokunak halinde bulunur (Şekil 2.8). Bölgede bulunan kireçtaşlarında ve manganlı birimlerde konkresyonel yapılar görülür. İstifte yukarı doğru çıktıkça, kiltaşları ve marnlar içerisinde gelişmiş birden fazla 10 ile 20 cm arasında değişen kalınlıklarda manganca zenginleşmiş mineralizasyon seviyeleri gözlenir (2. 3. 4. ve 5. mineralizasyonlar) (Şekil 2.8).



Şekil 2.7. Stratigrafik olarak istifin en altında bulunan litolojik birimler



Şekil 2.8. Çalışma sahasında gözlemlenen litolojik birimler

2.3.1. Literatür bilgileri

Trakya havzasında meydana gelmiş Binkılıç mangan zenginleşmesi üzerine çalışılmış ve ulusal ve/veya uluslar arası dergilerde yayımlanmış makale sayısı fazla değildir. Bu bölgedeki manganezler üzerine birkaç tane de lisans ve yüksek lisans çalışması yapılmıştır.

Literatürde mevcut ilk çalışma, Bora (1969) tarafından yapılmıştır. Trakya bölgesindeki Safaalan ve Binkılıç yörelerindeki manganezleri çalışmış ve Congerialı serinin Miyosen yaşının Oligosen olması gerektiğini belirtmiştir. Karton serisinin (Balıklı seri) denizel sedimanter Mn cevherleşmesi için önemli bir birim olduğunu belirmiştir. Binkılıç Ocağında 3,5-4 milyon ton, Safaalanda ise 2,5-3 milyon ton muhtemel rezerv hesaplanmış, iki ocak arasına kalan alanda Oligosen birimlerinde muhtemel rezerv 1,5-2 ton tahmin edilmiş ve böylelikle bütün inceleme alanının toplam Mn içeriği 7,5-9 milyon ton olarak verilmiştir.

Öztürk ve Frakes (1995), manganın Istranca'nın Mn içeren kayalarından süperjen (ekzojenik) etkilerle ayrıştırılıp, anoksik yer altı sularıyla taşındığını rapor etmişlerdir. Regresyon sırasında ise yer altı sularının, Eosen'in sonunda (Erken Oligosen'in başı) Tetis okyanusunun bir havzası olarak açılan Kuzey Paratetis'in oksik sularıyla karışması sonucu Mn-mineralizasyonunun geliştiğini vurgulamışlardır. Manganez'in ilk önce oksik deniz tabanı karbonatlarındaki kalsiyumları replase ederek Mn-karbonatları oluşturduğunu ve daha sonra oksidasyon düzeyindeki artışla Mn-oksitlerin geliştiğini belirtmişlerdir.

Öztürk (1997a), Binkılıç yatağındaki cevherlerde yapmış olduğu doku ve yapı incelemeleri neticesinde, cevherleşmenin anoksik ortamda, Mn içeriğinin artmasıyla karbonat fasiyesinde bir değişimin olduğunu ve spikülü, konjeryalı, oolitik-pizolitik kireçtaşlarının ilk önce $MnCO_3$'e, daha sonra ortamın oksik koşullara geçmesiyle Mn oksitlere dönüştüğünü belirtmiştir. Bu düşüncenin kanıtı, mikroskopik çalışmalarda gözlemlenen spikülit kalıntılarıdır. Dolayısıyla, ilk oluşan fazların karbonat, geç oluşan fazın Mn-oksitler olduğunu söylemiştir. Cevherleşme de epijenetik olarak replasman süreçleriyle gelişmiştir.

Gültekin (1998), çalışmasında cevherin jeokimyasal özellikleri ve kökeni üzerinde durmuştur. Binkılıç Mn cevherleşmesinin Oligosen fosilli formasyonlarla uyumunu belirtmiştir. Bu cevherleşmelerdeki mineral parajenezinin kriptokristalen piroluzit, psilomelan, manganit, kriptomelan, wad ve rodokrosit olduğunu söylemiş, bu cevherleşmelerin yanında saçılmış organik madde, kalsit, kuvars, feldspat, kil mineralleri ve az miktarda limonit, götit olduğunu belirtmiştir. Cevher birimlerinin dokularını oolitik, pizolitik, ince laminasyonlu olarak vermiştir. Cevherleşmenin, Mn'ce zengin derin anoksik suların, sığ ortamlara transgresyon-regresyona bağlı göç etmesiyle kimyasal olarak oluştuğunu belirtmiştir. Böylece, anoksik ortamda birikmiş indirgenmiş Mn^{+2} iyonlarının oksik koşullara geçmesiyle Mn-oksit katı fazları sinjenetik olarak oluşturulmuştur. Öztürk (1997a)'ün aksine ilk fazı Mn-oksitlerin oluşturduğunu, daha sonradan Mn-karbonatların ikincil fazları oluşturduğunu petrografik gözlemlerle ortaya koymuştur.

Öztürk (1998), Karadeniz çevresindeki yüksek rezervli Nikopol, Chiatura ve Varna'daki cevherleşmelerin yaşı ve tektonik konumu itibariyle, Binkılıç'ın yanal eşleniği olduğunu söylemiştir. Gelişen cevherleşme, Paratetis'in Mn'ce zengin anoksik havza suyunun tabandaki kalsitik sedimanlardan aşağı doğru süzülürken oksik yer altı suyu ile karışmasıyla $CaCO_3$'leri replase etmesi sonucu epijenetik olarak oluştuğunu vurgulamıştır. Mn iyonlarının bu sedimanlar içine göçü ile aşağıdan yukarıya doğru Mn karbonat, demir oksit ve demir-manganez oksit veya hidroksit istifinin oluştuğunu belirtmiştir. İlksel gelişen Mn karbonatların daha sonra kara yükselimi veya deniz çekilmesiyle Mn oksitlere dönüştüğü yazar tarafından açıklanmıştır.

Yıldız (2012), Trakya'nın Saray ilçesinde daha önceden keşfedilmemiş Eosen yaşlı resifal kireçtaşlarının karstlarında meydana gelmiş Mn-Fe zenginleşmelerini çalışmıştır. Karstik yapılarda gelişmiş Mn-Fe zenginleşmelerinin oluşumunu kontrol eden parametrenin fay olduğunu belirtmiştir. Fay ile kesişen karstik yapılarda, Mn-Fe mineralizasyonlarının geliştiğini ve bu mineralizasyonu sağlayan faktörün de fay kırıklarından yüzeye doğru çıkan hidrotermal akışkanlar olduğunu açıklamıştır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Arazi Çalışmaları

Çatalca (İstanbul) Binkılıç manganez sahasında yapılan arazi çalışmasında ocakta yeni açılmakta olan mostradan aşağıdan yukarıya doğru numuneler sistematik bir şekilde toplanmıştır. Yaklaşık 20 metrelik istiften, toplam 87 tane numune alınmıştır ve bu numuneler çeşitli analizlere tabi tutulmuştur. Bunun dışında birimlerin birbirleriyle ilişkisi ve bölgenin jeolojik özellikleri incelenerek not edilmiştir.

3.2. Laboratuar Çalışmaları

Çalışma sahasından alınan toplam 87 numunenin, manganezli 36 tanesi ve killi ve/veya karbonatlı 51 tanesi için farklı yöntemler uygulanarak kırılmış (manganezliler çeneli kırıcıda, killi numuneler ise agat havanda) ve öğütülmüştür. Bunun nedeni, killi numunelerin kirlenmesini önlemek ve kristal iç yapılarının bozulmasını engellemektir.

Çalışma sahasında toplanan bütün numunelerin ilk önce fotoğrafları çekilmiş ve tezde kullanılmıştır. Daha sonra laboratuar ortamında % 10'luk HCI çözeltisi hazırlanmış ve gerekli görülen numunelerle tepkime verip verilmediğine bakılmıştır.

Manganezli olan 36 tane numune ilk önce Kocaeli Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü örnek hazırlama laboratuarında taş kesme makinesiyle iki parçaya ayrılmıştır. Bu ayrılan parçalardan biri, çeneli kırıcıda yaklaşık 5-10 mm boyutlarında olacak şekilde kırılmıştır, geri kalan parça ise ince kesit için ayrılmıştır. Kil ve karbonat içeriği yüksek olan diğer 51 numuneden kesilebilecek kadar sağlam olanları iki parçaya ayrılmış ve bir parçası ince kesit yapımı için ayrılmıştır. Kesilen diğer parça ve kesilemeyen killi numuneler, agat havanda ufak parçalara ayrılmıştır (~5-10 mm).

Kırılan numunelerden manganlı olanlar çeneli kırıcıda kırma esnasında kirlenme ihtimaline karşı saf suyla yıkanmıştır. Bu işlem saf su içindeki numunenin yaklaşık 3-4 dakika ultrasonik temizleyici içinde kalmasıyla gerçekleştirilmiştir. Ortalama 4 defa tekrarlanan bu işlemin son adımı, numunelerin son kez etil alkol ile yıkanıp, ultrasonik temizleyici içinde 5 dakika bekletilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Temizlenen numuneler etüvde yaklaşık 70-80°C'de kurutulduktan sonra numune torbalarına konmuştur. Hacmi 100 mm olan agat havanda kırılan killi ve/veya karbonatlı numunelerde temizleme işlemi gerçekleştirilmemiştir.

Temizlenen manganezli numuneler İstanbul Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği laboratuarlarında Retsch RM-200 öğütme cihazında bütün numuneler 80 mesh'lik (180 μm) elekten geçene kadar öğütülmüştür. Killi ve/veya karbonatlı numunelerin 15 tanesi agat havanda el ile öğütülürken geri kalan 36 tanesi ise İstanbul Üniversitesinde yumuşak darbeli kil öğütme cihazında öğütülmüştür. Bu numuneler de 80 mesh'lik elekten geçirilerek numune torbalarına konulmuştur. Öğütülen bütün numuneler yaklaşık 100 gr. olarak hazırlanmıştır. Bu numunelerin hepsinin borik asit kullanılarak XRF pelletleri hazırlanmıştır.

İlk önce kırılıp daha sonra öğütülen toplam 87 numunenin 53 tanesi seçilmiş ve Kocaeli Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Jeokimya Laboratuarında bulunan Leco SC-144 DR cihazı kullanılarak Karbon-Sülfür analizine tabi tutulmuştur. Numuneler analiz edilmeden önce cihaza standartlar (Lot No: 1561, 1031 Sülfür, 1038 $CaCO_3$, 09082 Kül-Kükürt) okutulmuş ve bunlara bağlı olarak cihaz kalibrasyonu yapılmıştır.

XRF için hazırlanan bütün numunelerin majör, minör ve iz elementlerinin XRF analizleri Niton FXL cihazıyla iki ayrı metotla yapılmıştır. XRF cihazında numuneler analiz edilmeden önce çeşitli kayaç örneklerinden hazırlanmış, AGV-2, SCo-1, SDC-1, DTS-2b, BCR-2, NOD-P-1, QLO-1, NOD-A-1, CLB-1, GSP-2, COQ-1, BHVO-2, DNC-1a, BIR-1a, SGR-1b ve W-2a adlı USGC standartlarıyla cihaz kalibrasyonu gerçekleştirilmiştir. Cihaz kalibrasyonu sonrasında numunelerin element içerikleri tespit edilmiş ve en son olarak kullanılabilecek element listeleri düzeltme faktörleri (regresyon eğrileri ve denklemleri) hesaplanarak belirlenmiştir. Bu düzenleme faktörlerinden regresyon denklemleri tezin jeokimya bölümünde (Tablo 6.3),

regresyon eğrileri ise ekler bölümünde verilmiştir (Ekler A). Laboratuar ortamında Leco ve XRF'den elde edilen iki ayrı S (sülfür) sonucu bulunmaktadır. Fakat sülfür değerleri için, Leco SC cihazından doğru sonuçlar elde edilemediğinden dolayı (özellikle yüksek S içeriği olan numunelerde aşırı sapmalar gözlenmiştir), XRF ile elde edilmiş değerler kullanılmıştır. Bulunan S değerleri, OREAS standartları kullanılarak (036, 038, 12a, 14p ve 95) düzeltme faktörleri ile düzeltilmiş ve kullanılabilir düzeye getirilmiştir.

87 numune içinden belirlenen 7 (3 tanesi Mn'ce zenginleşmiş numune, 2 tanesi kireçtaşı numunesi 1 tanesi piritli kiltaşı, 1 tanesi kahverengi marnlı kiltaşı) tane numunenin mineral içeriğini belirleyebilmek için XRD çekimleri yapılmıştır. XRD numune hazırlama ve çekimleri İstanbul'da bulunan Türkiye Atom Enerjisi Kurumunda gerçekleştirilmiştir. Çekimler 60 tethaya kadar yapılmıştır. XRD çekimlerinden çıkan sonuçlar Match XRD programı ile değerlendirilmiştir.

Taş kesme makinesinde ikiye ayrılan killi ve manganezli numunelerin bir parçası tekrardan yaklaşık 1,5 cm kesilerek bir dilim alınmıştır. Bu alınan dilimin uygun görülen yerinden yaklaşık 2 x 3 cm'lik bir cip çıkarılmıştır. İnce kesit için hazırlanan bu cipler daha sonra İstanbul Üniversitesindeki ince kesit hazırlama laboratuarında hazırlanmıştır. Hazırlıkların ilk aşaması porozitesi yüksek olan numunelerin hazırlanan epoksi içine yatırılmasını kapsamaktadır. Epoksiden alınan ve epoksi uygulaması yapılmayan diğer numuneler sırasıyla 200, 400, 600, 800 ve 1000 mesh'lik aşındırma tozlarıyla inceltilip, pürüzsüz yüzeyler elde edilmeye çalışılmıştır. Daha sonra hazırlanan sertleştirici ve reçine karışımıyla lamların üzerlerine yapıştırılmıştır. Yapıştırılan numuneler tekrardan kesilerek, 400, 600, 800 mesh'lik aşındırıcılarla ışığı geçirene kadar çam üzerinde inceltilmiştir. Bütün bu çalışmalara rağmen, tek yüzeyleri parlatılarak hazırlanan cipler, lameller üzerine boşluk kalmayacak şekilde yapıştırılamadığından dolayı (numune porozitelerinden dolayı) ince kesit ve parlatılmış ince kesitler hazırlanamamıştır.

3.3. Ofis Çalışmaları

Arazi ve laboratuar çalışmalarından elde edilen bilgiler ofis ortamında değerlendirilerek yorumlanmıştır. Gerekli literatür taraması yapılmış ve eski çalışmalarda ortaya çıkarılmış veriler çalışma sahasındaki numuneler üzerinde

gözlenmeye çalışılmıştır. Eski çalışmalarda elde edilmiş sonuçlar ile bu çalışma kapsamında laboratuar çalışmaları neticesinde elde edilen ortak ve/veya ortak olmayan sonuçlar bulunmaya çalışılmıştır.

Tez yazımında kullanılan jeolojik haritalar, çeşitli şekiller ve tablolar Corel Draw X5 programı kullanılarak çizilmiştir. Numunelerin çekilmiş fotoğraflarının düzenleme işlemleri Corel Draw X5, Serif PhotoPlus X6 ve Adobe Photoshop CS5 kullanılarak yapılmıştır. Tezde kullanılan grafiklerin çizimleri ve jeokimyasal yorumlamalar Microsoft Office Excel uygulamaları kullanılarak yapılmıştır.

4. MANGANEZ

4.1. Dünya Kabuğunda Manganez'in Mineralojik Dağılımı

Doğada, yüzden fazla manganez minerali oksit, hidroksit, silikat ve karbonat bileşiminde bulunmaktadır (Ferenczi, 2001) (Tablo 4.1). Kalkofil özelliği düşük olan manganez nadiren sülfit minerali oluşturur ve bununla birlikte özel Eh-pH şartları sağlandığında alabandit (MnS) minerali gelişebilmektedir (Hem, 1972). Magmatik kayalarda, manganez çoğunlukla kendi mineralini oluşturamaz ve silikat mineralleri içerisinde (örneğin; biyotit, amfibolit gibi mafik silikat minerallerinde) aksesuar elementi olarak bulunur.

Manganez'in ortalama kıtasal bolluğu 950 ppm'dir (Taylor, 1964). Bununla birlikte bazı kaya tiplerindeki ortalama Mn içerikleri şu şekilde sıralanabilir:

- Ultramafik kayalar: 1600 ppm (Mielke, 1979)
- Bazalt: 1500 ppm (Taylor, 1964; Mielke, 1979)
- Siyenit: 850 ppm (Mielke, 1979)
- Granit: 400 ppm (Taylor, 1964)
- Şeyl-Grovak: 700 ppm (Wedepohl, 1978)
- Kuvarsik kumtaşları: 170 ppm (Wedepohl, 1978)
- Kiltaşları: 500 ppm (Wedepohl, 1978)
- Dolomit: 550 ppm (Wedepohl, 1978)

Ana katyonu manganez olan minerallerin gelişebilmesi için manganezin kaynağından (yukarıdaki bahsedilen kayalardan) hareketlendirilmesi ve çökeleceği yere ulaştırılması gerekmektedir. Bu olayları tetikleyen faktörler, tektonik hareketler sonucunda gerçekleşen volkanik aktiviteler, riftleşme/kapanma süreçleri, iklim ve deniz seviyesindeki değişimler olarak sıralanabilir (Varentsov, 2002).

Tablo 4.1. Önemli Manganez Mineralleri

Mineral Adı	Oluşum Reaksiyonu	$\triangle G_r$	log K_r	Referans
Piroluzit*	$2Mn^{+2}+4OH^- \longrightarrow 2MnO_2+H_2O$	-20,11	+14,74	(2) H
Birnessit	$2Mn^{+2}+4OH^- \longrightarrow 2MnO_2+H_2O$	-17,24	+12,63	(2) (4) H
Nsutit	$2Mn^{+2}+4OH^- \longrightarrow 2MnO_2+H_2O$	-18,04	+13,22	(2) (4) H
Pirokroit	$Mn^{+2}+2H_2O \longrightarrow Mn(OH)_2+2H^+$	+20,74	-15,20	(5)
Manganosit	$Mn^{+2}+2OH^- \longrightarrow MnO+H_2O$	-13,85	+10,15	(1) (2) (4) H
Manganit*	$2Mn^{+2}+0,5O_2 \longrightarrow 2MnOOH+4H^+$	+12,27	-8,99	(1) H
Kriptomelan*	$K^++8Mn^{+2}+17/2H_2O+15/4O_2 \longrightarrow KMn^{+3}(Mn^{+4})_7O_{16}+17H^+$	-	-	
Psilomelan*	$Ba^{+2}+9Mn^{+2}+10H_2O+5O_2 \longrightarrow BaMn^{+2}(Mn^{+4})_8(OH)_4+20H^+$	-	-	
Hausmanit*	$3Mn^{+2}+6OH^- \longrightarrow MnO_2+2H_2O$	-30,46	+22,32	(1) (2) (4) H
Todorokit	$4Mn^{+2}+4H_2O+3O_2 \longrightarrow Mn^{+2}(Mn^{+4})_3O_7+8H^+$	+29,26	-21,44	(1) (2) H
Braunit*	$7MnO_2+SiO_2 \longrightarrow Mn^{+2}Mn_6^{+3}SiO_{12}+2O_2$	-34,63	+25,38	(1) (6) H
Biksibit*	$2Mn^{+2}+3H_2O \longrightarrow Mn_2O_3+6H^+$	-0,834	+0,611	(5)
Yakopsit	$(Mn^{+2}Fe^{+2}Mg)(Mn^{+3}Fe^{+3})_2O_4$	-	-	
Hollandit*	$Ba(Mn^{+4}Mn^{+2})_8O_{16}$	-	-	
Koronadit	$Pb(Mn^{+4}Mn^{+3})_8O_{16}$	-	-	
Tephroit	$2Mn^{+2}+4OH+SiO_2 \longrightarrow Mn_2SiO_4+2H_2O$	-31,49	+23,08	(1) (2) (4) H
Rodokrosit*	$Mn^{+2}+CO_3^{-2} \longrightarrow MnCO_3$	-15,18	+11,13	(1)
Rodokrosit*	$Mn^{+2}+2HCO_3^- \longrightarrow MnCO_3+CO_2+H_2O$	-11,10	+8,15	(2) (3) (4) H
Rodonit	$Mn^{+2}+H_2O+SiO_2 \longrightarrow MnSiO_3+2H^+$	+39,87	-29,23	(1) (2) H
Alabandit	$Mn^{+2}+H_2S \longrightarrow MnS+2H^+$	+8,704	-6,38	(2) (4) H
Piroluzit $\longrightarrow$ Rodokrosit	$MnO_2+HCO_3^-+3H^++2e^- \longrightarrow MnCO_3+2H_2O$	-14,09	+10,33	(7) H

* ile gösterilen mineraller ekonomik yataklar oluştururlar (Ferenczi, 2001), H ile gösterilen minerallerin log Kr değerleri referanslardan yararlanılarak hesaplanmıştır. Tablodaki birimler, kcal/mol cinsindendir

Referanslar:

(1) Langmuir, 1997 (2) Hem, 1963 (3) Palandri, 2000 (4) Ottonello, 1997 (5) Ball ve Nordstrom, 2001 (6) Robie ve diğ., 1995 (7) Dolfing, 2006

4.2. Manganez Yataklarının Sınıflanması

Ekonomik manganez maden yatakları, sedimanter ve volkanik kayalarda gelişmektedir ve oluşum zamanlarına göre, epijenetik, sinjenetik ve sindiyajenetik olarak alt gruplara ayrılmaktadır (Tablo 4.2). Dünya genelinde, büyük rezervli yatakların % 93'ü denizel çökellerde sinjenetik olarak gelişir ve en büyük yataklanma türünü oluşturur (Force ve Cannon 1988; Frakes ve Bolton 1992; Okita, 1992; Maynard, 2010).

Mangan zenginleşmesi, içinde bulunduğu kaya ile eş zamanlı gelişirse sinjenetik, ana kayadan daha sonra gelişirse epijenetik olarak adlanır. Sinjenetik gelişen yataklarda zenginleşme, strataform veya stratabound şeklinde gözlenir. Epijenetik gelişen yataklar, iki tabaka düzlemi arasında gelişmiş ise tabakaya paralel, daha sonradan gelişen kırık ve/veya çatlak gibi zayıflık zonlarını doldurup, tabakaları keserek oluşursa, damar tipi şeklinde yataklanır.

Sinjenetik Mn-yatakları, denizel ortamlarda manganın sedimantasyonla yaştaş olarak tabakalanmaya uyumlu çökelmesi ile oluşur. Bu tür yataklanma, çok büyük ölçüde O_2 miktarlarına göre katmanlaşmış deniz sütununda "redoks çizgisinin" deniz tabanını kestiği bölgelerde gelişmektedir (Force ve Cannon, 1988; Okita, 1992; Maynard, 2010). Epijenetik yataklar, deniz altı fay sistemlerinin sağladığı hidrotermal akışkanlar (volkanik ve/veya deniz suyu döngüsü) sayesinde önceden oluşmuş sedimanter veya volkanik kayaçların içerisindeki porozitelerde ve/veya süreksizlik düzlemleri boyunca gelişirler (Jach ve Dudek, 2005; Hein ve diğ, 2008). Sinjenetik oluşmuş yatakların süperjen alterasyonlarla zenginleşip epijenetik karakter kazanması da mümkündür (Ferenczi 2001).

Sindiyajenetik Mn-yataklanması, sedimanların gömülmesi esnasında gelişen diyajenez sürecinde, manganezin poroziteleri doldurarak çökelmesi ile gelişir (Spencer, 1991).

Tablo 4.2. Manganez Maden Yataklarının Sınıflandırılması

Maden Yatağı	Zaman İlişkisi	Ana Kaya	Oluşum Yaşı	Örnekler	Referans
Sedimanter Kayalarla İlişkili Yataklar	Sinjenetik	Kırıntılı	Oligosen (28 My.)	Nikopol-Ukrayna Chiatura-Gürcistan	Varentsov, 2002
			Oligosen (28 My.)	Binkılıç-Türkiye	Öztürk, 1998
			Geç Kretase (94 My.)	Ulukent Gökçeovacık Türkiye	Öztürk ve Hein, 1997
			Geç Kretase (99 My.)	Groote Eyland Avustralya	Frakes ve Bolton 1984
			Erken Jura (183 My.)	Úrkút-Macaristan	Polgári ve diğ., 2004
		Karbonatlı	Geç Jura (156 My.)	Molango-Meksika	Okita, 1992
		Tabakalı Demir Fm. (BIF)	Neoproterozoik (700 My.)	Urucum-Brezilya	Klein ve Ladeira, 2004
			Paleoproterozoik (2050 My.)	Kalahari-Mamatwan Güney Afrika	Tsiko ve diğ., 2003
	Epijenetik	Karstik	Geç Kretase (95 My.)	Imini-Fas	Gutzmer ve diğ., 2006
			Kambriyen (501 My)	Timna-İsrail	Laznicka, 1992
			Paleoproterozoik (2100 My.)	Postmasburg Güney Afrika	Gutzmer ve Beukes, 1996
		Süperjen	Geç Kretase (99 My.)	Groote Eyland Avustralya	Pracejus ve Bolton,1992
			Mezoproterozoik (1740 My.)	Moanda-Gabon	Hein ve Bolton, 1993
	Sindiyajenetik			Artillary-ABD	Spencer, 1991
Volkanik Kayalarla İlişkili Yataklar	Sinjenetik	Metabazikler	Geç Kretase (85 My.)	Çayırlı-Türkiye	Öygür, 1990
		Dasit	Geç Kretase (85 My.)	Ocaklı-Türkiye	Öztürk, 1997
		Yeşil Kayalar (Greenstone)	Paleoproterozoik (2300 My.)	Nsuta (Birimian) Gana	Roy, 2006
	Epijenetik	Felsik-Ortaç Volkanikler	Pliyosen	Kimolos Adası Yunanistan	Lykakis ve Kilias 2010
			Paleoproterozoik	Bergslagen-İşveç	Hogmalm ve diğ., 2012

4.2.1. Volkanojenik manganez yatakları

Volkanojenik manganez yatakları, andezitik ve bazaltik kayaçlarda (Tablo 4.3) stratabound olarak veya tabakalanmayı keserek "damar" şeklinde gelişebilir. Aynı zamanda, Mn iyonlarının hareketliliğine bağlı olarak volkanojenik kayaların ötesinde çökelmiş sedimanter kayaçların içerisinde de stratiform olarak gelişebilmektedir. Volkanizmaya bağlı gelişen bu yataklarda, hidrotermal süreçlerin etkileri izlenebilmektedir. Bu nedenle, Mn-zenginleşmesinin volkanizma sırasında veya daha sonra metal içeriği artmış hidrotermal akışkanların etkisiyle geliştiği anlaşılabilmektedir. Volkanojenik manganez yatakları, masif sülfit yataklarının en dış zonlarında da gelişebilmektedir. Sinjenetik gelişen yataklar, daha sonradan gelişen hidrotermal akışkanlarla ilişkili epijenetik yataklardan daha yaygındır.

Mangan içeren katmanlar spilitik bazalt ve diyabaz gibi ofiyolitlerle ilişkili volkanitlerle veya kuvarsporfir, riyolit, dasit gibi asidik volkanik ya da kireçtaşı, dolomit gibi sedimanter kayalarla ardalanmalı olabilir. Bu tür volkanik kökenli manganez yatakları, çeşitli çalışmalarda ayırt edici özelliklerine göre gruplanmıştır (bak. Mosier L. D. ve Page J. N., 1988). Yataklanma şekli, genellikle ana kaya veya yan kaya içinde mercek, kama veya damar şeklindedir. Bunun dışında katmanlı, stokwork, breş dolgusu veya saçılımlı şekillerde gelişim de sergileyebilir. Türkiye'de Pontid kuşağı boyunca gelişmiş Mn-yatakları volkanizma ile ilişkilidir ve bunlara Ocaklı, Ereğli, Topkirazlar zenginleşmeleri örnek gösterilebilir (Öztürk, 1997b).

Tablo 4.3. Mangan, ana kaya ve yan kaya ilişkisi

Yatağın İsmi	Yatak Tipi	Ana Kaya	Alt Birim	Üst Birim	Referans
Molango	S	Kireçtaşı	Piritli Siyah Şeyl	Kireçtaşı	Okita, 1992
Woodie Woodie	S	Dolomit	Dolomit	Çört Breş	Rothery, 2006
Cuyuna	S	Demir Formasyonu	Kuvarsik kumtaşı	Siyah Şeyl	Morey ve Southwich, 1993
Chiatura	S	Kumtaşı	Kireçtaşı	Kil	Varentsov ve Rakhmanov, 1980
Groote Eyland	S	Kumlu Kiltaşı	Piritli Kalkerli Silttaşı	Lateritik Toprak	Frakes ve Bolton, 1984
Mangyshlak	S	Kalkerli Kumtaşı	Glakonitik Kumtaşı	Kaba Kırıntılılar	Varentsov ve Rakhmanov, 1980
Ocaklı	V	Kireçtaşı	Dasit	Kireçtaşı	Öztürk, 1997
Tokoro	V	Radyolaryalı Çört	Bazalt	Çört	Choi ve Hariya, 1992

Yatak tiplerindeki S: sedimanter V: volkanikleri ifade etmektedir

4.2.2. Sedimanter manganez yatakları

Sedimanter manganez yatakları kırıntılı veya karbonatlı kayalarla birlikte gelişebileceği gibi "tabakalı demir formasyonlarıyla" (BIF) ilişkili de olabilmektedir. Bu yatak türlerinden tabakalı demir formasyonlarıyla ilişkili olanlar, büyük oranda Fanerozoyik öncesi zaman diliminde gelişmiştir. Paleoproterozoyik yaşlı Cuyuna (ABD) ve Kalahari (Güney Afrika Cumhuriyeti) yatakları ile Neoproterozoyik yaşlı Urucum (Brezilya) yatağı bu tür cevherleşmeye örnek gösterilebilir (Tablo 4.2).

Karbonatlı kayalarda gelişen sedimanter yataklar, Prekambriyen'den Paleojen'e kadar uzanan geniş zaman dilinimde oluşmuştur. Bu tür yataklarda ana kayalar kireçtaşı/dolomit iken, ana cevher minerali rodokrosittir (az miktarda ikincil Mn-oksitler de oluşabilir) (Tablo 4.3). Zenginleşmenin boyutu, sürekliliği kesintisiz stratiform yataklardan, küçük mercek ve bantlara kadar değişebilmektedir. Uzun mesafeler devam eden rodokrosit cevherli Geç Jura yaşlı Molango (Meksika) yatağı karbonatlı yatakların tipik örneklerindendir (Okita, 1992).

Kırıntılı kayalar ile gelişen sedimanter yataklar ise en çok gözlenen türleri oluşturur ve hemen hemen tüm jeolojik zaman dilimlerinde gelişmiştir (Maynard, 2010). Mangan zenginleşmesi, sinjenetik olarak killi, kumlu sedimanlarda tabakalanmaya paralel gelişir (Tablo 4.3). Aynı zamanda, manganca zengin kayalarda Ba, P ve Cu birlikteliği oluşabilmekte ve bu elementler Mn oluşumu hakkında önemli ip uçları verebilmektedir (Force ve Cannon, 1988). Kırıntılılar ile gelişen bu tip yatakların yan kayaçlarında bol miktarda neritik ortam fosillerine rastlanabilir (Roy, 2006). Zenginleşmiş katmanların kalınlıkları, genellikle 1-2 m arasında değişirken, farklı seviyelerde cm mertebelerinde zenginleşmelere rastlamak mümkündür. Bu yatakların önemli özelliklerinden biri de sürekliliklerinin kesintisiz olmasıdır. Oligosen zamanında oluşmuş yataklar bu tür oluşumlara örnek verilebilir (Tablo 4.2).

4.2.2.1. Sedimanter manganez yataklarının gelişiminde hidrojenik kontrol

Sedimanter kayalarda gelişen Mn-yataklarının çoğunun transgresif hareketler ile ilişkili olduğu ifade edilir (Frakes ve Bolton, 1984, 1992; bak Tablo 1, Roy, 2006). İklim kontrolünde gelişen ekzojenik (hidrojenik köken) yataklar veya volkanizma-tektonizma kontrolünde gelişen endojenik (hidrotermal köken) yataklar, manganezin konsantrasyonunun uygun şartlarda deniz suyunda artması ve denizel sedimanlarda çökelmesi ile oluşur. Bu tür yataklanmalar için deniz suyunun, sığ oksik ve derin anoksik iki seviyeye ayrılması gerekli koşul olarak ifade edilir (Force ve Cannon, 1988). Transgresyon sırasında anoksik derin deniz suyunda artan manganez, regresyonla birlikte sığ oksik sulara yatay ve/veya düşey hareketle ilerleyen anoksik derin deniz suyundan ayrılır ve oksik kısımlardaki sedimanlar içinde zenginleşir (Calvert ve Pedersen, 1993). Oksik ve karbonat fazlarında oluşan manganez çökelimi, dört farklı fasiyeste gerçekleşebilmektedir (Force ve Cannon, 1988; Calvert ve Pedersen, 1993, 1996; Okita, 1992).

1) Redoks çizgisinin sediman-su ara yüzeyini kestiği deniz tabanlarında (Calvert ve Pedersen, 1993)
2) Redoks çizgisinin kestiği kıtasal şelflerde veya kıtasal kenarlar boyunca (Force ve Cannon, 1988)

3) Denizaltı topografik yükseltilerin oksik kısımları ile anoksik kısımları arasında kalan bölgelerde (Maynard, 2010)
4) Abisal düzlüklerde (Mn-Fe nodül ve kabukları) (Hein ve Conrad, 2009)

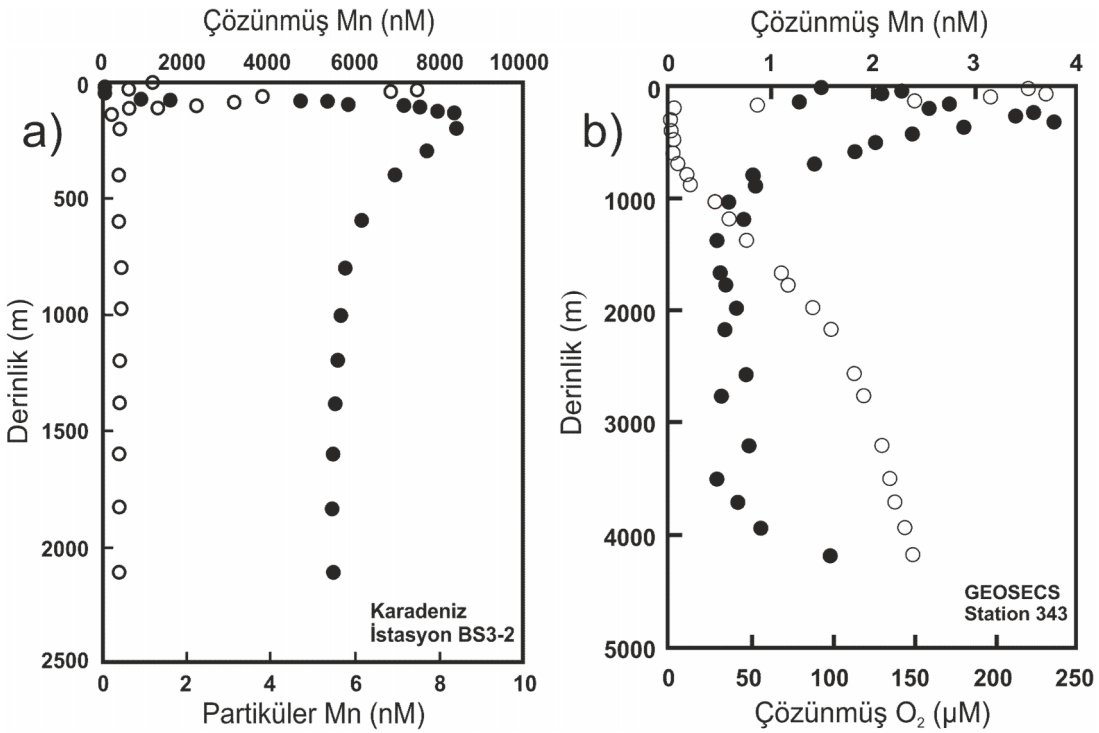
Oksijen içeriğine göre katmanlanmış deniz suyunda dört farklı seviye tanımlanmıştır (Force ve Cannon, 1988; Maynard, 2010):

1) Atmosferle direk temas halindeki olan sığ deniz suyu - "Oksik zon" (OZ)
2) Oksijenin içeriğinin asgariye indiği "Oksijen minimum zonu" (OMZ)
3) Oksijenin tükendiği zon - "CO_2 zonu"
4) Sülfat indirgenmesine bağlı H_2S (öksinik) katmanı - "Anoksik zon" (AZ)

Denizel havzalara endojenik ve/veya ekzojenik faaliyetler sonucu giren mangan, katmanlara ayrılmış deniz su sütunu içinde katı veya çözünmüş fazlar şeklinde bulunabilir (Glasby, 2006). Bunun nedeni, manganez'in, denizel ortamlarda Mn^{+2}, Mn^{+3} ve Mn^{+4} oksidasyon düzeylerinde bulunmasıdır (Hem, 1972; Calvert ve Pedersen, 1996). Manganez, deniz suyunun anoksik katmanında % 90 oranında çözünmüş Mn^{+2} ve $MnCl^{+}$ iyonları şeklinde bulunurken (bak. Tablo 1, Calvert ve Pedersen, 1993; Gramm-Osipov, 1997); oksik katmanında çoğunlukla Mn^{+3} ve Mn^{+4} oksik/hidroksit mineral fazlarında (pirolüzit, manganit) bulunmaktadır (Tribovillard ve diğ., 2006). Bu katı fazlar oksik zonun taban sedimanlarında birikir (Calvert ve Pedersen, 1996). Bu yüzden, oksijen miktarına göre katmanlanmış deniz sularında çözünmüş manganın su sütunundaki miktarı değişken olacaktır:

1) OZ'da (0-50 m); 0,46 µM (25 ppb) (Varentsov, 2002)
2) OMZ'de; 3,7 µM (203 ppb) (Gramm-Osipov, 1997)
3) AZ'de; 4,55-5,46 µM (250-300 ppb) (Varentsov, 2002)

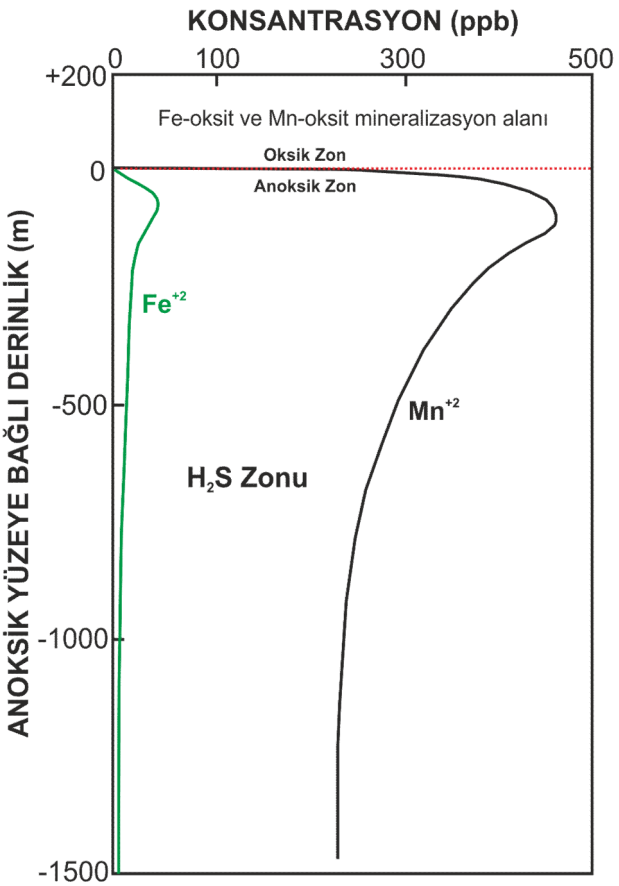
Çözünmüş ve partiküler manganez'nin su sütunu içerisindeki miktarındaki değişimler, Karadeniz'de (Şekil 4.1-a), Pasifik Okyanusu'nun kuzey batısında (Şekil 4.1-b) ve Baltık denizinde yapılan ölçümlerde açıkça gözlenmektedir (Force ve Cannon, 1988).



Şekil 4.1. a) Karadeniz'deki (42^{o} 50′ K, 32^{O} 00′ D) çözünmüş (içi dolu daire) ve partiküler manganın (içi boş daire) su sütunundaki düşey dağılımı (Calvert ve Pedersen 1996'dan modifiye edilmiştir b) Kuzeydoğu Pasifikte (16^{o} 31.6′ K, 123^{O} 1.4′ B) çözünmüş manganın (içi dolu daire) ve oksijenin (içi boş daire) düşey dağılımı (Klinkhammer ve Bender, 1980'den modifiye edilmiştir)

Demir, kimyasal ve jeokimyasal olarak manganez ile benzer davranış sergiler ve manganez maden yataklarında zamam zaman zenginleşebilir. Bununla birlikte, demirin manganez ile mukayese edildiğinde daha yüksek olan redoks potansiyeline sahip olması, sedimanter ortamlarda Mn ve Fe'nin farklı stratigrafik seviyelerde ve/veya farklı fasiyeslerde zenginleşmesini sağlamaktadır (Crerar ve diğ, 1982). Temel farklılıklardan ikincisi ise, demirin AZ'de, sülfat indirgenmesi sonucu oluşan H_2S ile reaksiyona girerek pirit ön-fazı olan FeS'i (makinavit) oluşturması ve anoksik derin deniz taban sedimanlarına çökelerek uzaklaştığı halde (Force ve Cannon, 1988; Glasby, 2006; Maynard, 2010), manganezin H_2S ile bu tür bir reaksiyona girmeyip çözeltide iyon fazında kalmaya devam etmesidir (Glasby ve Schulz, 1999; Maynard, 2010) (Şekil 4.2 ve Şekil 4.3). Anoksik zonda, Fe'nin mineral oluşturarak uzaklaşması Mn/Fe oranlarını yükseltecek ve OZ'ye regresyon sırasında ilerlediği düşünülen indirgenmiş AZ deniz sularının manganezce zengin ve demirce fakir olmasına sebep olacaktır. Mn ve Fe'nin deniz suyu içerisindeki bu

farklılığı Karadeniz'inin oksik ve anoksik kısımlarında açıkça gözlemlenir (Şekil 3.2) (bak. Tablo 5, Maynard, 2010).



Şekil 4.2. Karadeniz'deki çözünmüş Mn^{+2} ve Fe^{+2} içeriklerinin su sütunundaki düşey dağılımı (Force ve Cannon, 1988'den modifiye edilmiştir)

Manganez'in oksik veya karbonat olarak su sütunundan uzaklaşıp sedimanlar içinde çökelmesi, ara yüzeylerin jeokimyasal özelliklerine bağlıdır (Force ve Cannon 1988; Calvert and Pedersen, 1993). Manganez oksit fazları, atmosferle doğrudan temas halinde olan OZ'de ya da deniz suyunun termohalin akıntılarıyla sirküle olduğu derin kısımlarda duraylı kalabilir (Frakes ve Bolton 1992). Bu tür ortamlarda, sedimantasyonla eş zamanlı çökelebilen metastabil oksit mineralleri, hausmannit ($Mn^{+3}{}_2Mn^{+2}O_4$) (25°C'de) ve feitknechtit'tir (β-MnOOH) (10°C'de) (Klinkhammer ve Bender, 1980; Gramm-Osipov, 1997). Bu fazlar, sediman içerisine sığ gömülme sırasında değişen redoks koşulları yüzünden duraylı kalamaz ve çözünür. Bu çözünme sırasında, çözünen Mn^{+3} difüzyonla sediman yüzeyine ya da çözündüğü noktanın daha derinlerine doğru ilerleyebilir. Yüzeye doğru çıkan ve çözünerek

indirgenen Mn^{+2}, tekrardan yükseltgenerek ilk önce Mn^{+3} iyonunu ve sonra ise γ-MnOOH (manganit) katı fazlarını oluşturur (Reaksiyon 4.1);

$$Mn^{+2} + 0{,}5O_2 + H_2O \Leftrightarrow \gamma\text{-}MnOOH + 2H^+ \quad K= 10^{+16,28} \qquad (4.1)$$

Daha sonra su kolonunun 150-600 m. derinliklerinde manganitler, zamanla MnO_2'lere dönüşebilmektedir (Gramm-Osipov, 1997) (Reaksiyon 4.2);

$$2(\gamma\text{-}MnOOH) + 2H^+ \Leftrightarrow MnO_2 + 2H_2O + Mn^{+2} \quad K= 10^{+9,14} \qquad (4.2)$$

Oksik fazlar gömülme ve diyajenezle birlikte taban suları oksik kaldığı sürece duraylı kalır. Bu yüzden Mn-oksit mineralleri çoğu sedimanter yataklarda birincil fazları oluşturur. Daha sonra havzada gelişen anoksik koşullar neticesinde karbonat fazları oluşabilir (Okita, 1992). Bu yataklara Groote Eyland (Avustralya), Nikopol (Ukrayna) örnek gösterilebilir.

Mn-karbonat ise oksik veya anoksik sedimanlar içerisinde çökelebilmektedir (Calvert ve Pedersen, 1993; Okita, 1992). Manganez'in karbonat olarak çökelebilmesi için CO_2'e ihtiyacı olacaktır. Bu kaynak organik karbonun gömülmesi sırasında Mn-oksitleri indirgemesi ile sağlanabilir (Reaksiyon 4.3);

$$MnO_2 + C_{org} + 3CO_2 + 2H_2O \Leftrightarrow 2Mn^{+2} + 4HCO_3^- \text{ (Aller ve Rude, 1988)} \qquad (4.3)$$

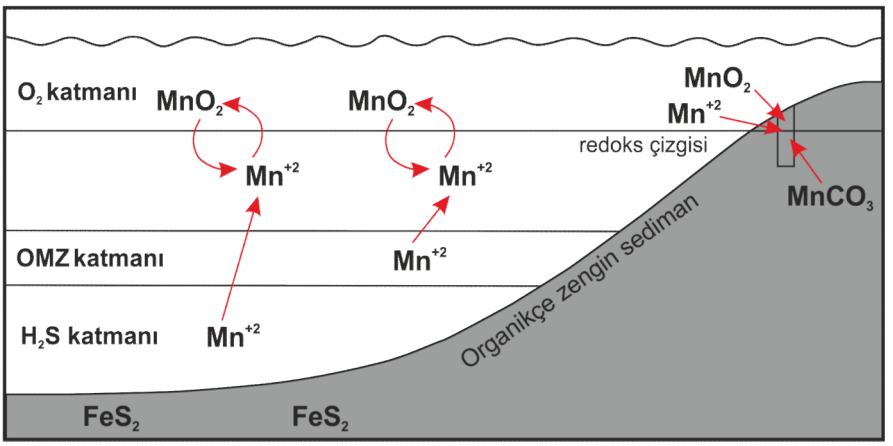
Sedimanın porozite sularında artan Mn^{+2} konsantrasyonuna HCO_3^- konsantrasyonundaki artış eşlik ettiğinde ise Mn-karbonat mineralleri çökelecektir. (Calvert ve Pedersen, 1993, 1996) (Reaksiyon 4.4 ve 4.5) (Şekil 4.3);

$$2Mn^{+2} + 4HCO_3^- \Leftrightarrow 2MnCO_3 + 2CO_2 + 2H_2O \qquad (4.4)$$

$$MnO_2 + C_{org} + CO_2 \Leftrightarrow 2MnCO_3 \text{ (4.3-4.4'nün toplam reaksiyonu)} \qquad (4.5)$$

Reaksiyonda 4.4'de ihtiyaç duyulan ilave HCO_3^- ise oksidasyon miktarına göre katmanlaşmış su sütununun redoks çizgisi civarında yoğun bir şekilde gelişen bakteriyojenetik dissimilatör sülfat indirgenmesi ile sağlanabilir;

$$2CH_2O + SO_4^{-2} \Leftrightarrow 2HCO_3^- + H_2S \text{ (Westrich ve Berner, 1984)} \qquad (4.6)$$



Şekil 4.3. Katmanlara ayrılmış su sütunundaki, manganın farklı katmanlardaki durumu (Maynard, 2010'dan modifiye edilmiştir). MnO_2; O_2 katmanında, $MnCO_3$; CO_2 katmanında, Mn^{+2}; oksik katman dışında bütün katmanlarda bulunmaktadır

Bu oluşum sürecinde, Mn^{+2} anoksik taban suyunun hâkim olduğu birçok ortamda birikmesine rağmen, sedimanlar içinde Mn-karbonat olarak çökeltilemez. Bunun en önemli nedeni, organik maddenin gömülebilme oranının derin deniz tabanı veya kıtasal şevlerde, sığ kesimlere oranla daha az olması ile açıklanmaktadır (Calvert ve Pedersen, 1993). Fakat anoksik taban suyunda alkalinite yani HCO_3^- aktivitelerini daha yukarı çekecek bir reaksiyon gelişirse, karbonat fazları bu ortamlarda da çökelebilir (Reaksiyon 4.6) (Force ve Cannon, 1988; Okita, 1992). Değişik jeolojik zaman aralıklarında oluşan $MnCO_3$'ün hâkim olduğu mangan yatakları, oksik ve anoksik ortamlarda da gelişebilmektedir. Molango sahasındaki karbonat fazları, anoksik koşullarda makinavitlerin (FeS) bakteriyel etkilerle Mn oksitleri indirgemesi sonucu oluşturulmuştur (Okita, 1992) (Reaksiyon 4.7).

$$FeS + 4{,}5MnO_2 + 7CO_2 + 4H_2O \Leftrightarrow 4{,}5Mn^{+2} + SO_4^{-2} + 7HCO_3^- + FeOOH$$
$$K = 10^{+2{,}56} \qquad (4.7)$$

Böylece, demirin, manganez'in indirgenmesi ile oksidize olması sırasında artan alkalinite karbonat fazlarının çökeltilmesi için ortamı hazırlayacaktır (reaksiyon 4).

Denizel ortamda transgresyon-regresyon hareketine bağlı olarak gelişen Mn-oksit mineralleri, anoksik koşullarda çökelmiş sedimanların üzerini örtmesi (Frakes ve Bolton 1984; Force ve Cannon 1988; Okita, 1992), sedimanter ortamlardaki Mn-zenginleşmelerinin anoksik koşullarda gerçekleştiğini işaret etmektedir.

4.2.2.2. Sedimanter manganez yataklarının gelişiminde hidrotermal kontrol

Manganez ve pek çok elementin önemli potansiyel kaynaklarından bir tanesi de deniz tabanı sedimanlarına veya deniz suyuna boşalan hidrotermal akışkanlardır. Hidrotermal olarak gelişen yatakların çökelim türü genelde düzenli süreksizlikleri dolduran damarlar ve/veya stratabound şeklinde olur. Bunun dışında, saçınım şeklinde düzensiz yapılar da oluşabilmektedir (Rona ve diğ., 1982). Bu tür yataklanmalarda manganez ve demirin, havzaların sığ ve/veya derin kesimlerine deniz altı fay sistemleriyle veya kırık zonları boyunca taşındıkları ifade edilmektedir (Glasby ve Notsu, 2003; Jach ve Dudek, 2005; Hein ve diğ, 2008). Bugüne kadar yapılan çalışmalar hidrotermal kaynaklı manganez yataklarının denizel ortamlarda ısı akısının yüksek olduğu plaka-içi deniz dağlarına, yayılma merkezlerine ve transform faylara yakın bölgelerde geliştiğini göstermektedir (Roy, 1992; 1997; 2006). Bu gibi kırık zonlarında gelişen manganezin zenginleşme modeli şu şekilde ifade edilir: Oksik ve alkalin deniz suyu, deniz tabanında gelişen faylanmalara bağlı kırık hatları boyunca ilerlerken yan kayalarla teması sonucu ısınır ve düşük sıcaklık kil minerallerini (smektit) oluşturur. Aynı zamanda asidik özellik kazanan akışkan yan kayaların bünyesinde bulunan metalleri çözer (Rona, 1984). Hidrotermal akışkan kazandığı kimyaya bağlı olarak bazı metalleri derin kısımlarda çökeltirken (ör. FeS_2, CuS gibi), Mn, As, Ba, Sr gibi metalleri iyonik fazlarda deniz tabanına doğru yükseltir (Crerar ve diğ, 1982). Bu zenginleşmiş çözelti ya çıkış kanallarının civarlarında çökeltilir ya da deniz suyu içerisinde derin dip akıntılarıyla uzaklaştırılır (Rona, 1978; 1984). Bu gibi plaka hareketlerinin yaygın olduğu zamanlarda, denizel ortamlara büyük çapta hidrotermal girdiden söz edilebilmektedir (Glasby, 1988; Varentsov, 2002). Örneğin; Arkean zamanındaki yüksek jeotermal gradyanlar, yoğun okyanusal kabuk gelişimleri gibi faktörler göz önüne alındığında, Prekambriyen yaşlı sedimanter yatakların manganez kaynaklarının büyük oranda hidrotermal olduğu düşünülmüştür (Glasby ve diğ., 1997). Aynı zamanda, Senozoyik okyanuslarındaki manganez'in de kaynağının % 90 oranında hidrotermal akışkanlarla ilişkili olduğu düşünülür (Glasby, 1988; Varentsov, 2002; Maynard, 2010). Bu oluşum dışında, hidrotermal etkinlik deniz tabanında soğuk sızıntılarla da gelişebilir ve bu etkinin tespit edilebilmesi güçtür (Tribovillard, 2006). Denizel ortamlar dışında, karasal ortamlarda da sıcak kaynak sularıyla ilişkili damar tipi Mn-zenginleşmeleri

gelişebilmesine rağmen (Ossa, 1970; Nicholson, 1990; 1992), bu tür zenginleşmeler çoğunlukla ekonomik önem kazanamaz (Roy, 1997).

Denizel ortamlara sağlanan mangan ve/veya demir iyonları, yukarıdaki modelde belirtildiği gibi hidrotermal çözeltilerden direk çökelebilmenin yanında (Glasby, 2006) kırıntılı sedimantasyonu ile birlikte de oluşabilmektedir (Roy, 1992). Bunların dışında, hidrotermal akışkanların, ekzojenik manganeze katkı sağlayabileceği düşüncesi de bulunmaktadır (Beukes, 1989; Beukes ve diğ, 1995). Yapılan mineralojik ve elementsel gözlemler bu fikrin doğruluğunu kanıtlamaktadır (Beukes ve diğ, 1995; Delian ve diğ, 1992; Roy, 1997). Örneğin; Güney Afrika'daki Paleoproterozoyik yaşlı Kalahari-Wessels manganez sahasının batısındaki stratabound olarak çökelmiş Mn-mineralleri geç hidrotermal alterasyon kanıtlarını göstermektedir (Beukes, 1989; Beukes ve diğ, 1995; Chetty ve Gutzmer, 2012). Çin'deki Mezoproterozoyik yaşlı Wafangzi yatağındaki Mn-oksit minerallerinin çökeldiği denizel ortamlara az da olsa hidrotermal bir katkının varlığından söz edilmektedir (Delian ve diğ, 1992). Stratobound ve stratoform olarak tabakalanma ile uyumlu gelişen yataklar dışında, hidrotermal damar tipi gelişen karasal ve denizel yataklarda ise, farklı tip mangan minerallerine göre sınıflama yapılabilmektedir (Roy, 1997). Buna göre, düşük sıcaklıkta gelişen damarlarda; piroluzit, hollandit, kriptomelan, psilomelan, todorokit gibi mineraller oluşurken, yüksek sıcaklıkta gelişen damarlarda; braunit, biksibit, hausmanit ve/veya Mn-karbonat, Mn-sülfür, rodonit, tephroit gibi Mn-silikat mineralleri oluşmaktadır (Roy, 1997). İki tür damarda da aksesuear minerali olarak barit, flüorit, kalsit ve kuvars bulunmaktadır.

Hidrotermal akışkanlar sayesinde denizel ortamlarda çökelmiş yataklara verilebilecek örneklerden biri, deniz altı fay sistemleriyle geliştiği düşünülen Polonya'daki Toarsiyen yaşlı Mn-oksit zenginleşmeleridir (Jach ve Dudek, 2005). Bir diğer örnek ise, Macaristan Úrkút yatağında gelişen Mn-oksit ve karbonat mineralleridir. Úrkút yatağında da manganez'in kaynağının deniz altı fay sistemleri olduğu söylenir (Polgari ve diğ, 2004). Úrkút yatağında gelişen karbonat cevherleşmeleri yavaş hidrotermal beslenim ile kaynaktan uzak kısımlarda yoğun bakteriyel etkilerle oluşurken (Polgári ve diğ., 2004; Polgári ve diğ., 2012), oksik fazlar hızlı ve yoğun Mn girdisiyle kimyasal olarak oluşmuştur.

5. PETROGRAFİ

5.1. Giriş

Çalışma sahasından alınmış toplam 87 numunenin hepsi Oligosen birimlerini temsil etmektedir. Petrografik incelemeler için, bu Oligosen birimleri, numunelerin kimyasal içeriklerine ve yapılan makro gözlemlere göre toplam 6 gruba ayrılmıştır. Bu gruplanan numuneler içerisinde bulunan kahverengi kiltaşları (Kk) kendi içinde Ca/Si içeriklerine göre Kmk ve Kk olarak iki alt gruba ayrılmıştır. İncelenen bu 6 grup aşağıdaki gibidir:

1) Piritli kiltaşları (P)
2) Kireçtaşları (K)
3) Mangan mineralizasyonu içeren birimler (Mn)
4) Kahverengi kiltaşı (Kk) ve Kahverengi marnlı kiltaşı (Kmk)
5) Yeşil Kiltaşları (Yk)
6) Mangan çimentolu çakıltaşları (Mç)

Bundan sonraki petrografik ve jeokimyasal diyagramlarda ve yorumlamalarda burada belirtilen kısaltmalar kullanılacaktır.

5.1.1. Piritli kiltaşları (P)

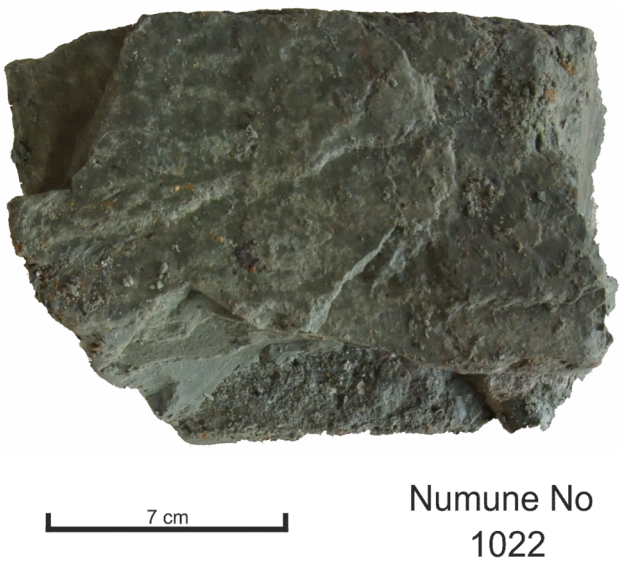
Ana mineralizasyon zonunun stratigrafik olarak hem en alt hem de üst seviyelerinde bulunan piritli kiltaşları (Şekil 2.5), iki seviyede de benzer makroskopik görünümlere sahiptir. Birimler yeşil renkli, laminalı tabakalanmalı ve ince tanelidir fakat piritlerin geliştiği seviyelerde tane boylarında artış görülür (Şekil 5.1, Şekil 5.2). Bazı numunelerde kil seviyeleri ile az miktarda karbonatlı seviyeler arasında ardalanma görülmektedir.

Piritli kiltaşı numunelerinde, piritli seviyeler tabakalanma ile uyumlu gelişmiş ve yoğun yüzeyler oluşturmuştur (Şekil 5.2). Aynı zamanda yeşil renkli olan piritli

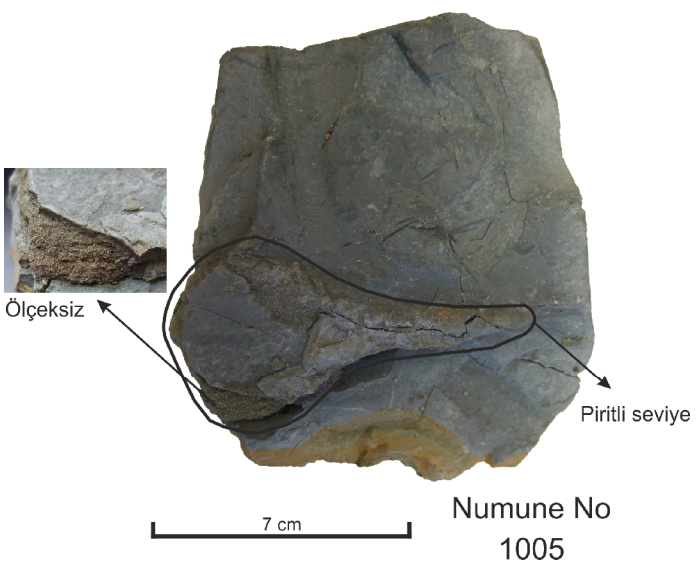
kiltaşları yer yer özellikle piritlerin olduğu yüzeylere yakın kısımlarda renk değiştirdiği ve kahverengimsi sarı renklere dönüştüğü görülmüştür (Şekil 5.2).

Bu birimlerden alınan bir örnek üzerinde gerçekleştirilen XRD çekimi sonucuna göre (Şekil 5.3), numunelerde yoğun miktarda pirit tespit edilmiştir. Bunun yanında karbonat minerali olarak kalsit, kil mineralleri olarak illit ve montmorillonit, sulu silikat minerali olarak sepiyolit, silikat minerali olarak kuvars bulunmaktadır.

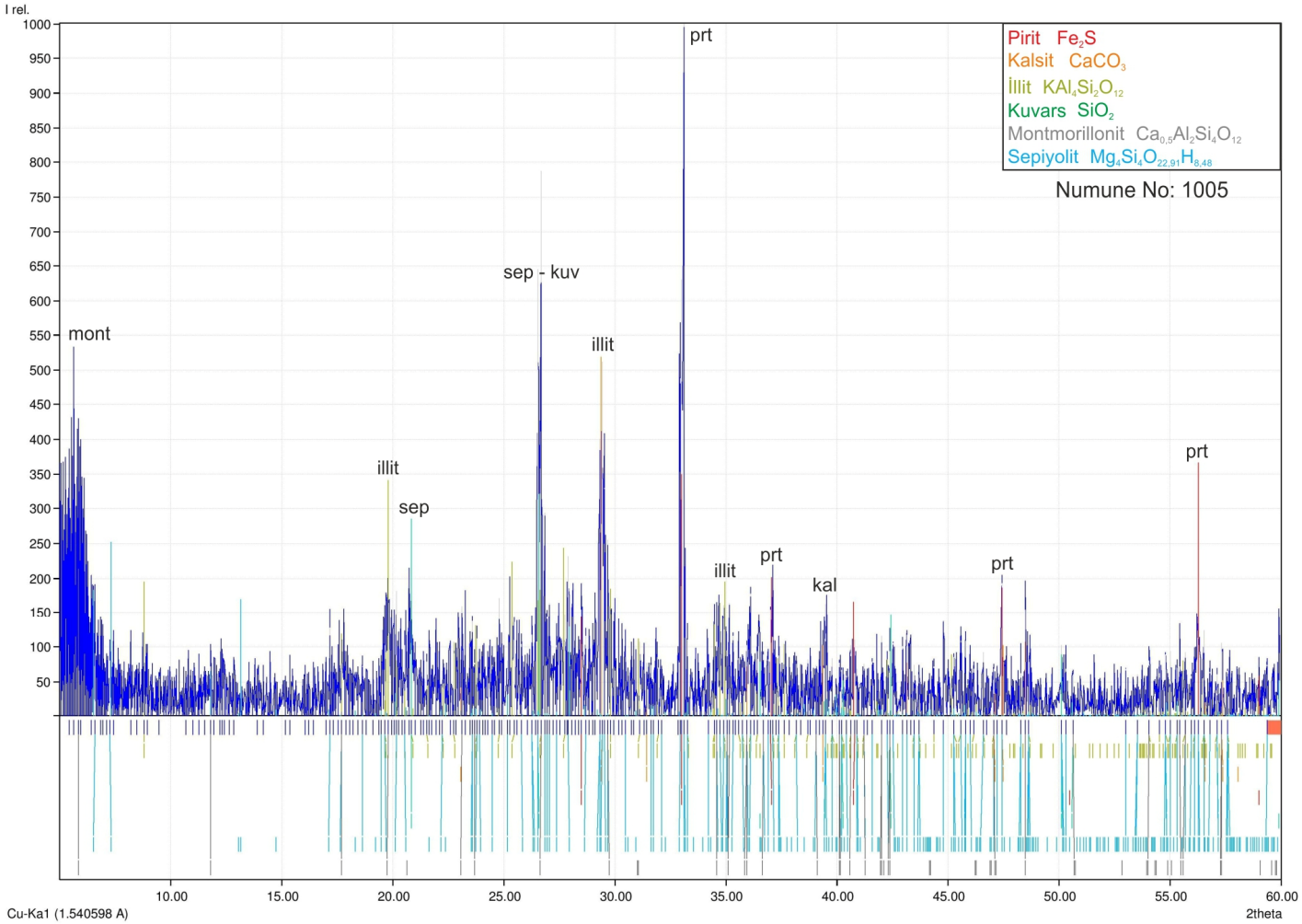
Bu kil minerallerinin dayanımları düşük olduğundan dolayı ince kesitleri yapılamamıştır. Bu yüzden mikroskobik özellikleri incelenememiştir.



Şekil 5.1. İstifin en altında bulunan piritli kiltaşının el örneğindeki makroskopik görüntüsü



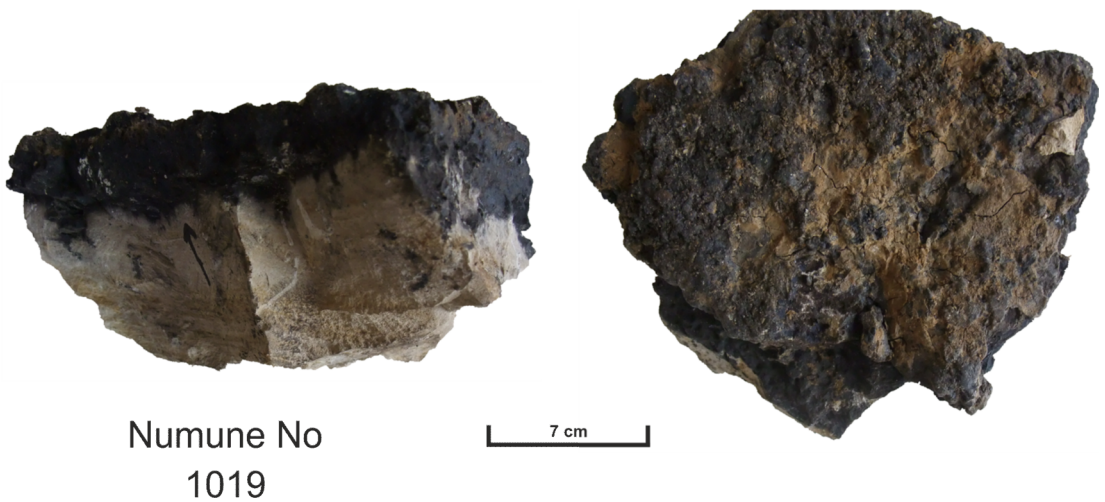
Şekil 5.2. Ana mineralizasyonun üst seviyelerinde bulunan piritli kiltaşının el örneğindeki makroskopik görüntüsü



Şekil 5.3. 1005 nolu numunenin XRD çekim sonucu
mont: montmorillonit, sep: sepiyolit, prt: pirit, kal: kalsit, kuv: kuvars

5.1.2. Kireçtaşları (K)

Bütün numunelerden, kireçtaşları/killi kireçtaşları (marn), ilk önce makro gözlemlere göre (kalsiyum içeriği yüksek olduğu tahmin edilenler) ayrılmıştır. Daha sonra % 10'luk HCl ile yoğun tepkime verenler kireçtaşları olarak ayrılmış ve en sonunda XRF verileriyle doğrulanmıştır. % 100 kalsit içeren bir kireçtaşında maksimum Ca içeriği % 40,04 olmalıdır. Numuneler içerisinden kireçtaşı olarak nitelenip ayrılan birimlerin % Ca içerikleri % 16,5 ile % 32,7 arasında değişmektedir. Genellikle renkleri kirli sarı olan kireçtaşları incelenen istifin alt seviyelerinde bulunur ve Mn-mineralizasyonunun tabanına doğru yaklaştıkça renkler, sarıdan beyaz tonlara geçiş gösterir. Bu kısımlarda bulunan kireçtaşları çimento malzemesiyle sıkı tutturulmuştur ve ufalanmamaktadır (Şekil 5.4).



Şekil 5.4. Ana mineralizasyon seviyesinin alt dokunağını oluşturan sarımtrak renkli beyaz kireçtaşları ve üzerinde gelişmiş masif mangan zenginleşmesi (Sol taraftaki şekil üzerinde gösterilen ok işareti istifin üstünü göstermektedir)

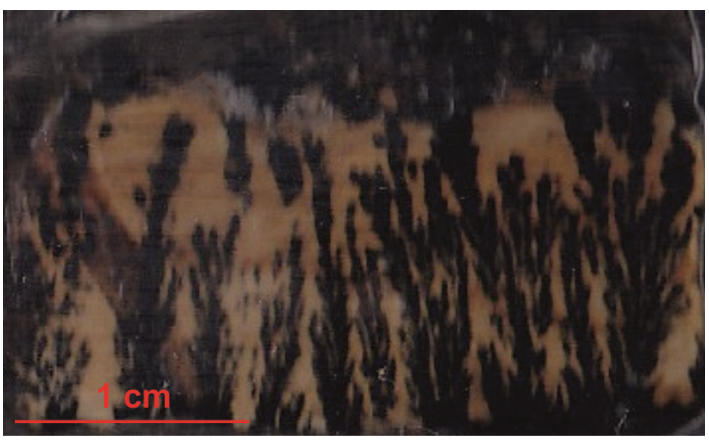
Kireçtaşı litolojisini barındıran istifin en alt kısmını temsil eden birimler ana mineralizasyonun da alt sınırını oluşturur. Mn-mineralizasyonunun geliştiği seviyelerin litolojisi de büyük çoğunlukla kireçtaşlarından oluşmaktadır (Şekil 2.5). Mineralizasyon içeren birimlerin alt sınırını oluşturan kireçtaşları/killi kireçtaşlarının çimentosu mikritik yapılıdır (Şekil 5.4).

Numunelerin kesimi sırasında makroskobik olarak bazı kireçtaşlarında dentritik Mn-oksit oluşumları gözlenmiştir (Şekil 5.5, Şekil 5.6). Genelde, dendritik Mn-oksitler kireçtaşlarında veya kiltaşlarında gelişmektedir. Dentritik gelişen Mn-oksit mineralleri genelde hollandit, koronodit veya kristomelanlardan oluşmaktadır (Potter ve Rossman, 1979). Kireçtaşı olarak nitelenen bu kaya numunesinden yapılan XRD sonuçlarına göre, numune çok büyük oranda kalsitten oluşmaktadır. Bunun yanında kirletici olarak kayada illit ve montmorillonit kil mineralleri bulunmaktadır. Kireçtaşları içinde gelişmiş dentritik yapılı Mn-oksit minerali ise yukarıda belirtilen 3 mineralden biri olan hollandit mineralidir (Şekil 5.4).

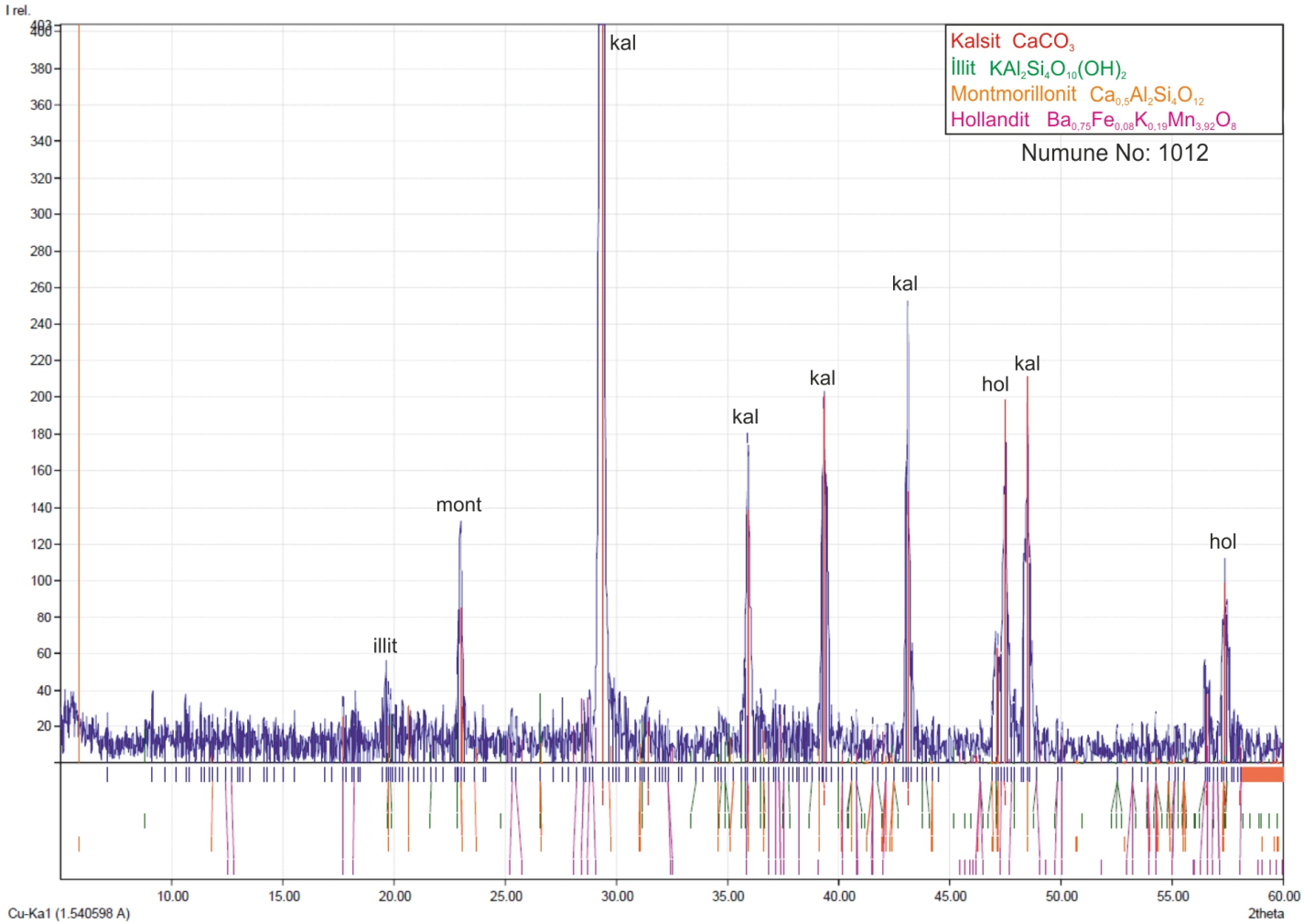
Kireçtaşı litolojisine sahip birimlerden toplamda 2 tane numunenin X ışını kırınımı (XRD) çekimleri yapılmıştır (Şekil 5.7, Şekil 5.8). Bu numuneler, Mn-mineralizasyonunun üst kısmında bulunur ve mineral içerikleri büyük çoğunlukla kalsitten oluşmaktadır. Kirletici olarak, numunelerde kuvars ve kil minerallerinden montmorillonit ve illit bulunur.



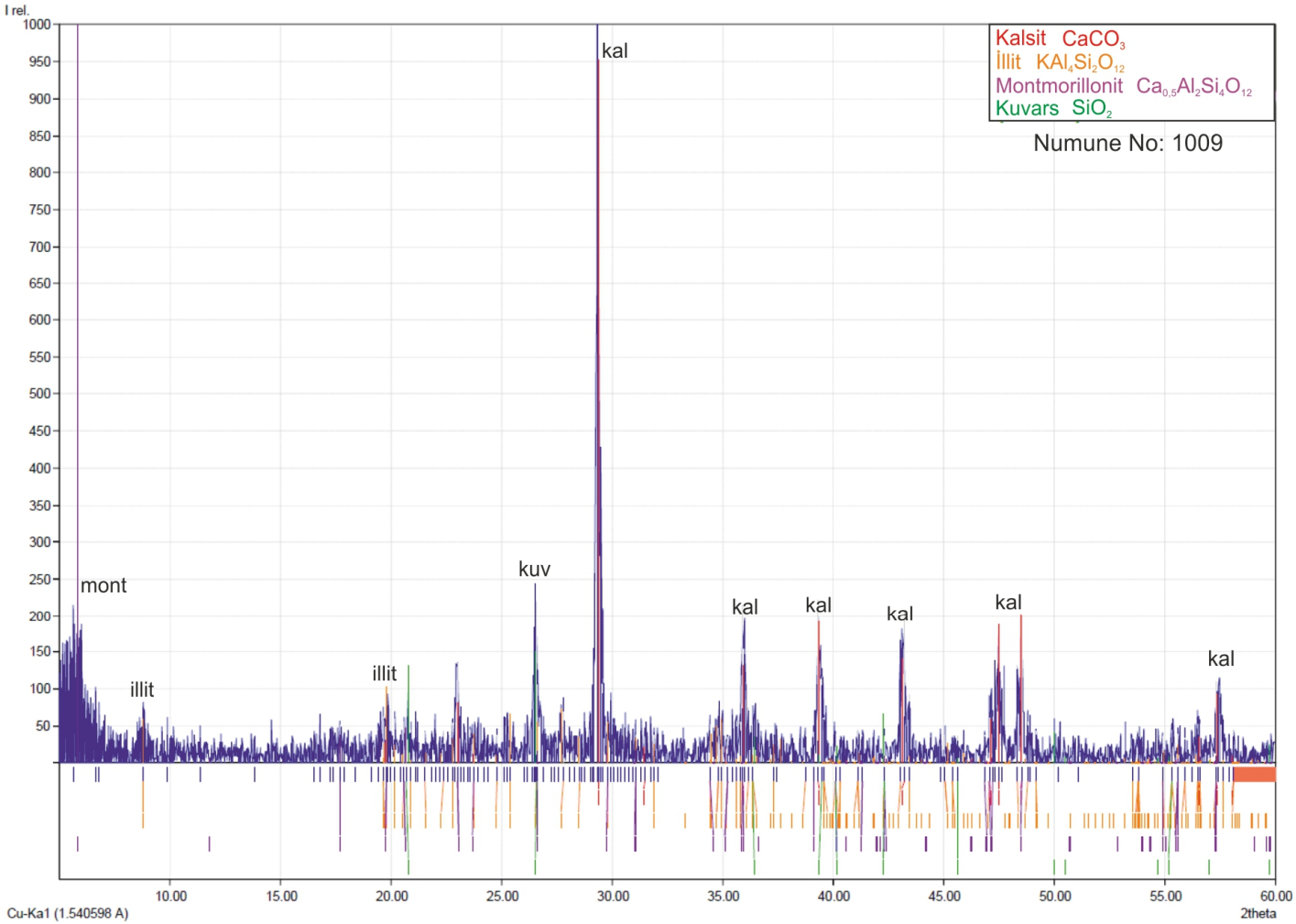
Şekil 5.5. Üst kısmı Mn'ce zenginleşmiş dendritik kireçtaşı numunesinin makroskopik görüntüsü



Şekil 5.6. Dendritik Mn'li kireçtaşı numunesinin yan kesiti (Numune No: 1012)



Şekil 5.7. 1012 nolu numunenin XRD çekim sonucu
mont: montmorillonit, kal: kalsit, hol: hollandit

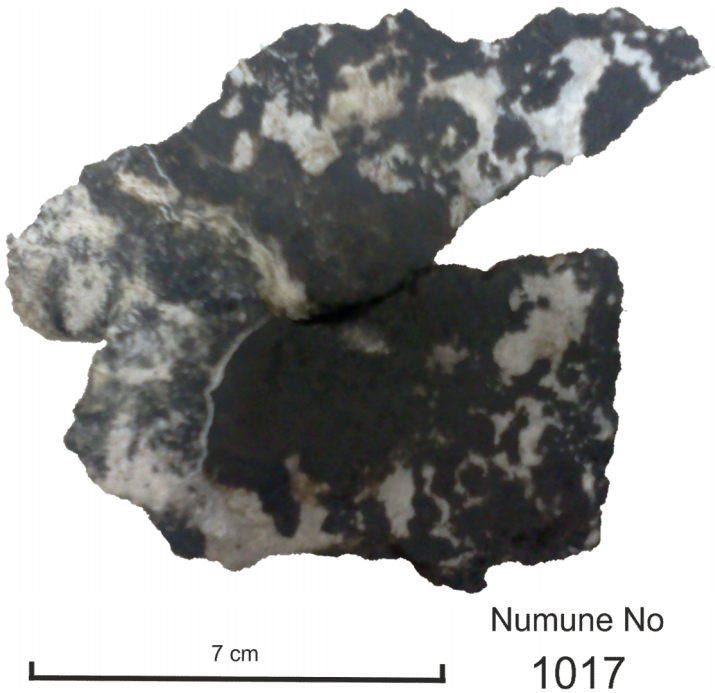


Şekil 5.8. 1009 nolu numunenin XRD çekim sonucu
mont: montmorillonit, kal: kalsit, kuv: kuvars

5.1.3. Mangan mineralizasyonu içeren birimler (Mn)

Manganez zenginleşmesi gösteren birimler sahanın jeolojisi kısmında da bahsedildiği gibi, toplam 6 farklı seviyede gelişmiştir. Bu 6 seviyede manganezce zenginleşme gösteren katmanlardan toplanmış numuneler, makro gözlemlere göre (cevher yapıları ve fiziksel özellikleri) 3 farklı tipe ayrılmıştır:

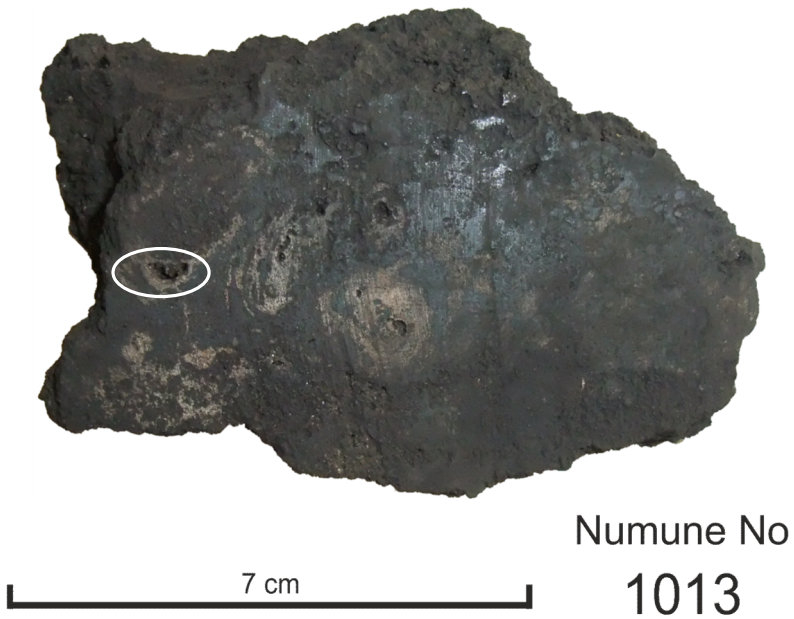
1) Birinci tip Mn numuneleri, ana mineralizasyon zonunda gelişmiştir ve bu numuneler çimento malzemesiyle sıkı tutturulmuştur, masif yapılıdır ve gözeneksiz veya az gözeneklidir. Muhtemelen çimento malzemesi silisiktir. Ana mineralizasyonda gelişmiş numunelerin bir kısmını içine alır (Şekil 5.4).
2) İkinci tip Mn numuneleri de ana mineralizasyon zonunda gelişmiştir ve kireçtaşlarıyla keskin dokanaklıdır (Şekil 5.9), özellikle ana cevherleşmenin olduğu 1 metrelik zonda konkresyonel (oolitik/pizolitik) yapılar yaygındır (Şekil 5.10, Şekil 5.11). Bazı numunelerde, oolitik yapıların kenar yüzeylerinde boşlukların olduğu görülür (Şekil 5.11).
3) Üçüncü tip Mn numuneleri ana mineralizasyonun üst seviyelerini temsil eder. Bu numuneler bol gözeneklidir ve yüzeylerinde Mn-karbonat mineral(ler)i gelişmiştir (Şekil 5.12). Fakat XRD çekimlerinde $MnCO_3$ (rodokrosit) mineraline rastlanmaması, numunelerde gözlemlenen pembe renkli yüzeylerin mineral türünün net olarak anlaşılamamasına sebep olmuştur. Özellikle, Mn-karbonatlı seviyelerin dayanımı çok düşüktür. Mn-oksitli kısımlar ise çimento malzemesi ile sıkı tutturulmuştur.



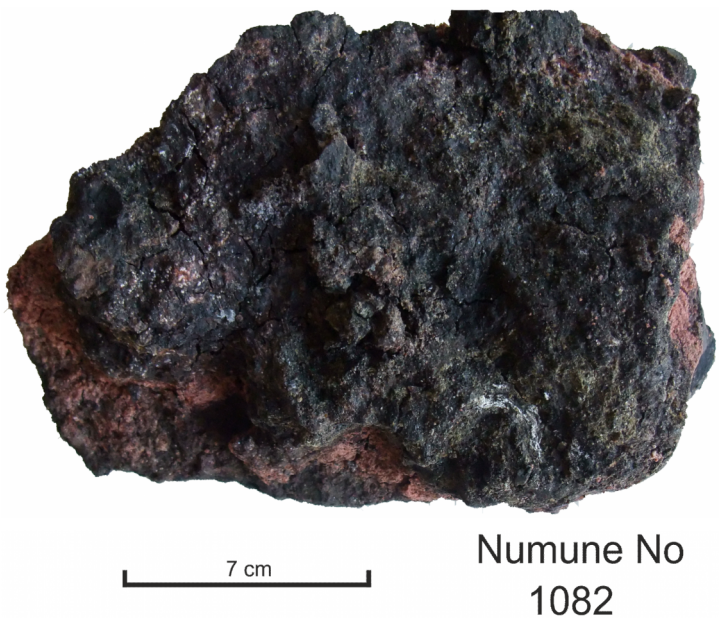
Şekil 5.9. Kalsitler ile birlikte gelişim gösteren Mn-oksit numunesinin makroskopik görüntüsü



Şekil 5.10. Konkresyonel (oolitik/pizolitik) cevher numunesinin makroskopik görünümü

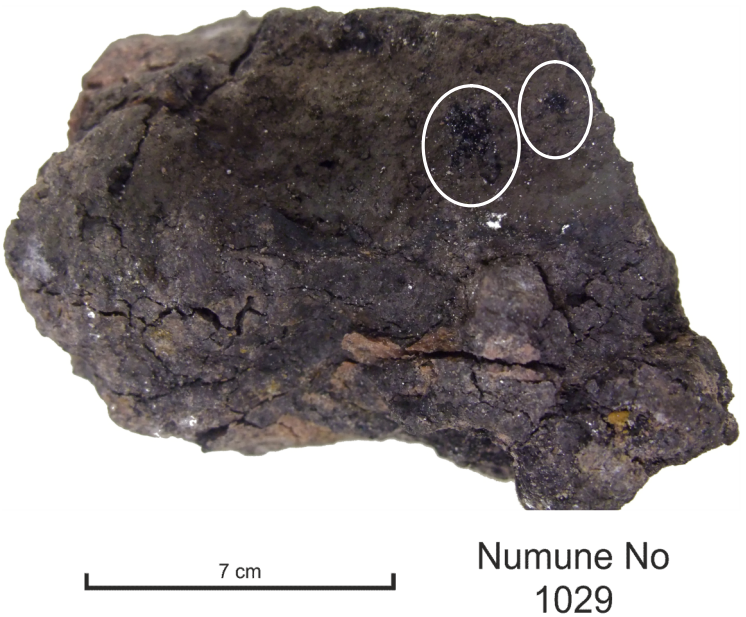


Şekil 5.11. Konkresyonel (oolitik/pizolitik) yapılar ve bu yapıların kenar boşluklarında görülen kalsit kristalleri



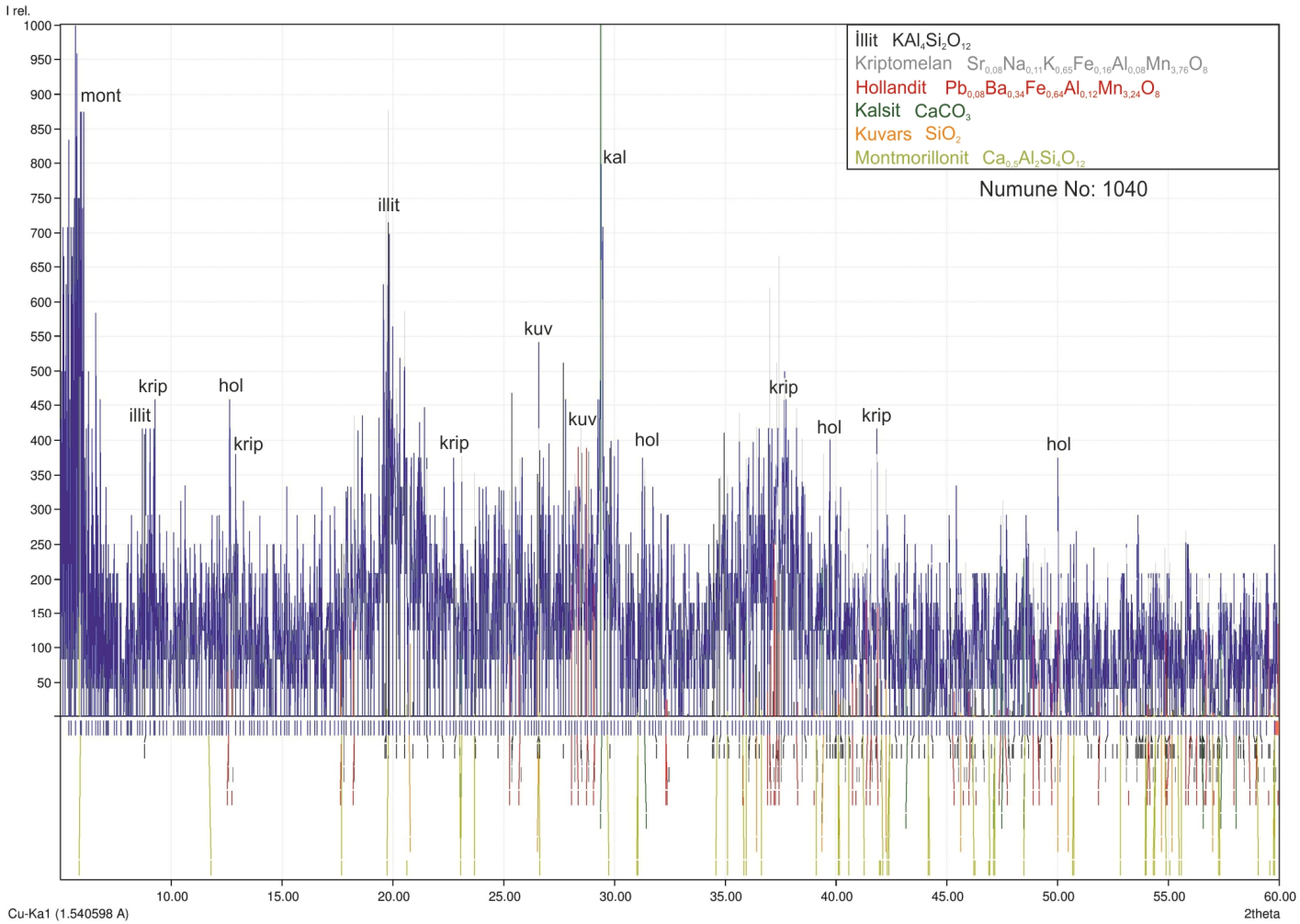
Şekil 5.12. Yüzeyinde Mn-karbonat minerali gelişmiş el örneğinin makroskopik görüntüsü

Manganez numunelerinin ince kesitleri olmadığı için, numunelerde gelişmiş mikro veya kriptokristalen bir kristalizasyonun olup olmadığı bilinmemektedir. Fakat makro gözlemlerde numunelerin bazılarında Mn-oksit kristalizasyonu gözlenmiştir (Şekil 5.13).

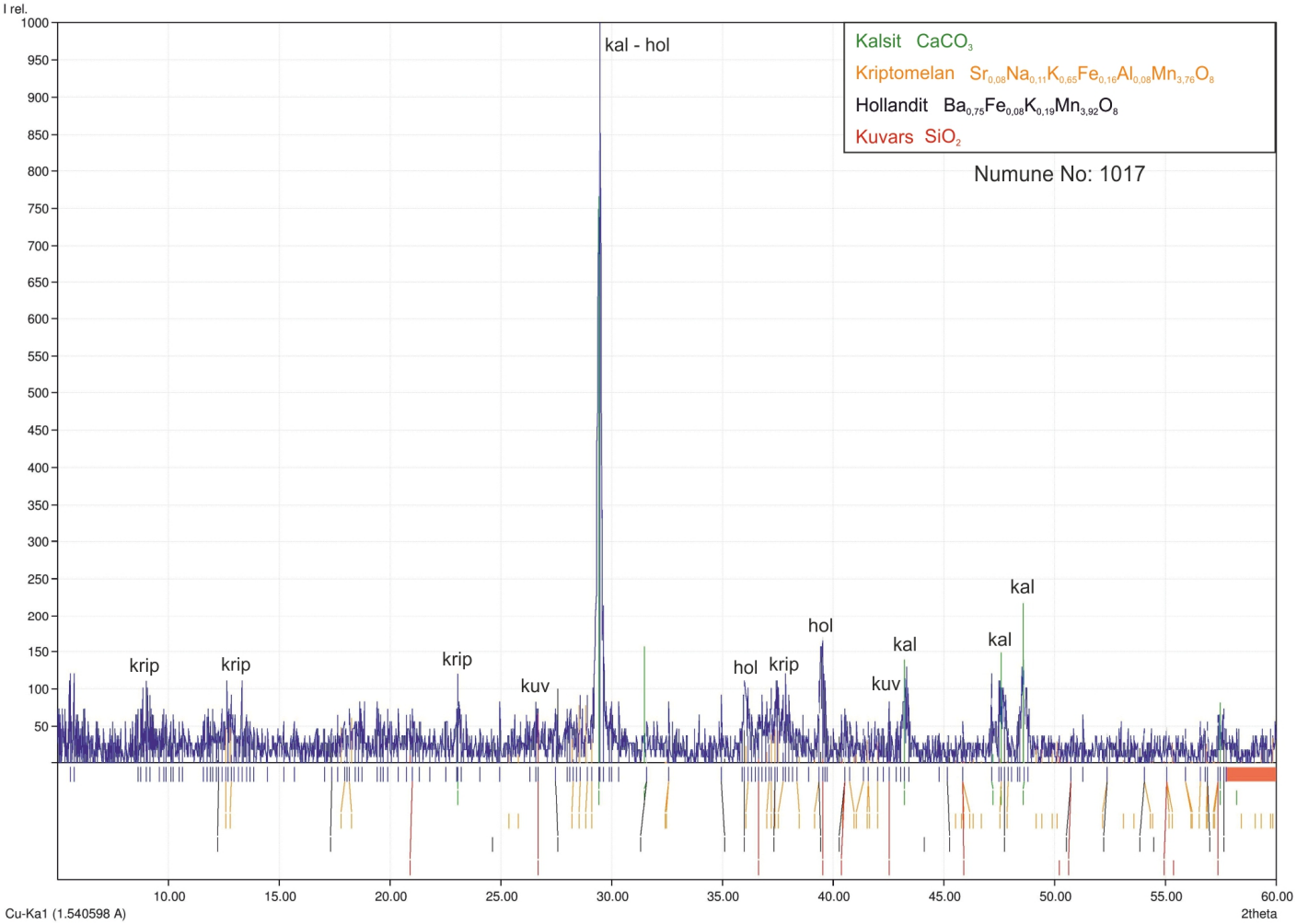


Şekil 5.13. Makro numunedeki psilomelan/kriptomelan fanaritik kristalleri (Beyaz daire içerisinde gösterilen kısımlar)

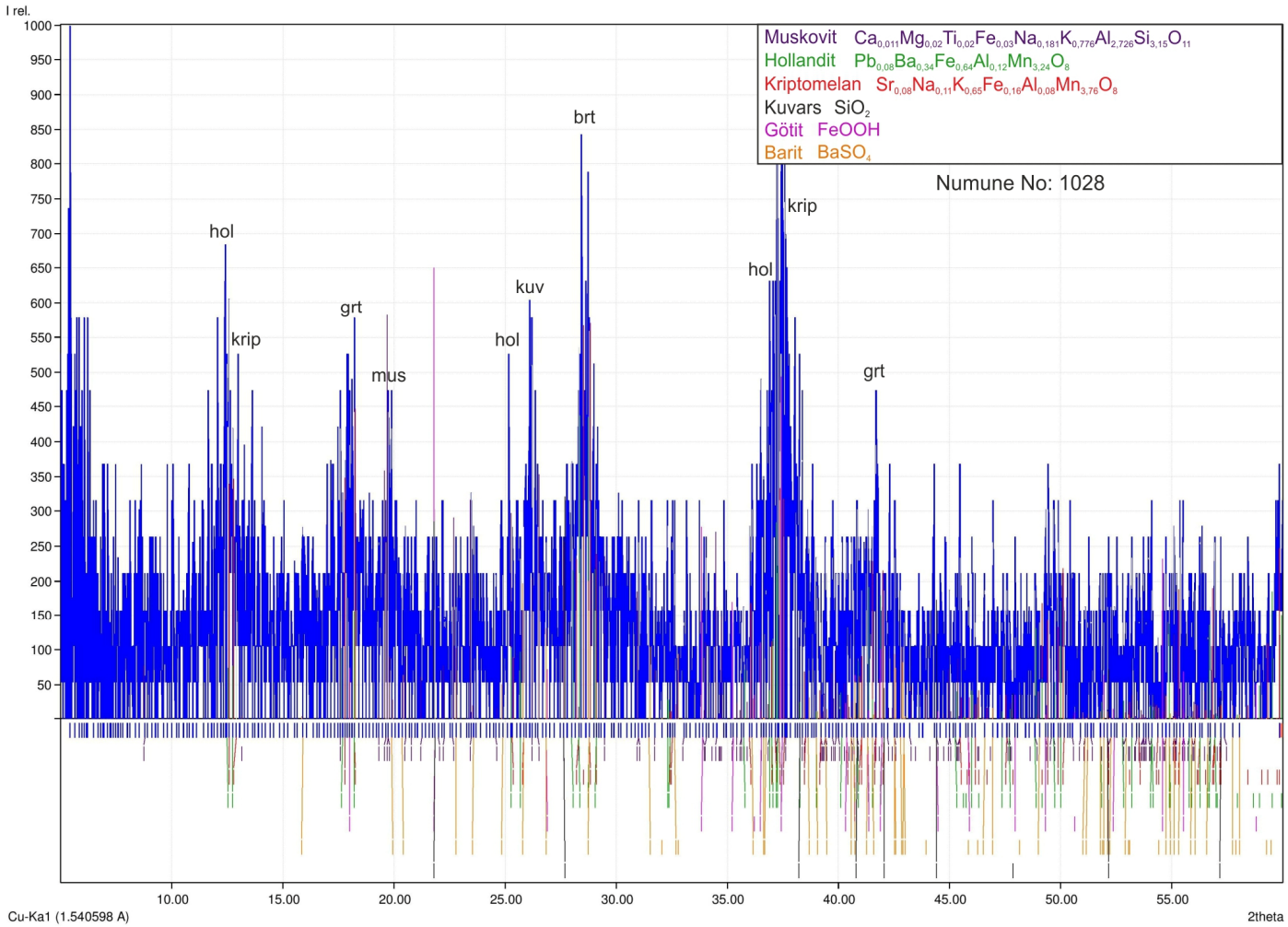
Binkılıç sahasından alınan ve 3 gruba ayrılmış numunelerden ana mineralizasyon zonuna ait 3 numunenin X ışını kırınımı (XRD) çekimleri sonucunda mineral toplulukları (parajenez) belirlenmiştir. Birinci tip Mn-mineralizasyonu için, 1040 nolu numune (Şekil 5.14), ikinci tip Mn-mineralizasyonu için 1017 nolu numune (Şekil 5.15) seçilmiştir. Bunlara ek olarak, yoğun Mn içerine sahip 1028 nolu numune de XRD çekimlerine dahil edilmiştir (Şekil 5.16). Bu numunelerde parajenezi kriptomelan (psilomelan), hollandit ve götit mineraller oluşturmaktadır. Gang minerallerini ise illit, montmorillonit, kuvars, kalsit, muskovit ve barit mineralleri oluşturur.



Şekil 5.14. 1040 nolu numunenin XRD çekim sonucu
mont: montmorillonit, kal: kalsit, kuv: kuvars, hol: hollandit, krip: kriptimelan



Şekil 5.15. 1017 nolu numunenin XRD çekim sonucu
kal: kalsit, kuv: kuvars, hol: hollandit, krip: kriptomelan

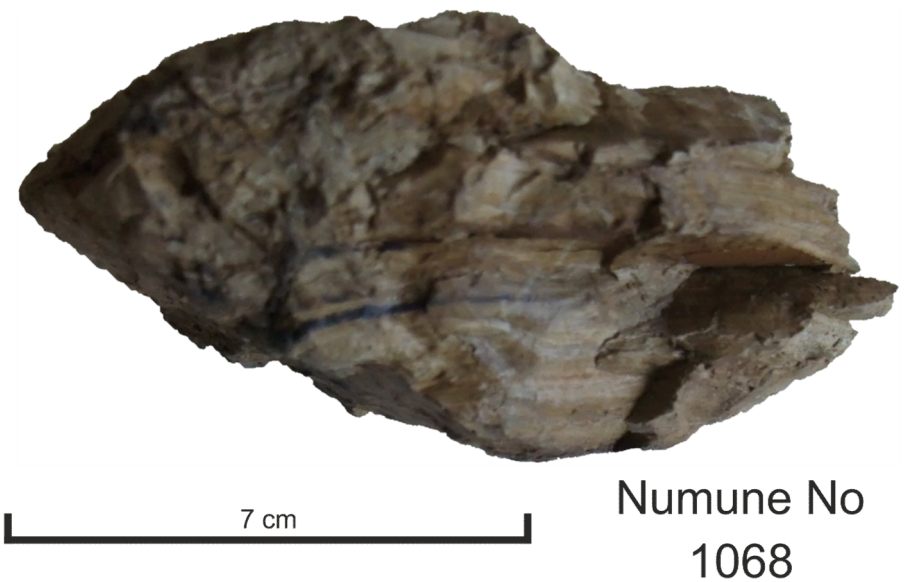


Şekil 5.16. 1028 nolu numunenin XRD çekim sonucu
kuv: kuvars, hol: hollandit, krip: kriptomelan, mus: muskovit, grt: götit, brt: barit

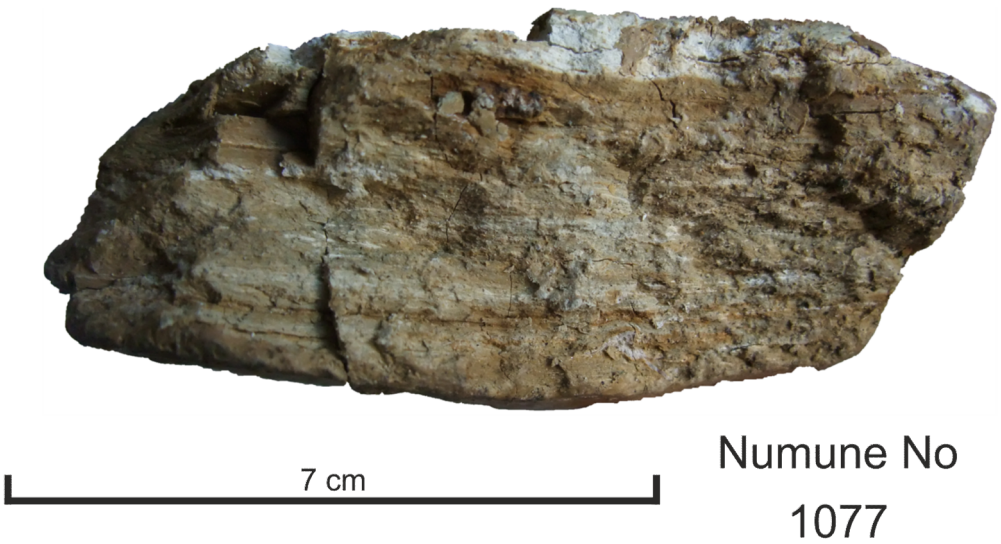
5.1.4. Kahverengi kiltaşı (Kk) – kahverengi marnlı kiltaşı (Kmk)

Kk ve Kmk grubuna dahil edilmiş olan bu kiltaşları laminalı tabakalanmalı, tabakalanmaya paralel mm ölçeğinde çok ince mangan seviyeleri içeren bir litolojiye sahiptir (Şekil 5.17). Bazı numunelerde (Kmk grubu) karbonat-kil ardalanması görebilmek mümkündür (Şekil 5.18) Birimin rengi büyük oranda kahverengi-koyu sarı olmasına rağmen numunenin renginin pek çok bölgede yeşile doğru kaydığı gözlenebilmektedir (Şekil 5.19). Bu yeşil renkler büyük ihtimalle birimin asıl oluşum rengini yansıtır.

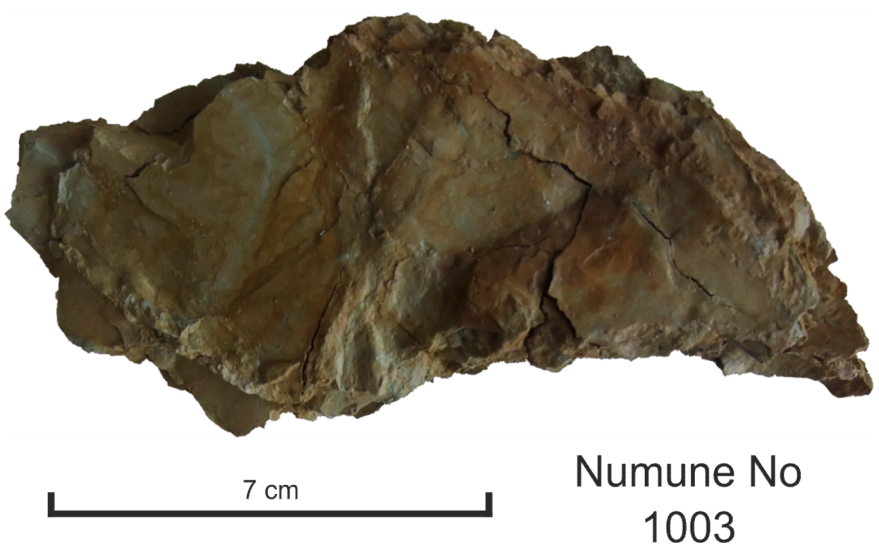
Kmk grubunun bir numunesinden XRD çekimi yapılmıştır. XRD sonucuna göre, numuneyi oluşturan mineral topluluğu illit, klorit, kalsit, kuvars ve sepiyolitten oluşmaktadır (Şekil 5.20). Bu grup numunelerden ince kesit yapılmadığından dolayı mikroskobik özellikleri incelenememiştir.



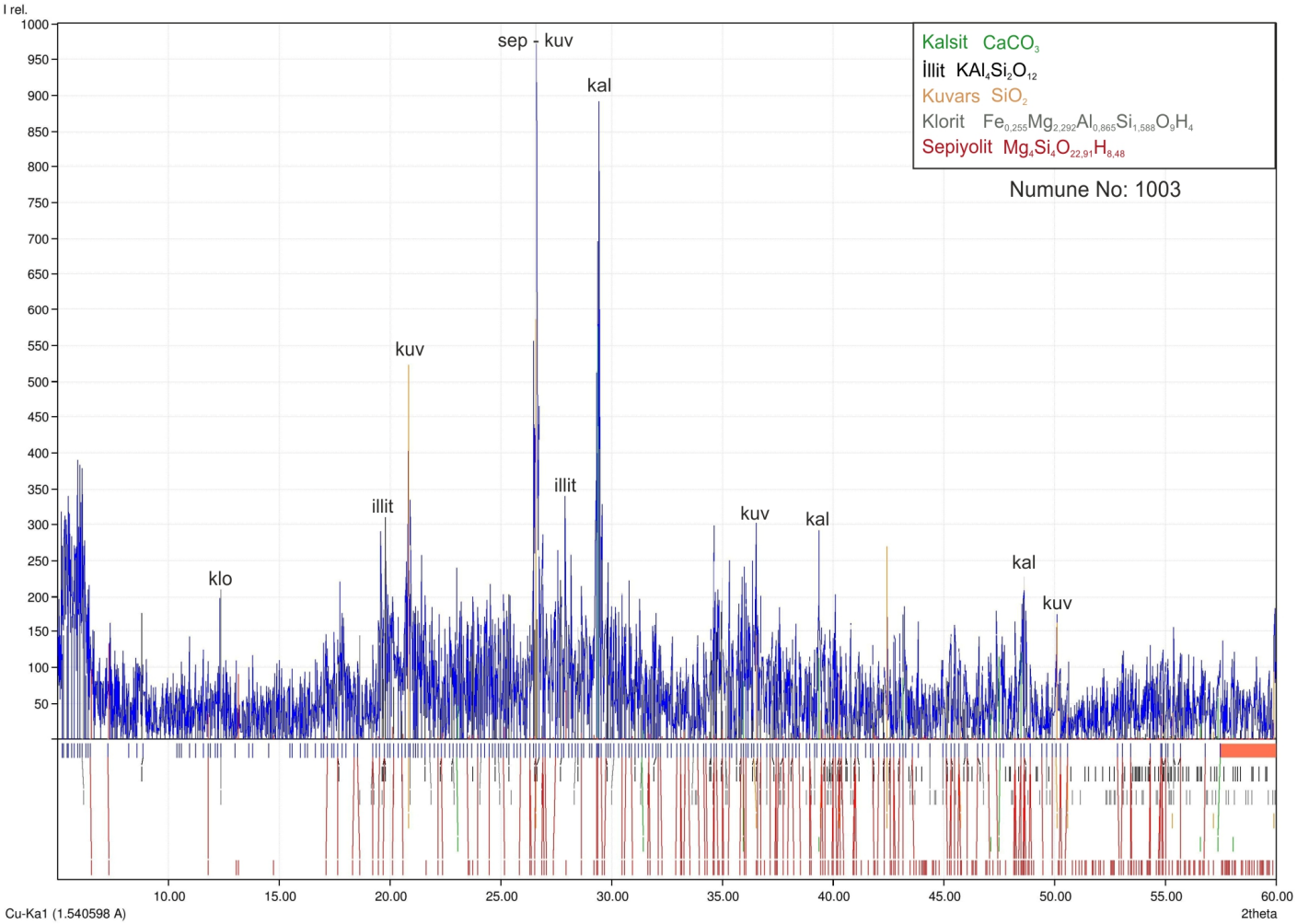
Şekil 5.17. Kahverengi marnlı kiltaşının el örneğindeki makroskopik görüntüsü



Şekil 5.18. Karbonat-kil ardalanması gösteren Kk-Kmk grubunun el örneğindeki makroskopik görüntüsü



Şekil 5.19. Rengi yeşilimsi sarı olan Kmk grubunun el örneğindeki makroskopik görüntüsü

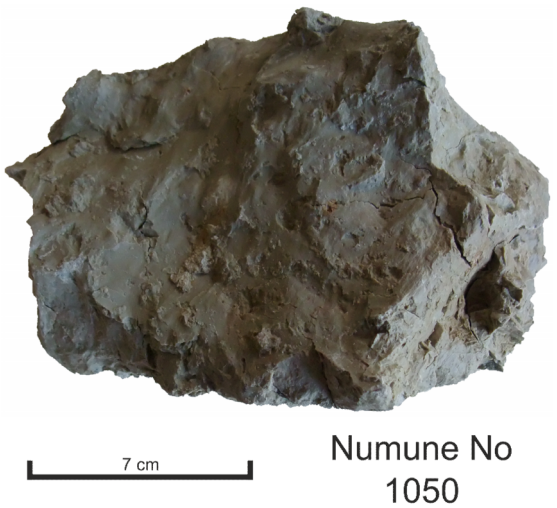


Şekil 5.20. 1003 nolu numunenin XRD çekim sonucu
sep: sepiyolit, kal: kalsit, kuv: kuvars, klo: klorit

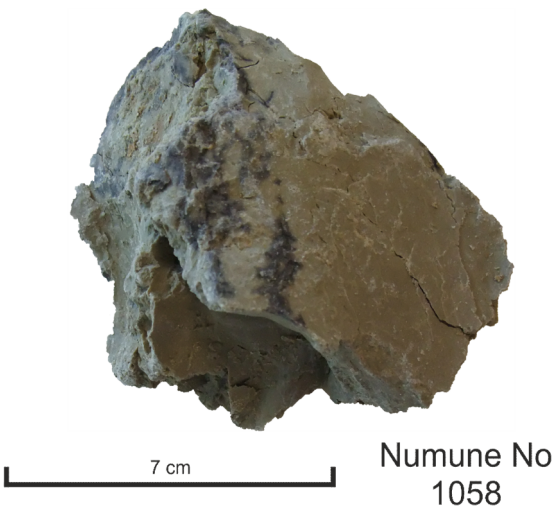
5.1.5. Yeşil kiltaşları (Yk)

Stratigrafik istifte Kk-Kmk grubunun üzerinde bulunan yeşil kiltaşlarının renkleri tek tip olup, açık yeşildir (Şekil 5.21). Makro gözlemlere göre pirit minerali içermez. Bu birimleri, diğer gruplardan ayıran en önemli özellik tabakasız oluşlarıdır (Şekil 5.21). Bazı lokasyonlarda mangan boyalı seviyeler bulunur (Şekil 5.22). Yeşil kiltaşları ince tanelidir fakat yer yer pembe renkli (kuvars çakılları) çakıl boyutunda tanelere rastlamak mümkündür. Birimlerin çimento malzemesi muhtemelen silisiktir.

Bu grupta bulunan numuneler için XRD çekimi ve ince kesit bulunmadığından dolayı mikroskobik özellikleri ile mineral birliktelikleri belirlenememiştir.



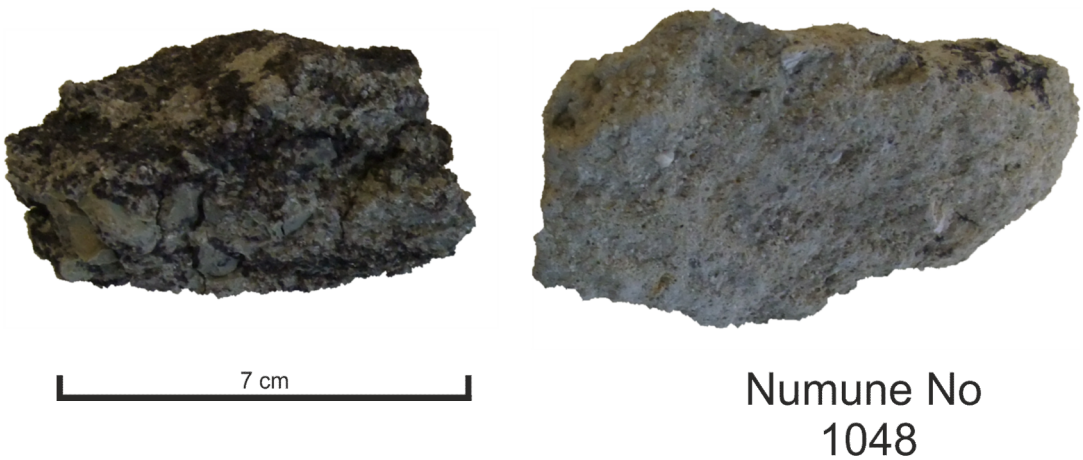
Şekil 5.21. Yeşil kiltaşlarının el örneğindeki makroskopik görüntüsü



Şekil 5.22. Yeşil kiltaşlarının mangan boyalı el örneğindeki makroskopik görüntüsü

5.1.6. Mangan çimentolu çakıltaşları (Mç)

Çalışma alanının stratigrafik birimleri içerisinde en üst litolojiyi oluşturan mangan çimentolu kumlu çakıltaşlarının genellikle dayanımı düşük ve tutturulmamıştır (Şekil 5.23). Birimdeki çakıllar kuvarslardan oluşmaktadır. Çimento malzemesi silisiktir fakat çimento malzemesiyle sıkı tutturulmadığından dolayı çabuk dağılmaktadır. Bu yüzden petrografi için ince kesit hazırlamaya imkan vermemiştir. Numunenin XRD sonuçları da olmadığından dolayı çimentoda bulunan Mn minerali tespit edilememiştir.



Şekil 5.23. Mangan çimentolu kumlu çakıltaşının makroskopik görünümü

6. JEOKİMYA

6.1. Giriş

Binkılıç çalışma sahasından alınan toplam 87 numunenin hepsinin majör, minör ve iz element içerikleri XRF yöntemiyle ve 51 numunenin ise C içerikleri Leco SC enstrümanıyla analiz edilmiştir. Numunelerin analize hazırlanmasında takip edilen metotlar ve hazırlanış şekilleri Malzeme ve Yöntem bölümünde ayrıntılarıyla aktarılmıştır. Birden fazla litolojik-mineralojik seviye içeren numunelerde analizler sadece homojen kısımlarda yapılmıştır (örneğin, 1019 ve 1030 numaralı numuneler). Binkılıç çalışma sahasından derlenen ve çeşitli analizlere tabi tutulmak için toplanan numunelerin tamamının coğrafi koordinatları Tablo 6.1'de UTM (Evrensel Merkator Projeksiyon Sistemi) cinsinden, major ve minör element içerikleri ise Tablo 6.2'de ayrıntılı bir şekilde verilmiştir. Toplanan numuneler toplamda 5 seriye ayrılır. Aynı zamanda seri dışı 4 tane numune bulunmaktadır. Bu 5 seriden A, B, C ve D serisinin numuneleri ana mineralizasyon zonunun farklı bölgelerinden toplanmıştır. E serisi ise ana mineralizasyonun üzerinde ince Mn-bantlarını da içine alır ve istifin üst seviyelerini temsil eder. Bütün numune grupları içerisinde 20 metrelik istifin tabandan tavana doğru tamamını sadece A ve E serilerinin toplamları temsil etmektedir.

Tablo 6.1. Binkılıç çalışma sahasından sistematik olarak toplanan numunelerin coğrafik koordinatları

Zon	Datum	UTM Koordinat		Açıklamalar
		Doğu	Kuzey	
35	ED50	595808	4582365	A ve B serilerinde bulunan cevherli zonun alt kısmı (1019-1022)
35	ED50	595846	4582394	A serisinin 1001-1005 arasındaki numuneleri
35	ED50	595944	4582394	A serisinin 1006-1018 arasındaki numuneleri
35	ED50	595810	4582358	B serisi numuneleri (1023-1033)
35	ED50	595842	4582361	C serisi numuneleri (1034-1038)
35	ED50	595847	4582375	D serisi numuneleri (1039-1047)
35	ED50	595895	4582380	1081 numaralı numune
35	ED50	595864	4582386	1082 ve 1083 numaralı numuneler
35	ED50	595811	4582362	1084 numaralı numune
35	ED50	595733	4582343	İstifin en üst numuneleri (1048 ve 1049)
35	ED50	595722	4582351	1050 numaralı numune
35	ED50	595717	4582362	1051 numaralı numune
35	ED50	595719	4582361	1052 numaralı numune
35	ED50	595718	4582361	1053 numaralı numune
35	ED50	595719	4582362	1054 numaralı numune
35	ED50	595743	4582344	1055 ve 1056 numaralı numuneler
35	ED50	595741	4582347	1057 numaralı numune
35	ED50	595754	4582351	1058 numaralı numune
35	ED50	595745	4582358	1059 numaralı numune
35	ED50	595747	4582361	1060 numaralı numune
35	ED50	595740	4582362	1061 numaralı numune
35	ED50	595742	4582369	1062 numaralı numune
35	ED50	595742	4582364	1063 numaralı numune
35	ED50	595742	4582367	1064 ve 1065 numaralı numuneler
35	ED50	595740	4582370	1066 numaralı numune
35	ED50	595741	4582367	1067 numaralı numune
35	ED50	595753	4582374	1068 numaralı numune
35	ED50	595754	4582375	1069 numaralı numune
35	ED50	595765	4582384	1070 numaralı numune
35	ED50	595764	4582386	1071 numaralı numune
35	ED50	595764	4582385	1072 numaralı numune
35	ED50	595767	4582386	1073 numaralı numune
35	ED50	595766	4582385	1074 numaralı numune
35	ED50	595764	4582387	1075 numaralı numune
35	ED50	595769	4582387	1076 numaralı numune
35	ED50	595765	4582387	1077 numaralı numune
35	ED50	595767	4582388	1078 numaralı numune
35	ED50	595774	4582385	1079 numaralı numune
35	ED50	595774	4582379	1080 numaralı numune

Tablo 6.2. Binkılıç sahasından alınan bütün numunelerin major, minör ve iz element içerikleri

	Birim	A Serisi																			
No		1001	1002	1003	1004	1005	1006	1007	1008	1009	1010	1011	1012	1012M	1013	1014	1015	1016	1017	1018	1019M
Lit.		Kk	Mn	Kmk	P	P	P	P	P	K	Mn	K	K	Mn	Mn	Kk	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn
Al	%	9,0	1,7	7,3	7,6	7,9	9,0	6,9	5,1	4,9	1,7	2,5	1,9	2,5	0,9	8,4	1,3	0,6	1,5	1,0	1,7
Ca	%	1,1	10,5	5,0	3,0	6,6	1,9	11,2	17,5	19,9	17,5	24,4	28,4	17,9	15,8	1,2	20,5	20,1	15,1	13,0	1,3
K	%	2,2	0,9	1,8	2,1	2,6	0,5	1,9	1,4	1,4	0,8	0,8	0,5	0,9	1,0	2,0	0,6	0,5	1,2	0,7	1,4
Si	%	26,5	6,7	22,6	27,2	30,4	24,5	23,1	17,3	16,5	6,0	8,5	5,7	8,6	4,8	26,6	5,9	1,8	6,1	4,3	6,2
Fe	%	5,2	5,5	5,4	6,5	9,9	3,3	3,2	2,8	2,9	1,9	1,9	1,7	2,6	2,5	6,1	1,9	1,7	2,2	1,3	1,5
Mn	%	0,5	26,1	0,1	0,07	0,3	0,05	0,2	0,6	0,5	23,0	1,5	5,8	17,8	27,4	0,1	20,2	29,1	28,8	37,0	49,9
Ti	%	0,5	0,06	0,4	0,4	0,6	0,2	0,4	0,3	0,3	0,05	0,1	0,1	0,2	0,03	0,4	0,05	0,01	0,1	0,03	0,1
P	%	0,03	0,05	0,03	0,04	0,05	0,02	0,04	0,08	0,08	0,07	0,04	0,03	0,1	0,22	0,07	0,17	0,2	0,23	0,33	0,09
Ba	%	0,1	3,8	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL		1,8	BDL	0,3	1,2	1,3	BDL	0,4	0,2	0,5	0,6	1,3
C_{top}	%	0,0	3,0	1,3	0,5	1,2	0,3	2,7	0,0	5,8	4,9	8,0	8,3	4,4	4,1	0,1	5,3	4,9	3,4	2,7	0,1
S	%	-	-	-	2,6	4,4	0,3	0,4	0,7	-	-	-	-	-	-	-	-	0,11	-	-	0,12
As	ppm	40	108	32	31	37	20	33	22	32	74	47	36	62	124	206	124	156	112	85	48
Co	ppm	BDL	410	BDL	771	1794	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
Cr	ppm	296	109	264	243	342	119	200	164	175	82	97	106	130	BDL	270	31	BDL	47	BDL	BDL
Cu	ppm	69	146	41	102	141	45	93	64	35	74	30	44	64	85	79	47	54	60	36	58
Mo	ppm	12	170	14	11	22	0	20	3	1	47	0	9	40	60	4	52	79	53	59	68
Nb	ppm	15	10	14	20	22	8	20	12	14	11	8	8	14	9	19	9	9	11	10	14
Ni	ppm	276	540	203	300	379	317	176	148	105	421	69	154	325	346	214	276	347	316	311	373
Pb	ppm	101	29	BDL	47	34	20	41	22	BDL	27	BDL	BDL	BDL	20	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
Rb	ppm	0	39	134	147	154	77	135	93	94	31	43	35	54	21	161	30	14	34	27	47
Sr	ppm	289	3256	187	286	256	284	288	242	239	5661	266	1150	2788	4558	263	4398	6434	9059	7033	6809
V	ppm	197	BDL	168	201	249	BDL	173	129	113	124	BDL	BDL	180	BDL	220	149	BDL	114	120	BDL
Zn	ppm	118	87	107	108	142	56	85	63	68	65	41	46	66	49	97	41	33	53	42	67
Zr	ppm	126	60	111	166	117	98	128	93	86	72	51	50	62	42	149	43	43	74	63	68
Fe/Mn		10,7	0,2	50,6	90,9	39,9	62,8	13,0	5,1	5,8	0,08	1,3	0,3	0,14	0,1	48,5	0,1	0,06	0,08	0,04	0,03

Kısaltmalar:
Lit: Litoloji, (M): numunenin manganlı kısmı, (K): numunenin killi kısmı, (Y): Yeşil renkli kısım, (S): Sarı renkli kısım, (MnC): Mn-karbonat numunesi
Litoloji Kısmındaki Kısaltmalar:
K: kireçtaşı, P: pirit, Kk: kahverengi kiltaşı, Kmk: kahverengi marnlı kiltaşı, Mn: Mangan mineralizasyonlu birimler
Açıklamalar:
"-": Ölçümü yapılmamış veya yapılamamış element, BDL: Tespit sınırı altında
Bütün serilerdeki ilk numuneler stratigrafinin en üst, son numuneler ise stratigrafinin en altını temsil eder

Tablo 6.2. Binkılıç sahasından alınan bütün numunelerin major, minör ve iz element içerikleri (Devam)

	Birim	A Serisi				B Serisi												C Serisi		
No		1019K	1020	1021	1022	1023	1024	1025	1026	1027	1028	1029	1030M	1030K	1031	1032	1033	1034	1035M	1035K
Lit.		K	K	K	P	Mn	Kk	P	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn
Al	%	1,9	3,3	2,9	7,9	1,7	5,2	4,7	1,0	1,2	1,7	1,5	3,0	2,8	4,4	3,8	6,9	8,6	1,5	8,3
Ca	%	32,7	26,4	25,4	4,5	1,2	5,2	1,2	1,3	1,3	1,8	1,3	1,6	2,2	2,7	3,7	2,8	1,7	0,9	2,3
K	%	0,5	0,9	0,9	1,9	1,6	1,9	2,1	1,9	1,7	2,3	2,3	1,2	0,1	0,1	0,2	0,9	0,6	1,0	0,9
Si	%	6,7	12,5	10,8	27,5	8,0	20,1	24,6	3,7	5,3	6,9	6,7	12,9	15,6	19,0	16,3	25,2	22,8	5,8	26,4
Fe	%	1,5	1,9	2,8	3,7	2,8	7,6	4,5	1,3	4,6	1,7	2,3	9,9	13,1	6,0	4,0	4,6	2,7	1,8	4,1
Mn	%	0,7	0,4	0,4	0,1	42,0	14,0	0,04	51,9	46,2	45,9	46,4	31,7	7,4	11,5	22,9	5,5	2,9	52,2	1,77
Ti	%	0,1	0,2	0,1	0,4	0,1	0,3	0,5	0,04	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,4	0,3	0,1	0,4
P	%	0,08	0,18	0,1	0,27	0,07	0,22	0,05	0,19	0,11	0,53	0,31	0,27	0,09	0,1	0,13	0,1	0,07	0,07	0,09
Ba	%				BDL	3,5	1,4	BDL	3,3	2,9	3,6	4,4	2,8		BDL			0,1	1,9	0,2
C_{top}	%	9,1	7,4	7,2	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S	%	-	-	0,08	0,4	-	-	0,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
As	ppm	34	25	31	28	107	215	107	92	281	57	85	192	192	42	24	24	25	63	47
Co	ppm	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	1453	242	239	BDL	BDL	383	2775	BDL	393	285	BDL	BDL	456	BDL
Cr	ppm	83	107	126	320	BDL	266	247	BDL	BDL	BDL	BDL	147	163	106	92	298	88	BDL	146
Cu	ppm	33	42	63	92	110	92	95	51	83	69	74	99	69	74	50	38	31	115	40
Mo	ppm	0	1	8	0	120	48	7	57	45	61	57	57	12	0	0	0	0	125	4
Nb	ppm	11	15	10	17	11	18	24	11	8	15	10	12	11	10	10	15	8	11	16
Ni	ppm	39	53	97	197	700	395	293	535	707	391	363	577	1006	799	614	173	109	774	205
Pb	ppm	BDL	BDL	BDL	19	41	39	20	18	BDL	BDL	23	93	46	BDL	BDL	19	23	29	46
Rb	ppm	31	59	61	158	43	124	205	19	25	34	35	34	39	44	37	70	130	24	206
Sr	ppm	258	265	484	276	8821	4367	276	12330	10255	10759	15235	7667	365	284	210	220	1312	7695	1077
V	ppm	BDL	111	115	227	BDL	197	251	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	408	305	291	186	BDL	BDL	221
Zn	ppm	34	36	51	66	93	98	75	59	84	65	67	105	148	115	80	68	55	98	76
Zr	ppm	58	73	84	145	70	118	190	84	73	64	95	107	94	102	131	147	109	61	179
Fe/Mn		2,3	4,4	7,7	42,9	0,07	0,5	110	0,03	0,1	0,04	0,05	0,3	1,8	0,5	0,2	0,8	0,96	0,03	2,3

Kısaltmalar:
Lit: Litoloji, (M): numunenin manganlı kısmı, (K): numunenin killi kısmı, (Y): Yeşil renkli kısım, (S): Sarı renkli kısım, (MnC): Mn-karbonat numunesi
Litoloji Kısmındaki Kısaltmalar:
K: kireçtaşı, P: pirit, Kk: kahverengi kiltaşı, Mn: Mangan mineralizasyonlu birimler
Açıklamalar:
"-": Ölçümü yapılmamış veya yapılamamış element, BDL: Tespit sınırı altında
Bütün serilerdeki ilk numuneler stratigrafinin en üst, son numuneler ise stratigrafinin en altını temsil eder

Tablo 6.2. Binkılıç sahasından alınan bütün numunelerin major, minör ve iz element içerikleri (Devam)

	Birim	C Serisi				D Serisi									E Serisi					
No		1036	1037	1038S	1038Y	1039	1040	1041	1042	1043	1044	1045	1046	1047	1048	1049	1050	1051	1052	1053
Lit.		K	Mn	K	P	K	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn	Mç	Yk	Yk	Yk	Yk	Yk
Al	%	3,7	1,9	4,6	4,8	2,3	4,3	0,9	2,3	1,0	1,2	0,6	0,9	3,1	6,5	8,2	7,7	7,8	7,2	8,2
Ca	%	18,4	7,8	16,3	20,1	27,1	4,9	18,5	5,5	21,1	12,7	19,6	15,5	2,1	0,8	5,3	1,2	1,2	1,3	1,2
K	%	0,9	1,3	1,4	1,4	0,5	0,9	0,5	0,8	0,6	0,9	0,5	0,5	1,4	2,5	2,5	1,0	1,0	0,7	0,7
Si	%	11,6	13,4	18,0	16,5	9,3	17,8	3,3	10,8	3,6	5,0	2,1	3,6	14,1	38,4	26,6	28,4	29,8	28,7	29,2
Fe	%	2,4	2,4	3,0	3,0	2,9	4,4	1,1	2,9	1,2	1,4	1,2	2,0	5,7	1,9	5,4	4,5	4,5	4,8	4,5
Mn	%	0,8	27,2	0,7	0,6	3,9	22,2	29,4	36,8	25,6	35,8	30,6	32,4	28,8	0,07	0,07	0,02	0,02	0,02	0,01
Ti	%	0,2	0,1	0,3	0,2	0,1	0,3	0,01	0,1	0,02	0,04	0,01	0,03	0,3	0,3	0,5	0,5	0,5	0,6	0,5
P	%	0,05	0,11	0,06	0,09	0,1	0,27	0,2	0,22	0,17	0,12	0,24	0,25	0,24	0,01	0,05	0,00	0,00	0,01	0,00
Ba	%	BDL	2,0	BDL	BDL	0,2	1,1	1,0				0,1	1,0	1,3	0,1				0,1	0,1
C_{top}	%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	0,08	0,1	0,02	0,01	0,06
S	%	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,02	-	-	-
As	ppm	37	78	51	42	47	101	69	138	75	89	131	155	263	20	33	24	24	22	20
Co	ppm	BDL	500	BDL	BDL	BDL	951	BDL	544	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
Cr	ppm	121	53	192	167	79	152	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	115	46	125	316	323	281	327	330
Cu	ppm	34	119	33	281	50	77	42	39	39	44	49	52	97	31	68	44	54	47	43
Mo	ppm	0	90	0	7	14	29	45	55	41	56	68	91	94	0	2	0	0	0	0
Nb	ppm	8	10	16	15	12	12	8	11	10	11	11	8	11	15	21	25	23	25	21
Ni	ppm	165	449	72	87	136	518	312	486	293	316	310	331	550	18	253	95	82	116	89
Pb	ppm	BDL	51	BDL	BDL	BDL	19	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	43	55	BDL	20	23	25	23
Rb	ppm	54	36	100	92	39	62	26	45	19	12	12	18	62	153	176	147	142	113	101
Sr	ppm	227	6947	253	236	1327	5157	5173	9086	6745	9509	6852	7054	7771	222	215	172	196	213	207
V	ppm	187	BDL	158	171	BDL	278	BDL	188	114	151	145	BDL	207	BDL	206	120	118	137	161
Zn	ppm	54	59	65	48	53	98	40	54	38	41	32	50	72	38	100	85	77	83	72
Zr	ppm	69	74	93	92	65	124	55	121	46	41	38	45	120	298	125	241	230	237	210
Fe/Mn		3,1	0,1	4,5	5,3	0,75	0,2	0,04	0,08	0,05	0,04	0,04	0,06	0,2	5,1	75	198	192	301	306

Kısaltmalar:
Lit: Litoloji, (M): numunenin manganlı kısmı, (K): numunenin killi kısmı, (Y): Yeşil renkli kısım, (S): Sarı renkli kısım, (MnC): Mn-karbonat numunesi
Litoloji Kısmındaki Kısaltmalar:
K: kireçtaşı, P: pirit, Mç: mangan çimentolu çakıltaşı, Kk: kahverengi kiltaşı, Kmk: kahverengi marnlı kiltaşı, Mn: Mangan mineralizasyonlu birimler, Yk: Yeşil renkli kiltaşı
Açıklamalar:
"-": Ölçümü yapılmamış veya yapılamamış element, BDL: Tespit sınırı altında
Bütün serilerdeki ilk numuneler stratigrafinin en üst, son numuneler ise stratigrafinin en altını temsil eder

Tablo 6.2. Binkılıç sahasından alınan bütün numunelerin major, minör ve iz element içerikleri (Devam)

	Birim	E Serisi																		
No		1054	1055	1056	1057	1058	1059	1060	1061	1062	1063	1064	1065	1066	1067	1068	1069	1070	1071	1072M
Lit.		Yk	Yk	Kk	Kk	Yk	Kk	Kk	Mn	Kmk		Kmk	tüf	Kk	Kmk	Kmk	Kmk	Kk	Mn	Mn
Al	%	7,7	7,7	8,6	8,0	7,4	9,1	8,8	4,8	7,5	-	8,9	9,2	9,1	7,9	7,8	7,8	8,9	3,9	2,5
Ca	%	1,1	1,2	1,0	1,1	1,2	1,0	1,1	1,2	4,1	-	2,7	1,7	1,0	4,7	6,0	5,0	1,1	1,2	1,2
K	%	0,7	0,8	2,0	2,0	0,8	2,0	2,3	1,2	1,9	-	2,5	0,7	2,4	2,2	2,0	2,2	2,3	1,4	1,2
Si	%	28,0	30,1	27,5	26,4	29,8	25,7	28,7	19,0	22,8	-	26,2	25,8	27,3	25,6	23,5	24,8	28,1	17,3	9,9
Fe	%	4,3	4,5	5,3	6,3	4,8	5,5	5,4	19,5	4,9	-	6,1	5,9	6,5	6,6	4,8	5,1	6,0	5,3	5,6
Mn	%	0,01	0,02	0,3	0,3	0,02	0,2	0,2	4,2	0,3	-	0,2	0,1	0,07	0,8	0,3	0,1	0,4	22,0	35,2
Ti	%	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6	0,5	0,5	0,4	0,4	-	0,5	0,3	0,5	0,5	0,4	0,4	0,5	0,3	0,1
P	%	0,00	0,00	0,04	0,03	0,00	0,01	0,03	0,1	0,03	-	0,04	0,05	0,04	0,06	0,03	0,03	0,03	0,07	0,1
Ba	%		0,1		0,1	0,1			0,8		-				0,2				4,6	7,1
C_{top}	%	0,03	0,3	0,02	0,2	0,02	0,01	0,2	0,1	1,1	1,2	0,6	0,2	0,2	1,0	1,8	1,3	0,2	0,1	0,1
S	%	-	0,02	-	0,01	-	-	0,05	-	0,04	-	0,02	0,03	0,25	-	0,32	-	-	-	-
As	ppm	21	20	39	27	24	49	31	190	37	-	31	31	40	37	26	30	43	48	111
Co	ppm	BDL	BDL	BDL	292	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	-	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	1059	548
Cr	ppm	334	290	361	357	400	294	332	428	287	-	320	194	314	313	260	275	299	314	244
Cu	ppm	38	43	55	57	39	47	46	75	52	-	71	91	87	83	66	68	93	169	202
Mo	ppm	0	0	0	0	0	0	0	37	0	-	6	8	14	12	0	2	8	76	102
Nb	ppm	20	23	14	18	22	13	20	14	12	-	19	13	18	18	12	15	20	12	12
Ni	ppm	87	86	288	447	58	76	321	769	243	-	274	180	349	310	310	276	361	619	892
Pb	ppm	18	25	83	28	44	75	22	278	26	-	22	28	18	34	29	BDL	29	139	51
Rb	ppm	99	113	190	176	97	202	190	98	140	-	179	104	182	165	143	159	177	94	56
Sr	ppm	198	218	178	204	223	188	220	648	199	-	200	340	226	280	221	214	326	4101	9371
V	ppm	117	114	207	185	176	207	186	336	151	-	218	BDL	221	236	161	173	234	213	BDL
Zn	ppm	80	82	82	98	60	77	95	132	85	-	116	105	120	115	95	100	113	100	94
Zr	ppm	211	232	132	133	218	109	141	121	100	-	123	182	123	122	103	113	138	112	107
Fe/Mn		290	225	16,8	20,5	291	23,6	23,5	4,65	14,5	-	42,7	47,0	92,5	8,7	15,5	41,7	14,2	0,24	0,16

Kısaltmalar:
Lit: Litoloji, (M): numunenin manganlı kısmı, (K): numunenin killi kısmı, (Y): Yeşil renkli kısım, (S): Sarı renkli kısım, (MnC): Mn-karbonat numunesi
Litoloji Kısmındaki Kısaltmalar:
K: kireçtaşı, P: pirit, Kk: kahverengi kiltaşı, Mç: mangan çimentolu çakıltaşı, Kmk: kahverengi marnlı kiltaşı, Mn: Mangan mineralizasyonlu birimler, Yk: Yeşil renkli kiltaşı
Açıklamalar:
"-": Ölçümü yapılmamış veya yapılamamış element, BDL: Tespit sınırı altında
Bütün serilerdeki ilk numuneler stratigrafinin en üst, son numuneler ise stratigrafinin en altını temsil eder

Tablo 6.2. Binkılıç sahasından alınan bütün numunelerin major, minör ve iz element içerikleri (Devam)

	Birim	E Serisi										Seri Dışı				
No		1072K	1073	1074	1075	1076	1077	1078	1078MnC	1079	1080	1081	1082	1082MnC	1083	1084
Lit.		Kk	Kk	Mn	P	Mn	Kmk	Mn	Mn	Mn	Mn	K	Mn	Mn	Mn	Yk
Al	%	7,9	8,0	7,6	8,7	2,6	6,7	5,6	5,6	4,8	3,7	4,3	0,7	6,4	0,7	8,1
Ca	%	1,0	1,1	1,2	1,1	3,7	7,0	10,0	4,0	3,2	24,7	14,3	6,3	1,6	1,7	1,1
K	%	1,8	2,0	2,1	2,4	1,2	1,7	0,7	0,3	0,7	0,9	1,2	1,8	0,1	1,8	1,3
Si	%	22,7	25,4	26,5	29,5	12,5	20,6	6,1	22,1	20,1	11,5	20,4	2,7	22,5	2,7	30,7
Fe	%	5,4	6,0	6,3	5,0	3,9	4,0	2,6	4,9	4,2	2,5	2,7	1,4	3,8	1,3	5,0
Mn	%	0,2	0,2	5,3	0,1	26,8	0,7	35,6	8,2	20,5	3,3	0,2	53,0	2,7	53,8	0,03
Ti	%	0,4	0,5	0,5	0,5	0,1	0,3	0,03	0,3	0,3	0,2	0,2	0,01	0,1	0,02	0,6
P	%	0,03	0,04	0,05	0,01	0,11	0,07	0,23	0,25	0,77	0,28	0,01	0,28	0,05	0,45	0,01
Ba	%	BDL		0,6	BDL	2,1	BDL	2,3	0,3	0,7			2,2		2,0	
C_{top}	%	-	0,2	0,1	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S	%	-	-	0,02	1,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
As	ppm	42	52	55	43	105	104	262	40	85	56	51	296	23	315	20
Co	ppm	BDL	BDL	BDL	349	BDL	BDL	514	BDL	1172	BDL	BDL	447	BDL	BDL	BDL
Cr	ppm	264	316	288	311	84	247	BDL	168	122	145	177	BDL	97	BDL	393
Cu	ppm	49	86	105	231	97	54	68	36	60	49	42	43	31	40	43
Mo	ppm	0	12	27	1	156	4	286	15	32	6	0	170	0	196	0
Nb	ppm	10	18	17	23	9	9	9	9	12	11	17	7	7	9	21
Ni	ppm	287	332	406	309	790	170	657	838	776	187	88	472	510	599	151
Pb	ppm	18	24	37	32	31	BDL	BDL	BDL	16	16	66	BDL	BDL	BDL	24
Rb	ppm	152	164	169	225	63	135	27	97	72	67	133	14	84	15	135
Sr	ppm	218	254	1686	259	5557	200	6721	1223	7424	1085	237	18898	597	16931	224
V	ppm	187	196	172	268	209	175	275	207	180	138	100	BDL	129	BDL	156
Zn	ppm	85	115	124	90	83	76	59	89	88	47	54	37	86	50	77
Zr	ppm	104	135	134	148	82	104	40	86	105	78	140	69	56	67	214
Fe/Mn		26,8	40,1	1,2	46,5	0,15	5,9	0,07	0,6	0,2	0,75	12,5	0,03	1,26	0,02	158

Kısaltmalar:
Lit: Litoloji, (M): numunenin manganlı kısmı, (K): numunenin killi kısmı, (Y): Yeşil renkli kısım, (S): Sarı renkli kısım, (MnC): Mn-karbonat numunesi
Litoloji Kısmındaki Kısaltmalar:
K: kireçtaşı, P: pirit, Kk: kahverengi kiltaşı, Mç: mangan çimentolu çakıltaşı, Kmk: kahverengi marnlı kiltaşı, Mn: Mangan mineralizasyonlu birimler
Açıklamalar:
"-": Ölçümü yapılmamış veya yapılamamış element, BDL: Tespit sınırı altında
Bütün serilerdeki ilk numuneler stratigrafinin en üst, son numuneler ise stratigrafinin en altını temsil eder

Binkılıç sahasının numunelerinin kimyasal sonuçları, USGS standartlarının kullanılan XRF cihazıyla analiz edilmesi sonucu elde edilen korelasyon eğrileri ile düzeltilmiş ve gerçek değerleri elde edilmiştir (Tablo 6.3). Çalışılan numunelerde elementlerden bazılarının (Ca, Ni ve Sr) değerlerinin büyük farklılıklar göstermesinden dolayı, düşük ve yüksek değerler için iki farklı korelasyon eğrisi oluşturulmuştur (Ek-A). Oluşturulan düzeltme fonksiyonları kullanılarak, gerçek değerler (y) XRF cihazından elde edilen ham değerlerin (x) bu eşitliklerde kullanılmasıyla elde edilmiştir (Tablo 6.3). Kullanılan USGS standartları ile,

1) Mg (XRF yöntemi ile Na belirlenememiştir) dışında kalan tüm majör elementlerinin (Si, Al, Fe, Ca ve K),
2) Mn, P, S ve Ti minör elementlerinin,
3) As, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Rb, Sr, Zn, Zr ve V iz elementlerinin,

sonuçları güvenli bir şekilde tespit edilmiştir. Bazı elementlerin analizlerinin güvenirliği ise kullandığımız standartların element miktarlarının dağılımlarının yetersizliği yüzünden tam olarak test edilememiştir (Co, Nb ve Ba). Bu elementler yüksek içeriklerde güvenli sonuçlar verir. Tablodaki toplam karbon (C_{top}) sonuçları Leco SC enstrümanı ile elde edilmiştir ve güvenilirdir.

Tablo 6.3. Binkılıç verilerinin standartlara göre düzeltme denklemleri

Elementler	R^2 Değeri	Standart Sayısı	Denklem	Standart	Açıklama
Al	0,98	16	y= 1,29x + 0,37	USGS	Bütün veriler için
As	0,99	5	y= 1,05x + 19,23	OREAS	Bütün veriler için
Ba	0,97	13	y= 1,27x + 166,53	USGS	Bütün veriler için
Ca	0,99	15	y= 1,31x + 0,24	USGS	< % 8 değerleri için
Ca	0,99	16	y= 0,99x + 1,21	USGS	> % 8 değerleri için
Co	0,93	9	y= 2,95x - 203,02	USGS	Bütün veriler için
Cr	0,98	5	y= 0,97x - 29,16	USGS	Bütün veriler için
Cu	0,96	6	y= 0,88x + 29,82	USGS	Bütün veriler için
Fe	0,98	16	y= 1,05x + 0,51	USGS	Bütün veriler için
K	0,98	14	y= 1,25x - 0,06	USGS	Bütün veriler için
Mg	0,87	6	y= 1,66x + 0,31	USGS	Bütün veriler için
Mn	0,99	16	y= 1,07x + 0,01	USGS	Bütün veriler için
Mo	0,99	7	y= 1,41x - 2,31	USGS	Bütün veriler için
Nb	0,93	5	y= 1,51x + 6,12	USGS	Bütün veriler için
Ni	0,97	6	y= 1,06x + 16,95	USGS	< 300 ppm değerleri için
Ni	0,99	9	y= 1,09x - 19,37	USGS	> 300 ppm değerleri için

Tablo 6.3. Binkılıç verilerinin standartlara göre düzeltme denklemleri (Devam)

Elementler	R^2 Değeri	Standart Sayısı	Denklem	Standart	Açıklama
P	0,99	15	y= 1,98x - 0,02	USGS	Bütün veriler için
Pb	0,82	10	y= 1,96x + 7,38	USGS	< 200 ppm değerleri için
Pb	0,99	12	y= 1,22x + 14,38	USGS	> 200 ppm değerleri için
Sr	0,97	11	y= 1,31x + 13,86	USGS	< 900 ppm değerleri için
Sr	0,99	14	y= 1,12x - 70,88	USGS	> 900 ppm değerleri için
Ti	0,95	12	y= 1,28x + 0,01	USGS	Bütün veriler için
Rb	0,99	10	y= 1,38x - 0,69	USGS	Bütün veriler için
S	0,99	5	y= 1,21x – 0,36	OREAS	Bütün veriler için
Si	0,98	16	y= 1,25x + 0,21	USGS	Bütün veriler için
V	0,99	7	y= 1,29x + 37,06	USGS	Bütün veriler için
Zn	0,84	14	y= 1,02x + 21,34	USGS	Bütün veriler için
Zr	0,94	11	y= 1,05x + 25,08	USGS	Bütün veriler için

Binkılıç çalışma sahasından elde edilen bütün numuneler litolojilerine göre alttan üstte doğru genelleştirilmiş stratigrafik sütun kesitte (GSK) gösterilmiştir (Şekil 6.5). İstifteki stratigrafik kalınlık 161 m'den başlayıp 181 m'ye kadar devam etmekte olup toplam kalınlık yaklaşık 20 m'dir.

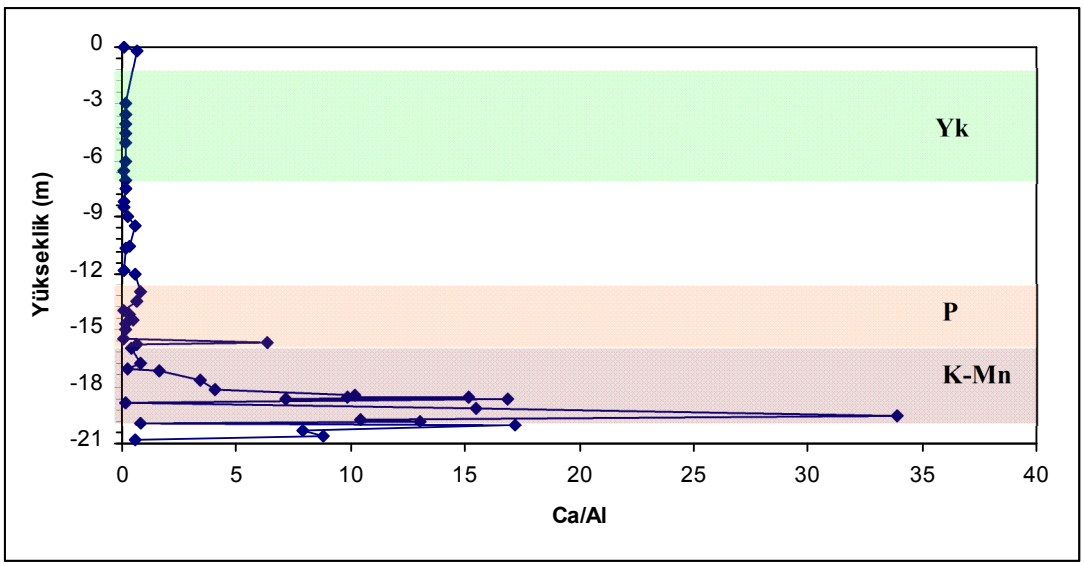
GSK'da görülen litolojik birimler toplamda 6 farklı gruba ayrılmıştır. Bu gruplar, mineralojik/petrografik/jeokimyasal özelliklerine göre sınıflandırılmıştır. Özellikle kil içeriği fazla olan numunelerin sınıflandırılması Ca/Al, Ca/Si-C_{top}, oranları kullanılarak yapılmıştır (Şekil 6.1, Şekil 6.3). Aynı zamanda, stratigrafideki grupların sınıflanmasında bütün numunelerin Fe/Mn oranlarına da bakılmıştır (Şekil 6.2).

Aşağıda belirtilen istif sırasına göre oluşturulmuş Şekil 6.1, Şekil 6.2, Şekil 6.3, Şekil 6.4 grafiklerindeki 6 grubun kot aralıkları aşağıda gösterilmiştir. Aynı zamanda, Yk, P ve K-Mn gruplarının istifteki pozisyonları renkli alanlar içerisinde gösterilmiştir.

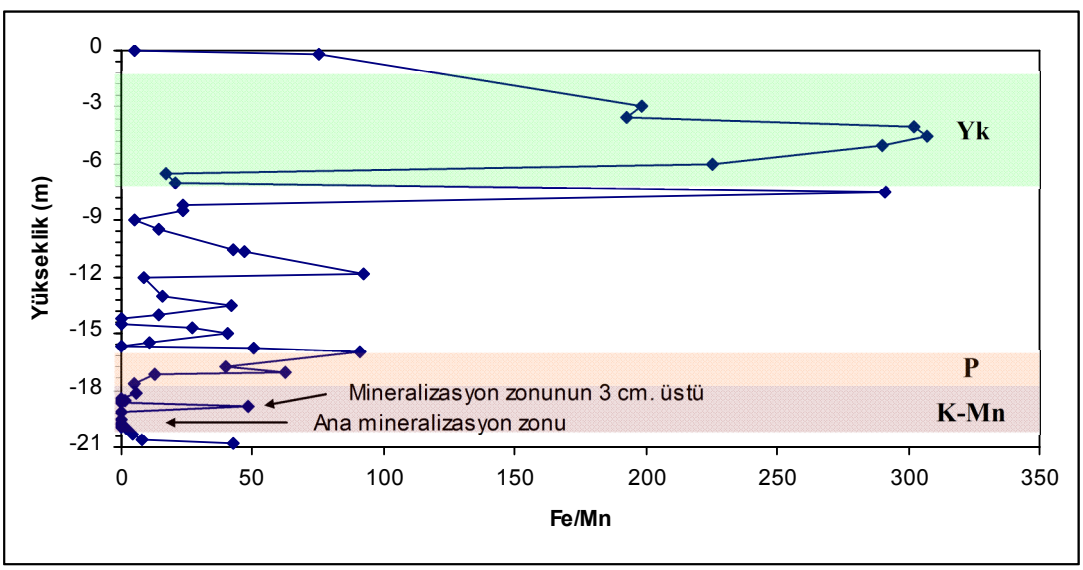
1) Mç: 0 ile -0,2 arası
2) Yk: -0,2 ile -7,5 arası
3) Kk ve Kmk: -7,5 ile -15,8 arası
4) P: -15,8 ile -17,6 arası
5) K-Mn: -17,6 ile -19,95 arası
6) K-P: -19,95 ile -20,8 arası (P grubu stratigrafinin en altındaki tek numunedir)

Çalışma sahasından toplanmış ve 6 gruba ayrılmış numunelerin stratigrafik konumlarında tavandan tabana doğru Ti'ye bağlı meydana gelen kimyasal

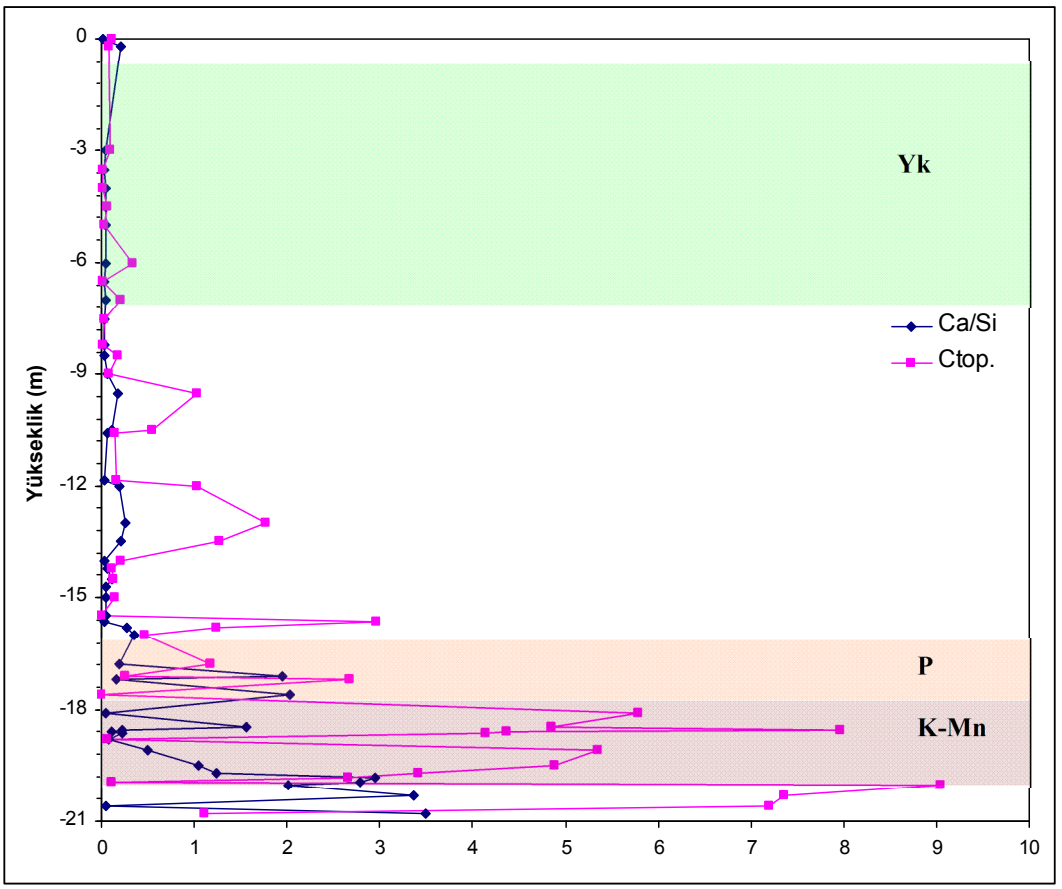
içeriklerdeki değişimler Şekil 6.4 ve Şekil 6.6 grafiğinde gösterilmiştir. Şekil 6.4'e göre, Si/Ti ve Fe/Ti oranlarının en üsteki Mç grubu hariç sadece Mn grubu numunelerinde değişmektedir. Fe/Ti içeriğinin P seviyenin hemen üzerinde maksimum seviyeye çıkmış olması ilgi çekicidir. Ca/Ti oranları ise Mn grubu ve Kmk grubu numunelerinde değişim göstermektedir. Mn/Ti oranlarında Yk grubu numunelerinde kuvvetli bir azalma görülür. Şekil 6.6'da gösterilen iz element dağılımlarının, özellikle Mn'li seviyelerde artış gösterdiği görülmektedir.



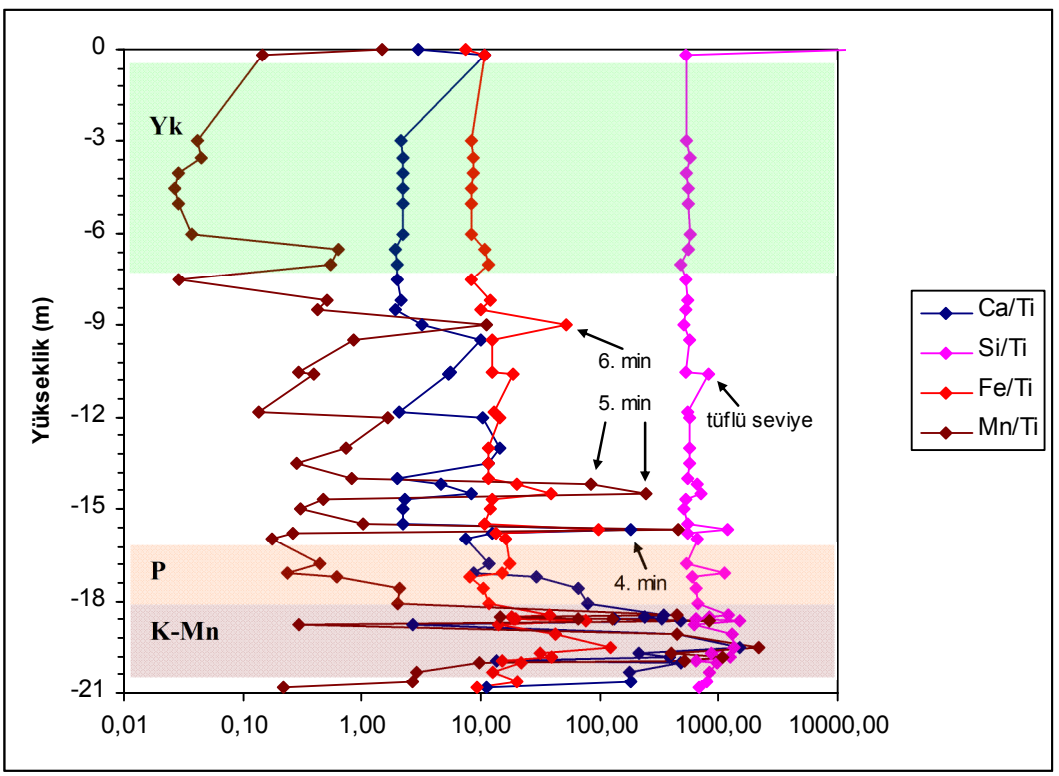
Şekil 6.1. Çalışılan istifinin Ca/Al değişim grafiği (A Serisi)



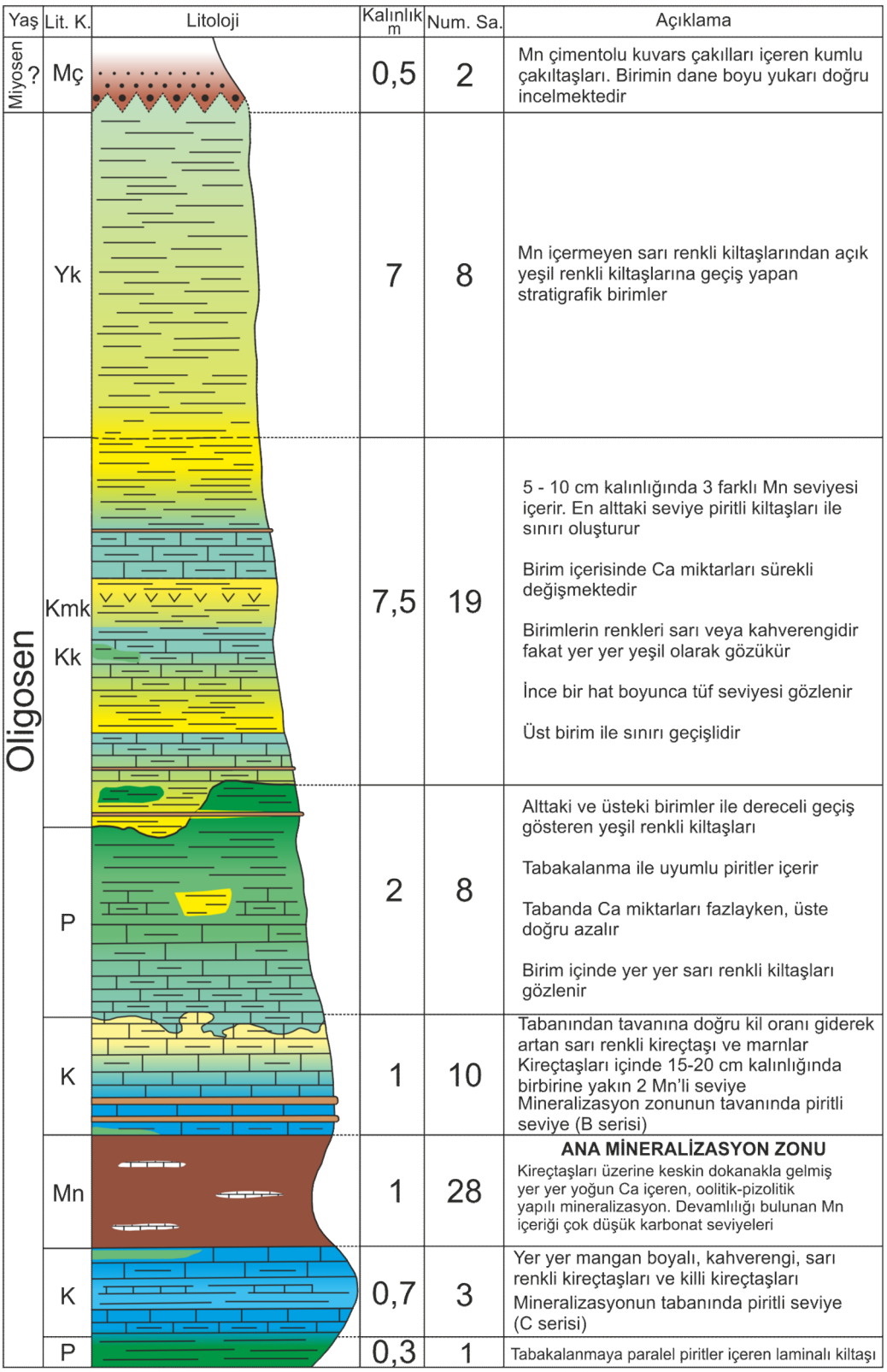
Şekil 6.2. Çalışılan istifinin Fe/Mn değişim grafiği (A Serisi)



Şekil 6.3. Çalışılan istifinin Ca/Si ve C_{top} değişim grafiği (A Serisi)

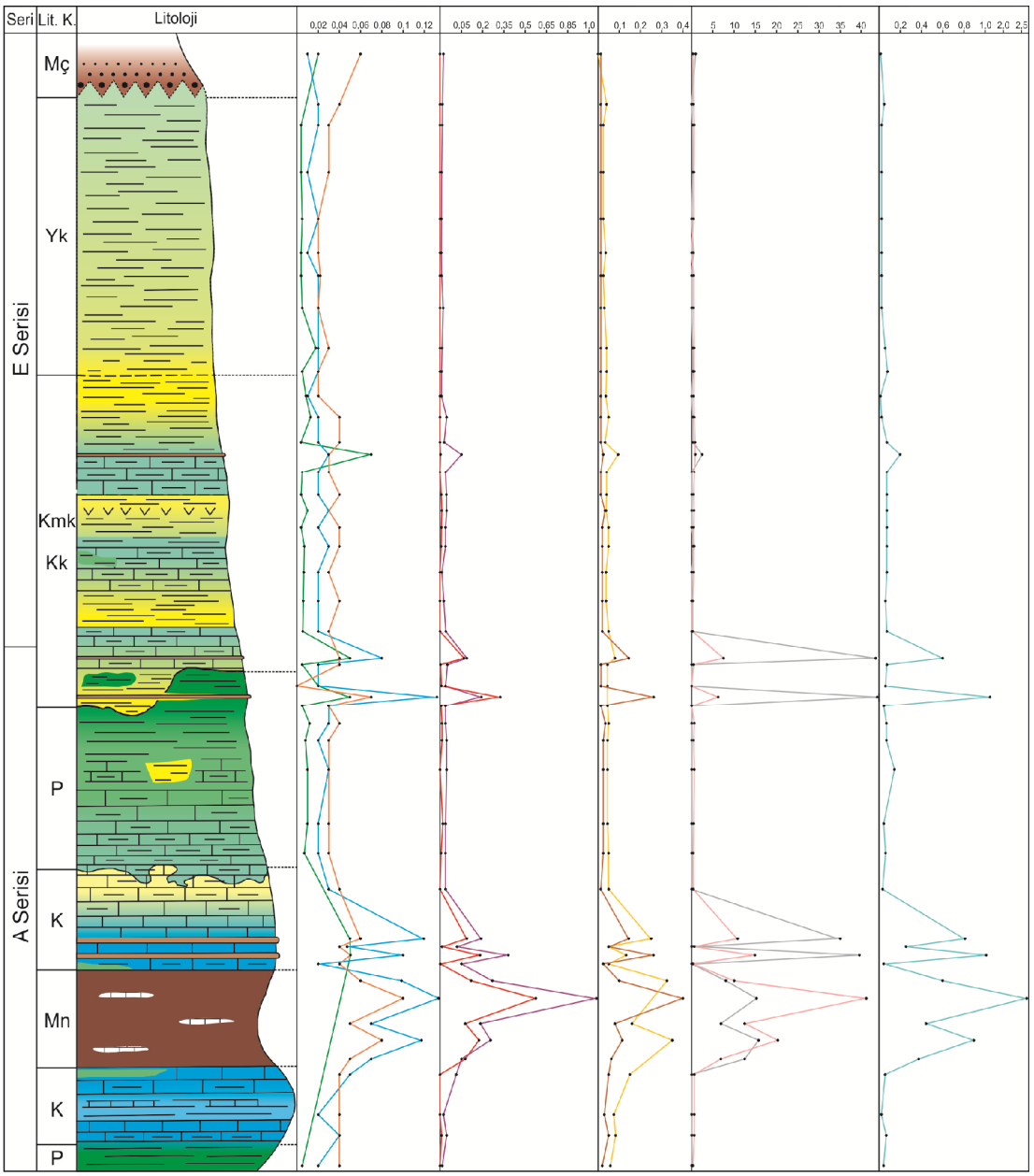


Şekil 6.4. Çalışılan istifinin Ca/Ti, Si/Ti, Fe/Ti değişim grafiği (A Serisi)



Şekil 6.5. Çalışma sahasının genelleştirilmiş stratigrafik sütun kesitinin genel görünümü

Jeokimya çalışmalarındaki diyagramlarda kullanılacak litoloji kısaltmaları GSK'da görüldüğü gibi olacaktır.

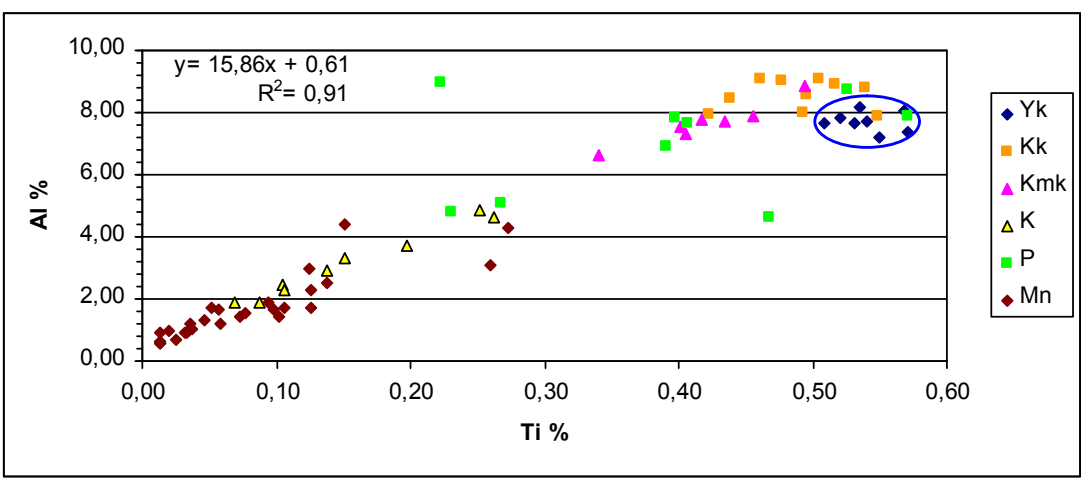


Şekil 6.6. Titanyuma oranlanmış iz element içeriklerinin stratigrafideki düşey yönde değişim grafiği (Birinci sütundaki değişimler; Rb/Ti turuncu renkli, Zn/Ti mavi renkli, Pb/Ti yeşil renklidir, İkinci sütundaki değimler; As/Ti mor renkli, Mo/Ti kırmızı renklidir, Üçüncü sütundaki değişimler; V/Ti koyu sarı renkli, Cu/Ti kahverengi renklidir, Dördüncü sütundaki değişimler; Sr/Ti pembe renkli, Ba/Ti gri renklidir, Beşinci sütundaki değişimler; Ni/Ti turkuaz renklidir)

6.2. Stratigrafinin Jeokimyası

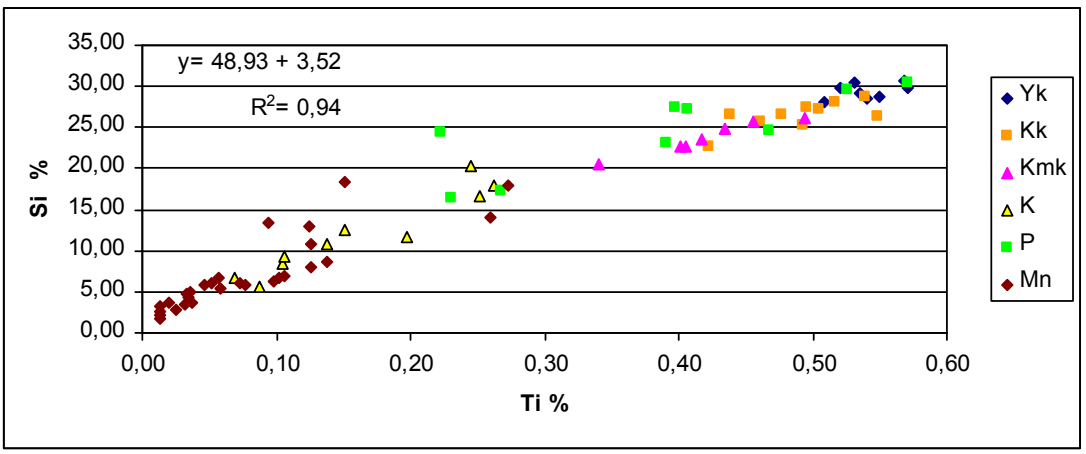
GSK'da gösterilen litolojiler, çoğunlukla kırıntılı çökellerden oluşmaktadır (Şekil 6.5). Bu çökellerin genel jeokimyasal karakterleri numunelerin, Al-Ti, Si-Ti, Si-Al, Fe-Ti, K-Ti, K-Si, log K/Ti-log Rb/Ti, Cr-Ti, Ni-Ti, Rb-Ti ve Ca-Ti ilişkilerinin dağılımlarına bakılarak çalışılmıştır. Diyagramlarda Ti elementinin kullanılmasının nedeni, Ti'nin oksik fazlarının çözünürlüğünün düşük olması ve çökelim ortamlarına detritik partiküller halinde gelmesidir. Diğer bütün elementler ile Ti diyagramlara yansıtılarak, ortama detritik olarak kazandırılan elementler tayin edilmiştir.

Numunelerin Al-Ti içerikleri arasındaki ilişkilere bakıldığında (Şekil 6.7) numune gruplarının hepsinin doğru orantılı bir şekilde lineer hat üzerinde toplandıkları görülür. Bu doğru orantılı ilişkiden sapan çökel grubu, çalışılan stratigrafinin en üstünde bulunan yeşil renkli kiltaşı (Yk grubu) birimleridir (Şekil 6.6). Bu grubun numunelerinin Al içerikleri, Ti içerikleri ile mukayese edildiğinde artış gösterdiği görülür. Lineer hat üzerinde toplanmış numunelerden Mn'ce zengin numuneler hattın başlangıç kısmında, kireçtaşı numuneleri (K grubu) hattın ortasında ve geri kalan kahverengi kiltaşı (Kk grubu) ve kahverengi marnlı kiltaşı (Kmk) numune grupları ise hattın üst kısmında toplanmışlardır. Piritli kiltaşı (P grubu) numunelerinin dağılımları, diğer numune grupları (Mn, K, Kk, Kmk) ile kıyaslandığında daha fazla saçılım göstermektedir.



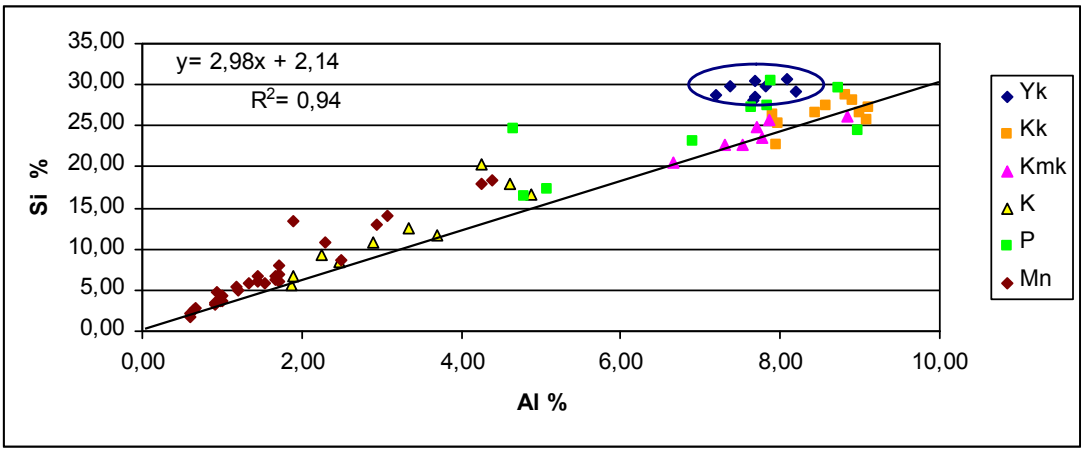
Şekil 6.7. İstifin üst kısmında bulunan ara seviyelerdeki Mn'ce zenginleşmiş birimler hariç geri kalan bütün numunelerin Al-Ti ilişkisi (Numunelerin denklem ve korelasyon katsayısı hesaplamalarında Yk grubu kullanılmamıştır)

Numunelerin Si-Ti içeriklerinin dağılımları da doğru orantılı, lineer bir hat boyunca gelişmektedir (Şekil 6.8). Bununla birlikte, "Yk" grubu numuneleri Al-Ti diyagramında sergilenen davranışın tersine, diğer gruplarla birlikte lineer hattın içinde yer almaktadır. Numune grupları, lineer hat üzerinde belli bölgelerde toplanmıştır: "Mn" ve "K" grubu numuneleri lineer hattın başlangıç kısmında, "P" grubu numuneleri bu hattın orta kısmında bulunurken, "Kk" ve "Kmk" grubu numuneleri ise hattın üst kısmında bulunmaktadır. "Mn" ve "P" grubu numunelerinde, diğer numune gruplarına oranla kısmen bir saçılım gözlenmektedir.



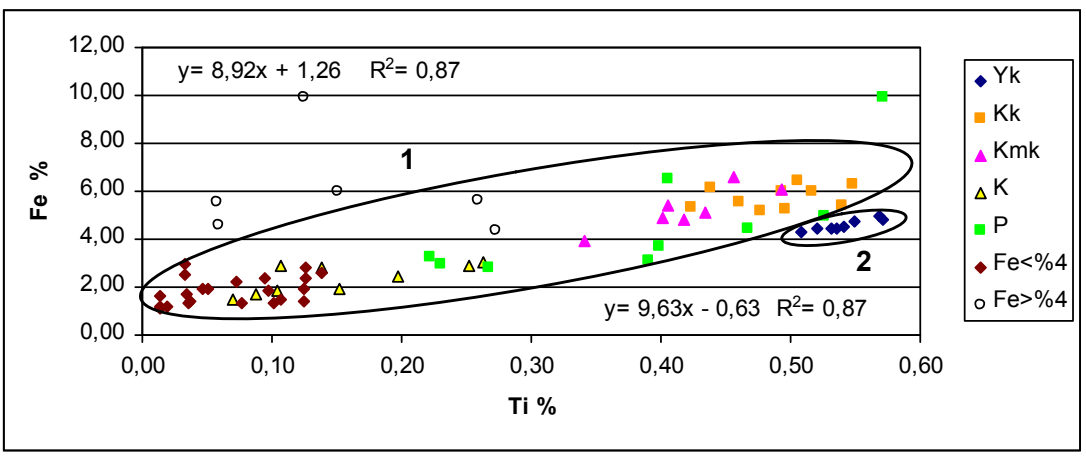
Şekil 6.8. İstifin üst kısmında bulunan ara seviyelerdeki Mn'ce zenginleşmiş birimler hariç geri kalan bütün numunelerin Si-Ti ilişkisi (Numunelerin denklem ve korelasyon katsayısı hesaplamalarında bütün grup numuneleri kullanılmıştır)

Numunelerin Si-Al içerikleri arasındaki ilişkiler incelendiğinde önceki diyagramlarda görülen doğru orantılı, lineer dağılımın bir benzeri gözlenmektedir (Şekil 6.9). Numune gruplarından "Yk" grubu, bu hattın biraz dışında kalırken, diğer grupların bu hat üzerindeki dağılımı; "Mn" grubu ile başlayıp, "K" ve "P" gruplarıyla devam edip, "Kk" ve "Kmk" gruplarıyla sonlanmaktadır. "P" grubu numunelerinin Si-Al içeriklerinin dağılımı kısmen saçılmış olarak gözükür.



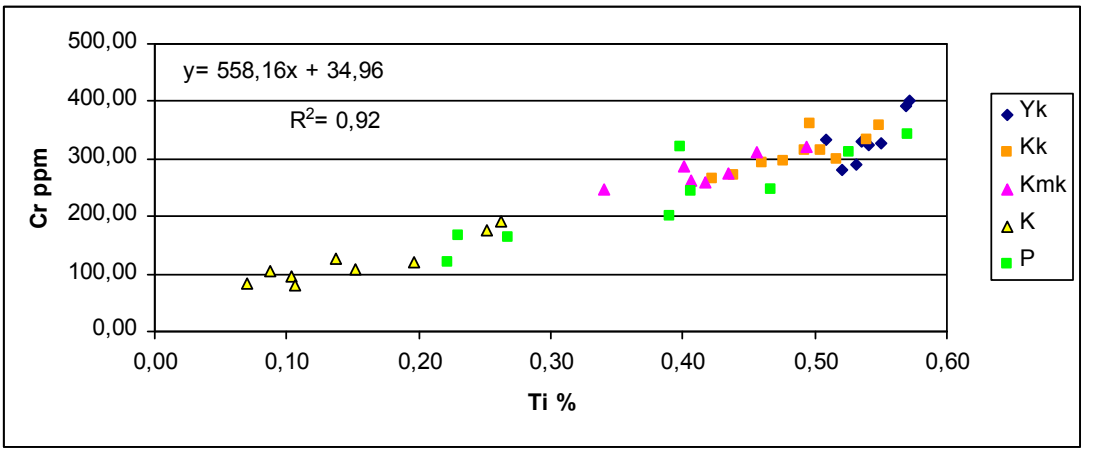
Şekil 6.9. İstifin üst kısmında bulunan ara seviyelerdeki Mn'ce zenginleşmiş birimler hariç geri kalan bütün numunelerin Si-Al ilişkisi (Numunelerin denklem ve korelasyon katsayısı hesaplamalarında Yk grubu kullanılmamıştır. Grafikte gösterilen doğru, ortalama denizel sedimanlardaki Si/Al oranıdır)

Numune gruplarının Fe-Ti içeriklerine bakıldığında genel olarak doğru orantılı ve lineer bir ilişki geliştiği gözlenmektedir (Şekil 6.10). "Yk" grubu numunelerinin dağılımı diğer numune gruplarından farklı gelişmektedir. "Mn" grubu numunelerinin dağılımı saçılım göstermektedir. Bu saçılımın sebebini belirlemek amacıyla numuneler Fe miktarlarındaki değişim kullanılarak çalışılmıştır. Buna göre, Fe miktarları % 4'ten fazla olan numuneler doğrusal ilişkinin dışında kaldığı bulunmuştur.



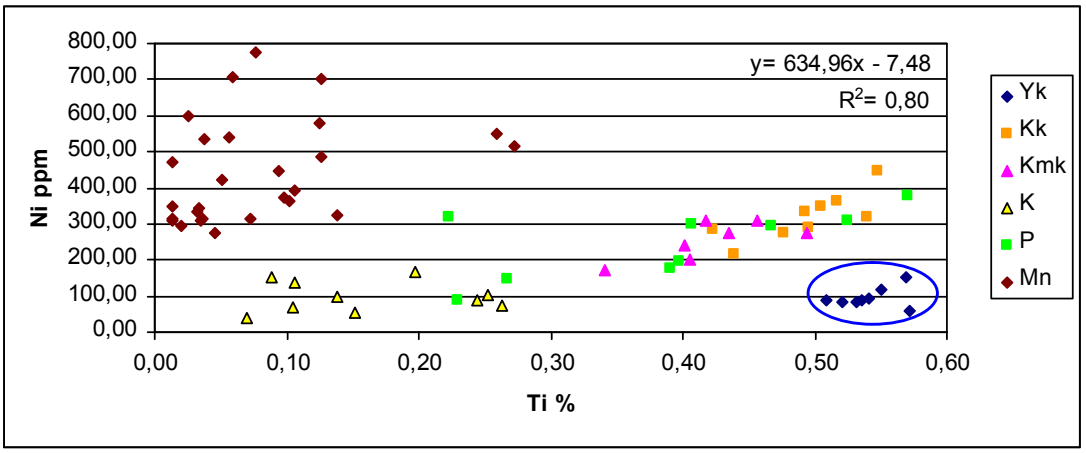
Şekil 6.10. İstifin üst kısmında bulunan ara seviyelerdeki Mn'ce zenginleşmiş birimler hariç geri kalan bütün numunelerin Fe-Ti ilişkisi (Numunelerin denklem ve korelasyon katsayısı hesaplamalarında sadece 1. ve 2. dağılım içerisine düşen numuneler ayrı ayrı kullanılmıştır. Sol üst köşedeki 1. ve sağ alt köşedeki 2. dağılımın denklemi ve R^2 değeridir)

Numunelerin Cr-Ti içeriklerinin arasındaki ilişkiler de doğru orantılı ve lineerdir (Şekil 6.11). "Mn" grubunu numunelerinin Cr içerikleri çok düşük olduğundan dolayı, bu diyagram üzerinde gösterilmemiştir. "Yk" grubu numuneleri, diğer diyagramların aksine Cr-Ti diyagramında diğer numune grupları ile ("K", "Kk", "Kmk") benzer bir ilişki gösterir. Bunun nedeni, Cr'nin terrijen kaynağının bütün gruplar için benzer olduğunu göstermesi olabilir.



Şekil 6.11. İstifin üst kısmında bulunan ara seviyelerdeki Mn'ce zenginleşmiş birimler hariç geri kalan bütün numunelerin Cr-Ti ilişkisi (Numunelerin denklem ve korelasyon katsayısı hesaplamalarında Yk grubu kullanılmamıştır)

Numunelerin Ni-Ti içerikleri arasındaki ilişkiler incelendiğinde "Mn" ve "Yk" grupları hariç, lineer doğrusal bir dağılımın olduğu görülür (Şekil 6.12). Diğer diyagramlarda olduğu gibi "Yk" grubu, bu diyagramda da farklı bir bölgede toplanır. Diyagramın başlangıç kısmında bulunan "K" grubu diğer gruplara kıyasla dağınık gözükmektedir. Diğer numune grupları (P-Kk-Kmk) diyagramın orta ve üst kısmında bulunur ve hepsi yaklaşık lineer bir hat üstüne düşer. "Mn" grubu numunelerin ise Ni içerikleri yüksektir ve Ti içerikleri ile ilişkili değildirler.

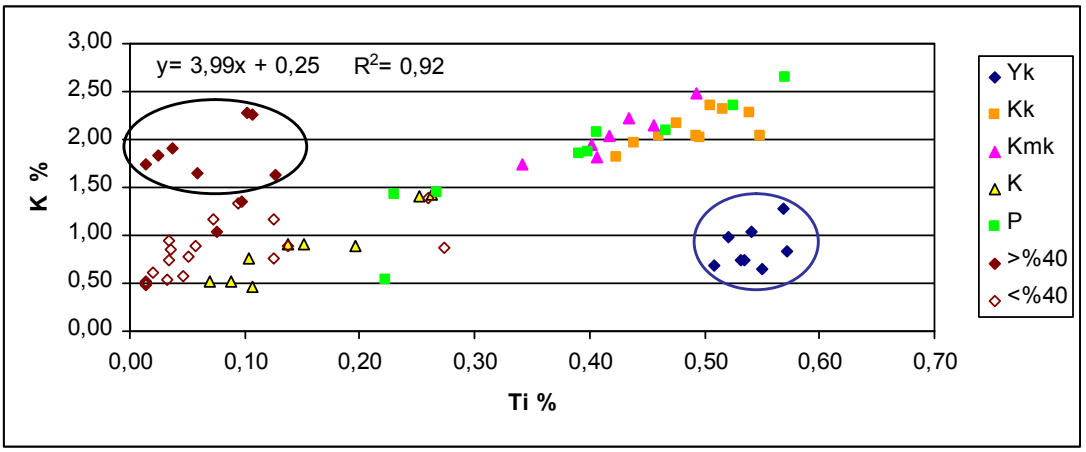


Şekil 6.12. İstifin üst kısmında bulunan ara seviyelerdeki Mn'ce zenginleşmiş birimler hariç geri kalan bütün numunelerin Ni-Ti ilişkisi (Numunelerin denklem ve korelasyon katsayısı hesaplamalarında Mn ve Yk grupları kullanılmamıştır)

Numunelerin K-Ti içerikleri arasındaki ilişki incelendiğinde her ne kadar genel olarak doğru orantılı lineer bir ilişki sergilese de iki grubun numunelerinin dağılımı farklıdır (Şekil 6.13). "Yk" grubu numuneleri diğer numunelerin dağılımından açık bir şekilde ayrılmıştır. "Mn" grubu numuneleri ise büyük bir saçınım göstermektedir. Bu saçılımın sebebini anlayabilmek için, numuneler Mn içeriklerine göre 2 gruba ayrıldıktan sonra çalışılmıştır:

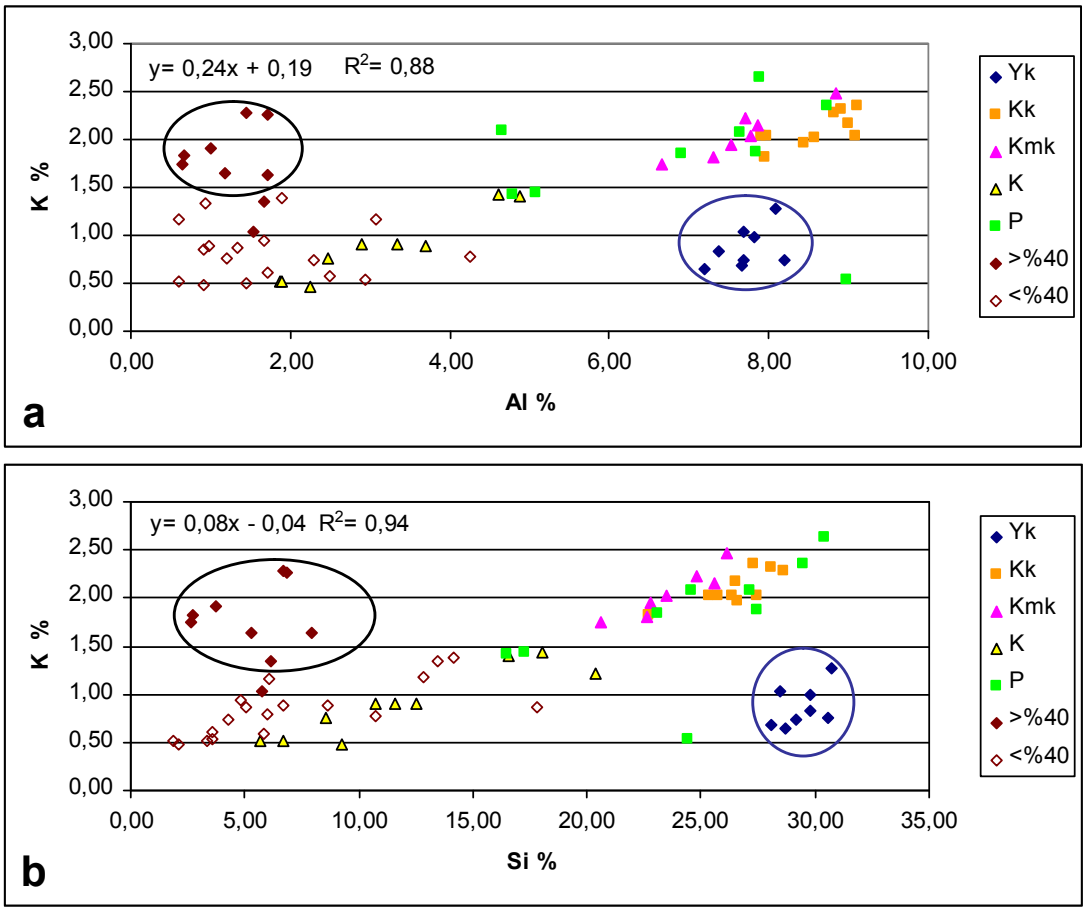
1) > % 40 Mn
2) < % 40 Mn

Mn miktarları % 40'ın üzerinde olan numunelerin K içerikleri, Ti içeriklerine göre büyük bir artış gösterir. Mn miktarları % 40'ın altına düşen numunelerin ise, K-Ti miktarları doğru orantılı bir dağılım sergilemektedir. Fakat bu doğru orantılı dağılım diğer numune gruplarının doğrusal ilişkisinden farklıdır.



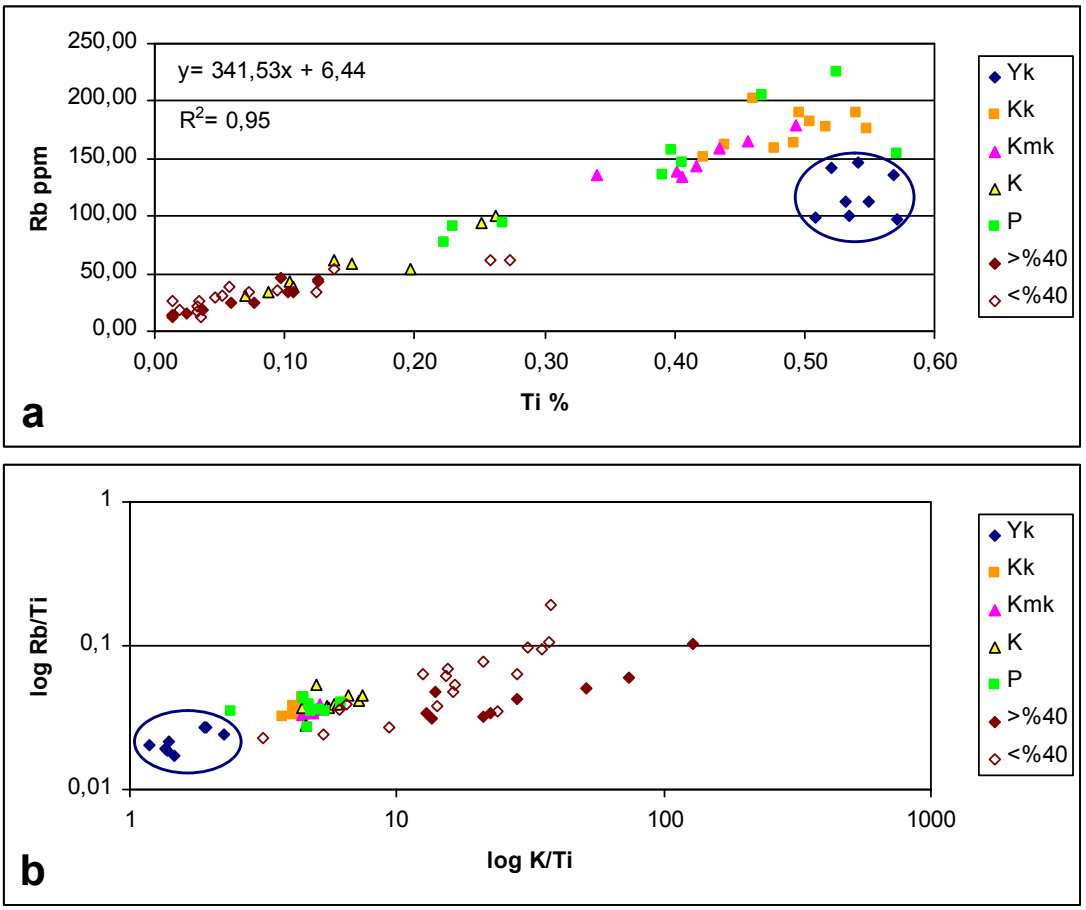
Şekil 6.13. İstifin üst kısmında bulunan ara seviyelerdeki Mn'ce zenginleşmiş birimler hariç geri kalan bütün numunelerin K-Ti ilişkisi (Numunelerin denklem ve korelasyon katsayısı hesaplamalarında Yk ve Mn'ce zenginleşmiş numune grubu dahil edilmemiştir)

Numunelerin K-Al ve K-Si içeriklerinin ilişkilerine bakıldığında gelişen dağılımlar K-Ti içeriklerinin sergilediği dağılıma benzerlik göstermektedir (Şekil 6.14-a, 6.14-b). İkili ilişkileri gösteren bu iki diyagramda da, "Mn" grubu numuneleri Mn içeriklerine göre 2 gruba ayrılarak gösterilmiştir. Mn miktarları fazla olan numunelerin K miktarları Al ve Si miktarları ile karşılaştırıldıklarında diğer numunelere göre artış göstermektedir. Mn miktarı % 40'dan az olan numunelerin K-Al ve K-Si içeriklerinin dağılımı diğer tüm numune gruplarından farklılık göstermekte ve bu, yaklaşık olarak doğru orantılı bir ilişki sunmaktadır. Diğer numune gruplarının dağılımı ise doğru orantılı ve lineer bir dağılım göstermektedir. Bu doğrusallık içerisinde lineer hattın alt kısmında "K" grubu numuneleri, orta kısmında "P" grubu numuneleri ve üst kısmında "Kk"-"Kmk" grubu numuneleri bulunmaktadır.



Şekil 6.14. İstifin üst kısmında bulunan ara seviyelerdeki Mn'ce zenginleşmiş birimler hariç geri kalan bütün numunelerin a) K-Al b) K-Si ilişkileri (Numunelerin denklem ve korelasyon katsayısı hesaplamalarında Yk grubu numuneleri, Mn grubu numuneleri ve lineerlikten sapan P grubunun 1 numunesi dahil edilmemiştir)

Numunelerin Rb-Ti ve log Rb/Ti-log K/Ti içeriklerinin dağılımları arasındaki ilişki Şekil 6.15-a ve 6.15-b'de gösterilmiştir. Her iki diyagramda da "Yk" grubu numuneleri diğer numune gruplarından farklı davranış sergiler. Rb-Ti diyagramında, numune gruplarının dağılımları doğru orantılı ve lineer bir ilişki sunar. Log Rb/Ti-logK/Ti diyagramında ise 3 farklı birliktelik gözlenir. Bunlardan ilki diyagramın en altında bulunan "Yk" grubudur. Diğer dağılım, diyagramın orta kısmında bulunan kırıntılı birimlerin oluşturduğu dağılımdır. En son dağılım ise diyagramın en üstünde gözlenen "Mn" grubunun numuneleridir. Bu numunelerden bazıları kırıntılı hattın üzerinde bulunurken, özellikle Mn içeriği % 40'dan yüksek olan numuneler hattın dışında kalmıştır.



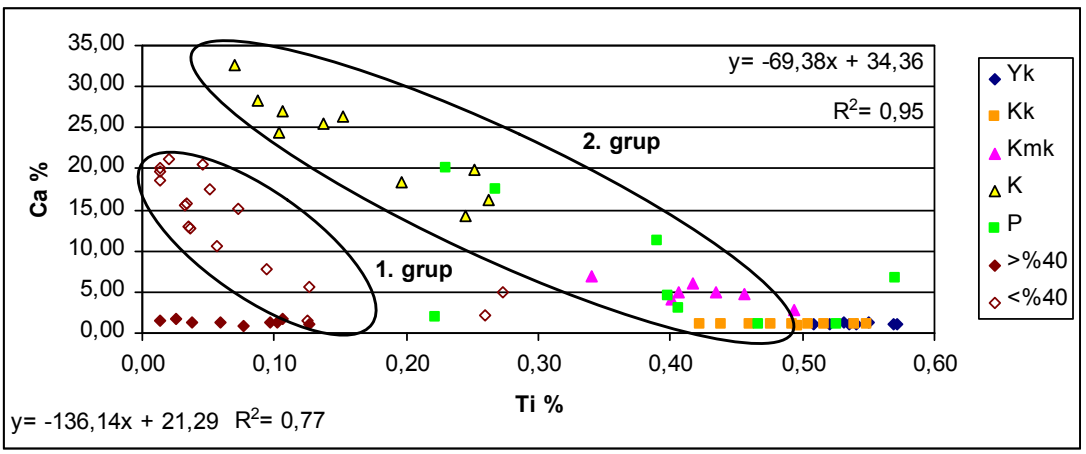
Şekil 6.15. İstifin üst kısmında bulunan ara seviyelerdeki Mn'ce zenginleşmiş birimler hariç geri kalan bütün numunelerin a) Rb-Ti ve b) log Rb/Ti-log K/Ti ilişkileri (Numunelerin denklem ve korelasyon katsayısı hesaplamalarına a diyagramı için; Yk grubu, b diyagramı için; Yk grubu ve Mn grubu dahil edilmemiştir)

Numunelerin Ca-Ti içeriklerinin ilişkisi incelendiğinde "Mn" grubu numuneleri ve diğer numune gruplarının iki farklı dağılım sergiledikleri görülmektedir (Şekil 6.16). Bu dağılımlar iki grupta toplanmıştır. "Mn" grubu numuneleri çalışılırken, Mn içeriğine göre 2 gruba ayrılmıştır.

1) > % 40 Mn
2) < % 40 Mn

Mn içeriği % 40'dan az olan numunelerin Ca-Ti içerikleri ters orantılı bir dağılım sergilemektedir (1. grup). Mn içeriği % 40'dan büyük olan numunelerin ise, Ca içerikleri çok az (< % 1,8) olduğundan dolayı, diyagramın en altında kalmışlardır ve Ti içeriklerinden bağımsızdırlar. 2. grubun dağılımı da ilk grubun dağılımına benzer bir davranış gösterir: "K", "Kmk" ve "P" grubu numunelerinin bir kısmının Ca-Ti

içerikleri ters orantılı bir dağılım sergiler. Fakat 1. grup numunelerinin oluşturduğu hattın eğimi, 2. grup numunelerin oluşturduğu hattın eğiminden daha fazladır. "Kk", "Yk" ve az miktarda "P" grubu numunelerinin Ca içerikleri, artan Ti içeriği ile mukayese edildiğinde çok düşük kalmıştır ve bu yüzden, diyagramın en altında toplanmışlardır.



Şekil 6.16. İstifin üst kısmında bulunan ara seviyelerdeki Mn'ce zenginleşmiş birimler hariç geri kalan bütün numunelerin Ca-Ti ilişkisi (Numunelerin denklem ve korelasyon katsayısı hesaplamalarında sadece 1. ve 2. dağılım içerisine düşen numuneler ayrı ayrı kullanılmıştır. Sol alt köşedeki 1. ve sağ üst köşedeki 2. dağılımın denklemi ve R^2 değerleridir)

6.3. Mangan Mineralizasyonunun Jeokimyası

Ana mineralizasyon zonunun (AMZ) (Şekil 6.5) jeokimyasal özellikleri çalışılarak Mn-mineralizasyonunun jeokimyasal karakteri ortaya çıkarılmaya çalışılmıştır. İncelenen stratigrafik birimler tabandan ana mineralizasyon zonunun üzerinde gelişmiş piritli kiltaşı seviyesine kadar incelenmiş ve farklı serilere ayrılmıştır. Ana mineralizasyon zonunun A, B ve C serisi olarak tanımlanmış ve üç farklı noktasından stratigrafik konumları gözetilerek toplanmış numunelerin jeokimyasal özellikleri, tabandan tavana doğru farklılıklar sunmaktadır. İlk önce bütün elde edilen element içerikleri, Ti ile normalize edilmiş ve daha sonra, farklılık sunan numunelerin Mn/Ti, Si/Ti, Ca/Ti, Fe/Ti ve S/Ti oranları kullanılarak çalışılmıştır (Şekil 6.17, Şekil 6.18). Elementler Ti ile normalize edilerek detritik girdinin etkisi yok edilmiştir. Ti içeriklerinin kullanılmasının sebebi, Ti-oksit minerallerinin çözünürlüklerinin düşük olması, dolayısıyla çökelim ortamına genellikle kırıntılı (detritik) katı fazlar halinde

taşınabilmeleridir. Detritik girdi ile ilişkili bir element içeriğinde artış meydana gelecek olursa, element/Ti oranında bir değişim gözlenmez.

"P" numune grubu ile başlayan (Şekil 6.5) serilerin tabanında, Fe ve S içerikleri yüksekken, Ca ve Mn içerikleri ise düşüktür (Şekil 6.17, Şekil 6.18). İstifin tabanından ana mineralizasyon zonunun tabanına çıkıncaya kadar Fe ve S içerikleri genellikle düşerken, Ca ve Mn içerikleri artar ve Si içerikleri ise sabit kalır (Şekil 6.17, Şekil 6.18). Ana mineralizasyon zonuna gelindiği zaman, A ve B serilerinde hem benzer hem de farklı değişimlerin olduğu görülür (Şekil 6.17);

1) A ve B serisinde; Si içerikleri sabit kalmaya devam ederken, Mn içerikleri maksimum seviyelere çıkar. Mn ve Fe içeriklerinin A serisindeki değişimleri benzerken, B serisindeki değişimleri farklıdır.
2) A ve B serisinde; Fe içerikleri ilk önce artış gösterir, tavana doğru azalmaya başlar.
3) A serisinde; S içeriği bulunmazken, B serisinin taban ve tavanındaki numunelerde S içeriği bulunur.
4) A serisinde; Ca içerikleri artış gösterirken, B serisinde ufak artışlar dışında sabit kalır.

C serisinde ise, Fe ve Si içerikleri sabit iken, Ca içeriği tavana doğru düşer. Mn içerikleri ilk önce düşüş gösterirken, tavana doğru tekrardan artış gösterir. S içeriği ise serinin mineralizasyon zonunda bulunmaz (Şekil 6.18).

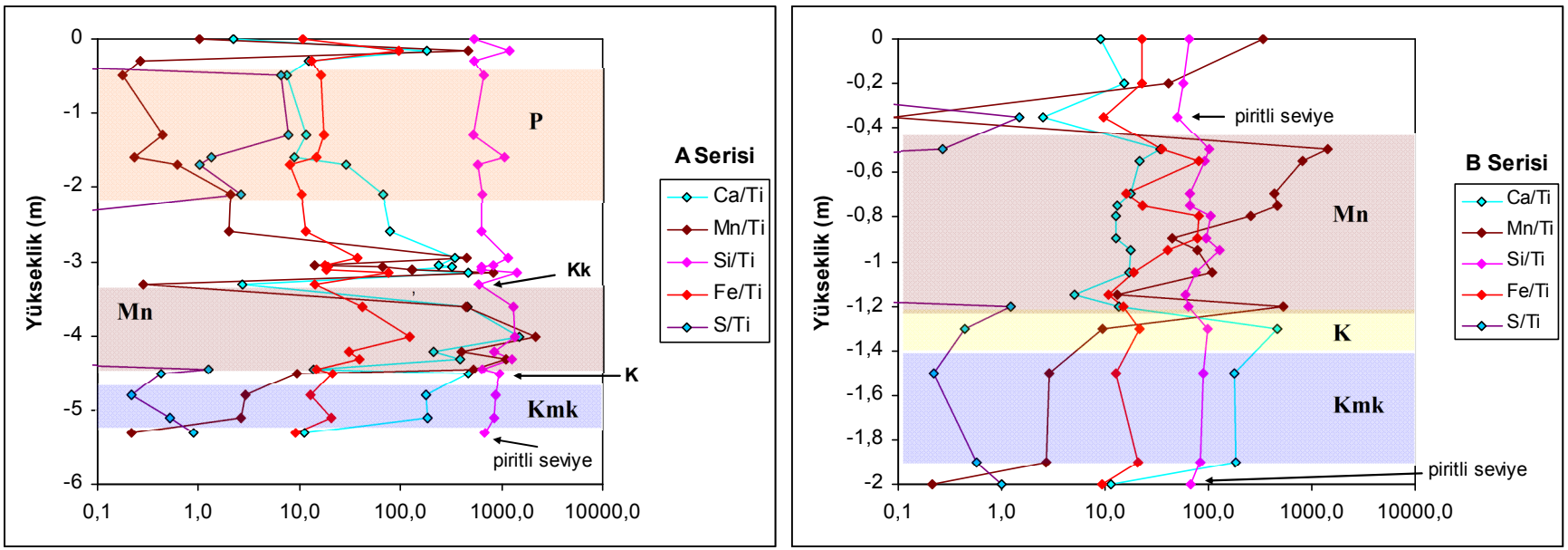
Ana mineralizasyonun hemen üzerinde her seri için farklı zonlar bulunmaktadır: A serisinde; sırasıyla "Kk"-"Mn"-"K"-"P" zonları, B serisinde; "P"-"Kmk"-"Mn" zonları, C serisinde; "Kk" zonu. Buna göre, mineralizasyon zonunun üzerinde elementsel değişimler her seride farklılık gösterir. Bütün seriler içinde sadece Si içeriğinde değişim gözlenmemektedir. Bunun dışındaki her seri için element değişimleri şu şekildedir:

- A serisinde; Ca içerikleri sürekli düşmekteyken, Fe içerikleri "Kk" zonu dışında sürekli düşmektedir. Mn içerikleri ara seviyelerdeki zenginleşme dışında düşüktür. S içeriği ise sadece P zonunda ortaya çıkmaktadır (Şekil 6.17).

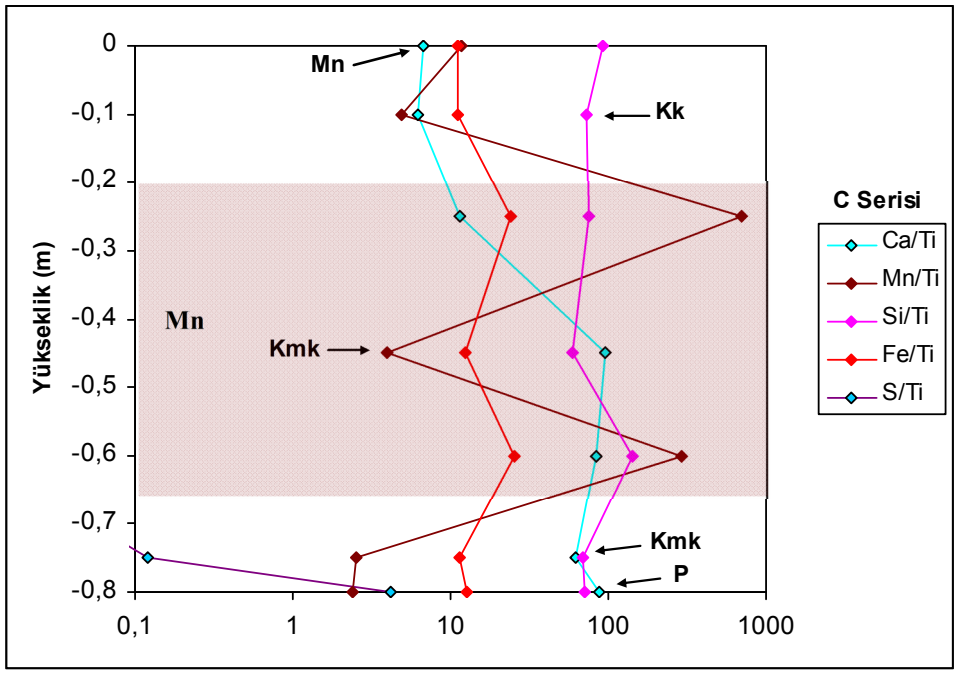
- B serisinde; Ca içerikleri sürekli düşerken, Fe içerikleri artmaktadır. Mn içerikleri "P" zonunun içinde asgari düzeye inerken, üst kısımlarda tekrardan artmaktadır. S içerikleri ise sadece "P" zonunda gözlenmektedir (Şekil 6.17).
- C serisinde; Si içerikleri dışında Ca ve Fe içerikleri de hemen hemen sabitken Mn içerikleri düşmektedir. S içeriği ise bulunmamaktadır (Şekil 6.18).

Ana mineralizasyon zonundan toplanmış numunelerin bazı element içerikleri Ti miktarı kullanılarak normalize edilerek A ve B serilerinde gösterilmiştir (Şekil 6.19):

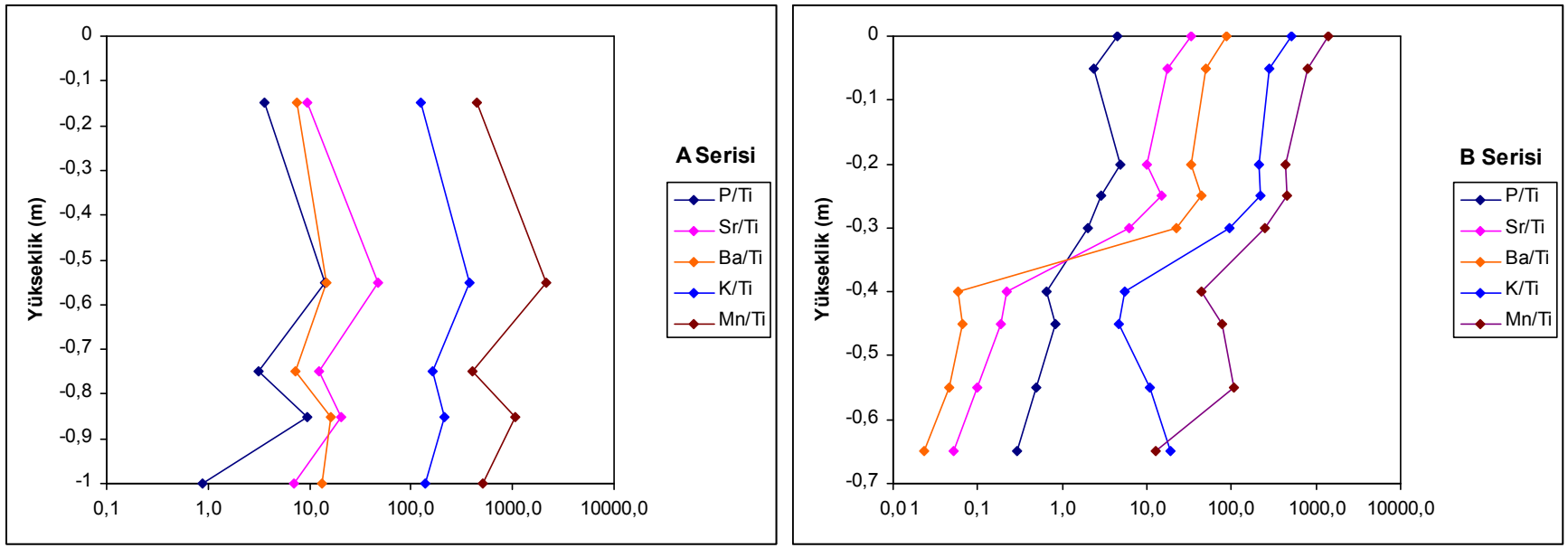
- A serisinde Ba/Ti, Sr/Ti, P/Ti, K/Ti oranlarının Mn/Ti oranıyla bire bir ilişkili olduğu görülür.
- B serisinde iki farklı durum gözlenir. İlk farklılık, mineralizasyonun tabanında (Fe içeriklerinin yüksek olduğu kısım) Ba/Ti, Sr/Ti, P/Ti oranları ile Mn/Ti oranı arasındadır. Bu oranlar, Mn/Ti ile benzer değişimler sergilerken, K/Ti oranı Mn/Ti oranı ile benzer bir hareket sergilemez. İkinci fark, mineralizasyonun tavanına doğru K/Ti oranları bu sefer Mn/Ti oranı ile benzer artış göstermeye başlar. Buna karşın, Ba/Ti, Sr/Ti oranlarında tabana kıyasla tavan kısmında kuvvetli bir Mn/Ti ilişkisi gözlenir.



Şekil 6.17. A ve B serilerindeki mangan içeren numunelerinin stratigrafik pozisyonlarındaki Ca/Ti, Mn/Ti, Si/Ti, Fe/Ti ve S/Ti oranlarının düşey yönde değişim grafiği (Diyagramda x ekseni logaritmiktir. A ve B serilerinde Mn-mineralizasyon zonunun tabanını oluşturan 4 numune aynıdır ve numune numaraları 1019, 1020, 1021 ve 1022'dir)

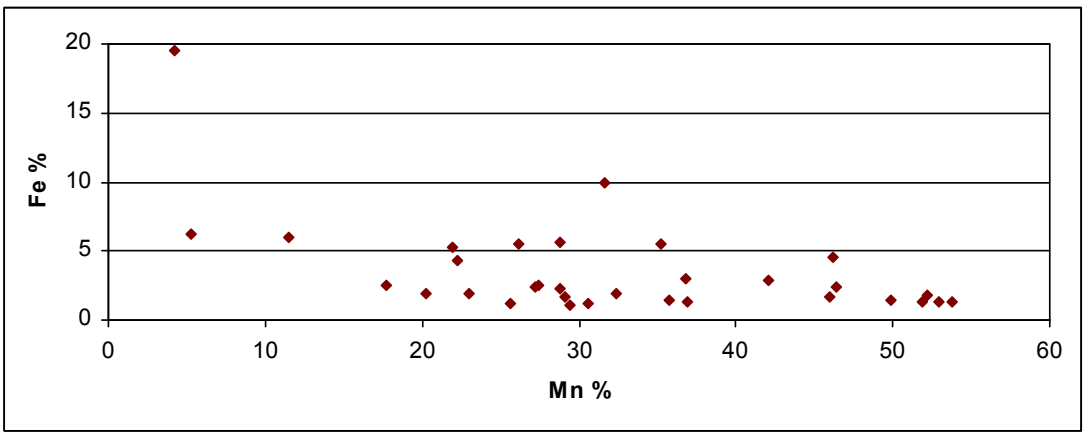


Şekil 6.18. C serisindeki mangan içeren numunelerinin stratigrafik pozisyonlarındaki Ca/Ti, Mn/Ti, Si/Ti, Fe/Ti ve S/Ti oranlarının düşey yönde değişim grafiği (Diyagramda x ekseni logaritmiktir)



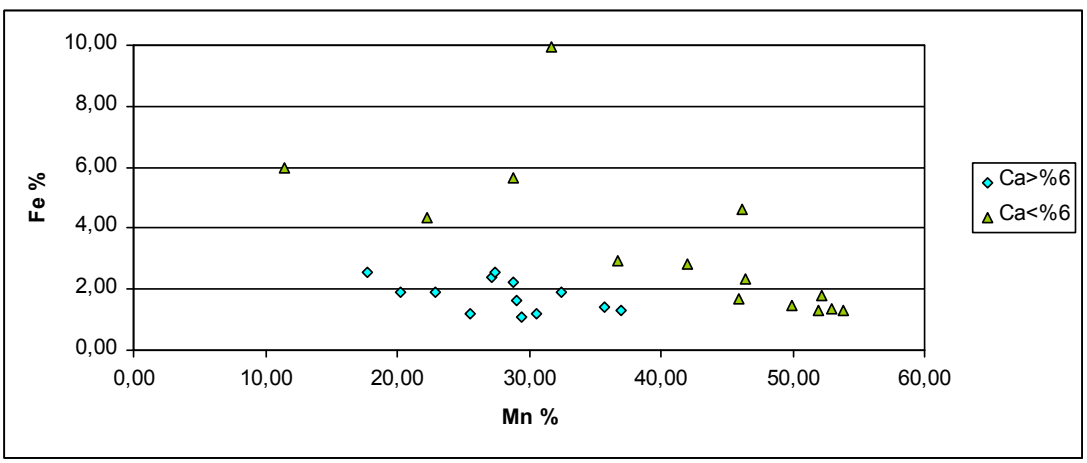
Şekil 6.19. Mineralizasyon zonunun A ve B serilerinde bulunan Mn numunelerinin stratigrafik pozisyonlarındaki P/Ti, Sr/Ti, Ba/Ti ve Mn/Ti oranlarının düşey yönde değişim grafiği (Diyagramda x ekseni logaritmiktir ve K/Ti oranları 10 ile çarpılmıştır)

Mn-mineralizasyonu içeren numunelerin (Mn grubu) tümünün jeokimyasal özellikleri incelenirken kendi aralarında sınıflandırılmaya çalışılmıştır. Bunun için, ilk önce mineralizasyon zonundaki ana mineralizasyonun elementleri olan Mn ve Fe'nin arasındaki ilişkiye bakılmıştır (Şekil 6.20).



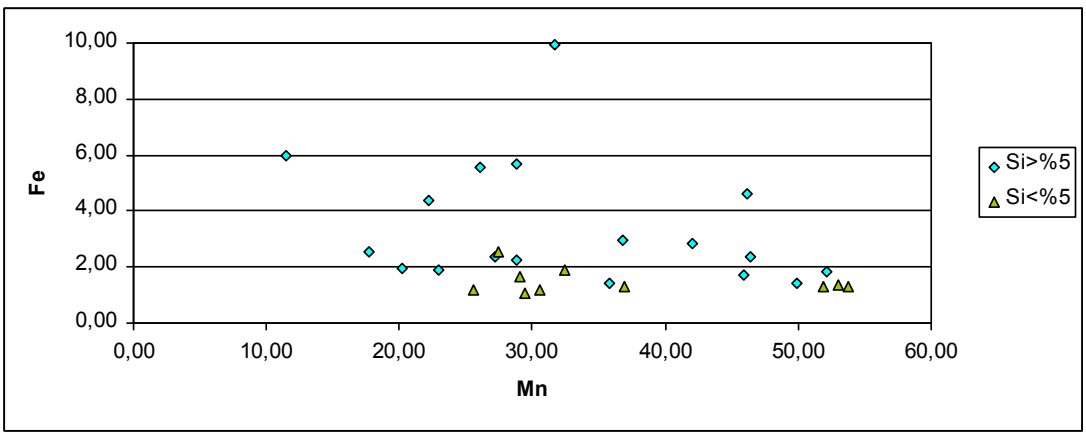
Şekil 6.20. Bütün mangan içeren birimlerin Fe-Mn ilişkileri

Genel olarak, gözlenebilen bir ilişkinin bu şekilde görülememesi üzerine, numunelerin dağılımları daha detaylı incelenmiştir. Bunun için, "Mn" grubu numunelerin Ca ve Si içeriklerine bakılmıştır ve tekrar incelenmiştir (Şekil 6.21 Şekil 6.22). Numunelerin Fe-Mn içerikleri, Ca miktarlarına göre incelendiğinde, iki farklı dağılım grubunun oluştuğu gözlenmektedir. Buna göre, Ca miktarları artan numunelerin Fe miktarları asgari düzeyde kalmaktadır.



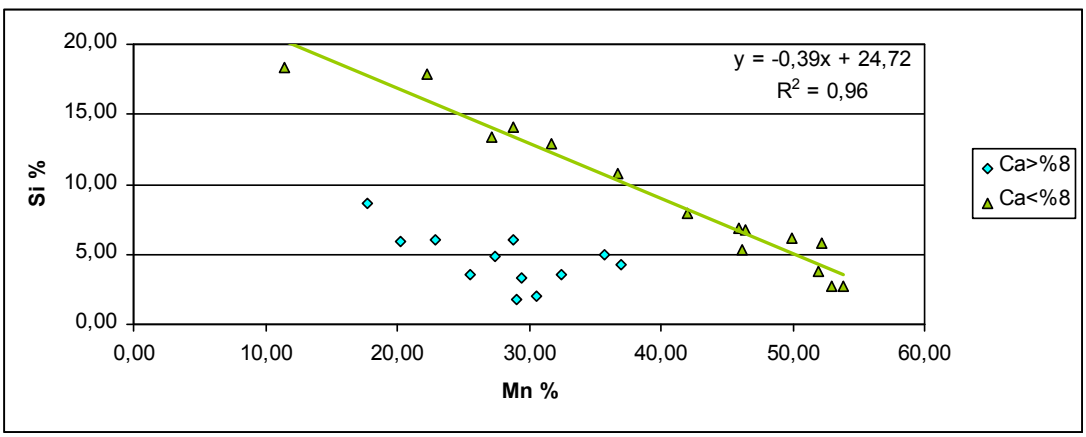
Şekil 6.21. Ana mineralizasyon zonundaki numunelerinin Ca miktarlarına göre Fe-Mn ilişkileri

Benzer şekilde, numunelerin Fe-Mn içerikleri Si miktarlarına göre incelendiğinde (Şekil 6.22), iki farklı dağılım grubunun oluştuğu gözlenmiştir. Si miktarı % 5'den az olan "Mn" grubu numunelerin Fe içeriklerinin asgari düzeyde kaldığı görülmüştür.



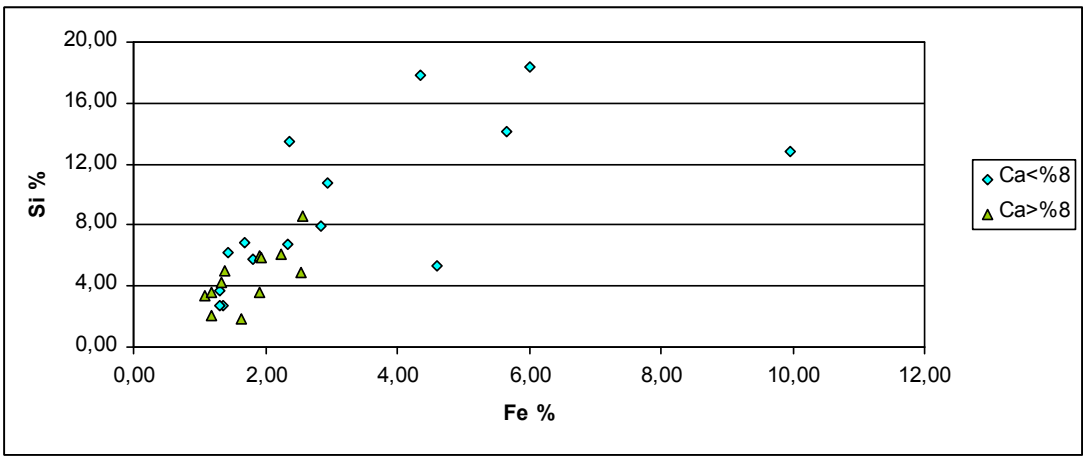
Şekil 6.22. Ana mineralizasyon zonundaki numunelerinin Si miktarlarına göre Fe-Mn ilişkileri

Fe ve Mn arasında Si ve Ca içeriklerine göre benzer dağılımlar görülmesi sonucu Si ve Mn arasında buna benzer bir ilişkinin olup olmadığına bakılmıştır (Şekil 6.23). Bu diyagramda da açık bir şekilde iki farklı davranışın olduğu görülmüştür. Ca içeriği % 8'den düşük olan numunelerde çok net bir negatif doğrusallık varken, Ca içeriği % 8'den yüksek olan numunelerde net bir ilişki yoktur.



Şekil 6.23. Ana mineralizasyon zonundaki numunelerinin Ca miktarlarına göre Si-Mn ilişkileri (Numunelerin denklem ve korelasyon katsayısı hesaplamalarında sadece üçgen simgesi ile gösterilen Grup 1 numuneleri kullanılmıştır)

Son olarak, Si ve Fe arasında Ca içeriğine göre bir değişimin olup olmadığına bakılmıştır (Şekil 6.24). Buna göre, Ca içeriği % 8'den düşük olan numunelerde belli bir oranda pozitif bir ilişki görülürken, Ca içeriği % 8'den yüksek olan numunelerde ise belli bir alanda toplanma görülmektedir.



Şekil 6.24. Ana mineralizasyon zonundaki numunelerinin Ca miktarlarına göre Si-Fe ilişkileri

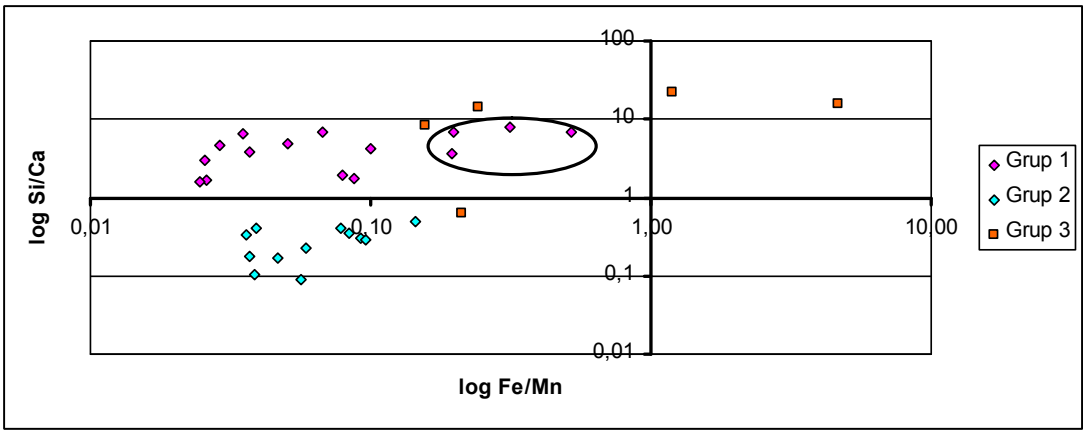
Böylece "Mn" grubu numuneleri sınıflandırılırken Mn, Fe, Ca, Si içerikleri ve stratigrafik pozisyonları göz önüne alınmış ve 3 numune grubu oluşturulmuştur:

1) Ca içeriği düşük (ve/veya Si içeriği yüksek numuneler),
2) Ca içeriği yüksek numuneler (ve Si içeriği düşük numuneler)
3) Serinin üst seviyelerindeki Mn'ce zenginleşmiş numuneler

Oluşturulan gruplardan ilk 2'si AMZ (ana mineralizasyon zonu) ve AMZ'nin hemen üzerinde gelişmiş iki "İnce Mn-mineralizasyon bandı" seviyesi (IMMB) numunelerini içerir. Üçüncü grup numuneleri ise IMMB'nin üzerindeki stratigrafinin geri kalan kısmında rastlanılan ince Mn/Fe mineralizasyon bantlarından oluşan zenginleşmeleri içerir.

Bütün numuneler, Ca ve Si içeriklerine göre gruplara ayrıldıktan sonra log Si/Ca-log Fe/Mn diyagramına yansıtılmış ve ana mineralizasyon zonundaki 2 grubun Si/Ca oranlarına göre net bir farklılık gösterdiği görülmüştür (Şekil 6.25). Grup 1 numunelerinin dört tanesi numune topluluklarından ayrı gözükür. Ana mineralizasyon dışında kalan Grup 3 numuneleri, bu diyagramda görüldüğü gibi

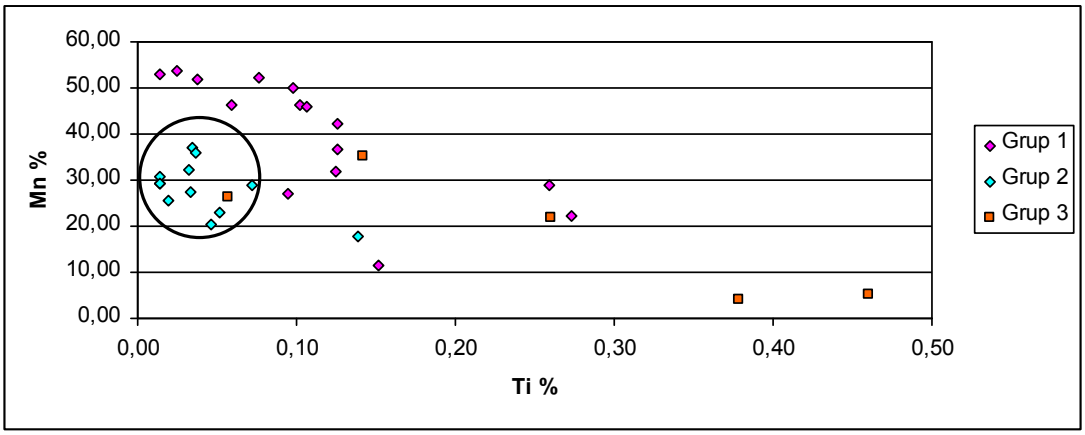
uyumlu bir dağılım göstermemiştir ve ana mineralizasyon numunelerinden ayrılmıştır.



Şekil 6.25. Bütün Mn-mineralizasyonu içeren numunelerin log Si/Ca-log Fe/Mn ilişkisi

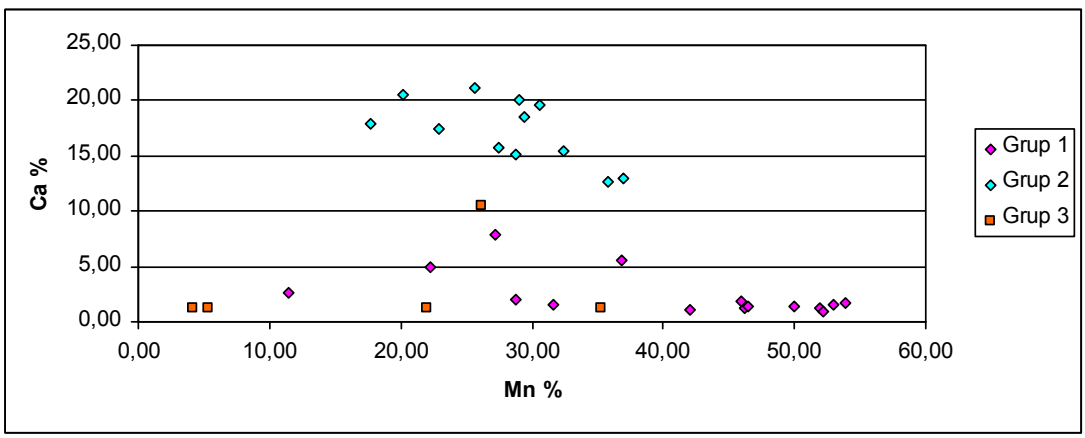
Ca-Si-Mn-Fe içeriklerindeki değişimlere göre 3 gruba ayrılmış manganlı birimlerin jeokimyasal karakterlerinin benzerlikleri veya farklılıkları Mn-Ti, Ca-Mn Fe/Ti-Mn/Ti, Ca/Ti-Mn/Ti K/Ti-Mn/Ti, K/Ti-Fe/Ti Mg/Ti-Mn/Ti Sr/Ti-Mn/Ti, Ba/Ti-Mn/Ti, K/Ti-Sr/Ti, K/Ti-Ba/Ti, P/Ti-Mn/Ti, Mo/Ti-Mn/Ti, As/Ti-Mn/Ti, Cu/Ti-Mn/Ti, Zn/Ti-Mn/Ti, Zn/Ti-Fe/Ti, Ni/Ti-Mn/Ti, Rb/Ti-Mn/Ti, Rb/Ti-Fe/Ti ve V/Ti-Mn/Ti üçlü ilişkileri oluşturularak, diyagramlarda çalışılmıştır.

Numunelerin Mn-Ti oranları arasındaki ilişkilere bakıldığında, ana mineralizasyon zonunun grupları arasında iki farklı ilişki görülür (Şekil 6.26). Grup 1 numunelerinde Mn ve Ti içerikleri arasında yaklaşık negatif bir ilişki vardır. Grup 2 numunelerinde, bir numune hariç belli bir alanda kümelenme görülür. Grup 3 numunelerinde ise, kısmen grup 1'deki gibi bir ilişki görülmektedir.



Şekil 6.26. Bütün Mn-mineralizasyonu içeren numunelerin Mn-Ti ilişkisi

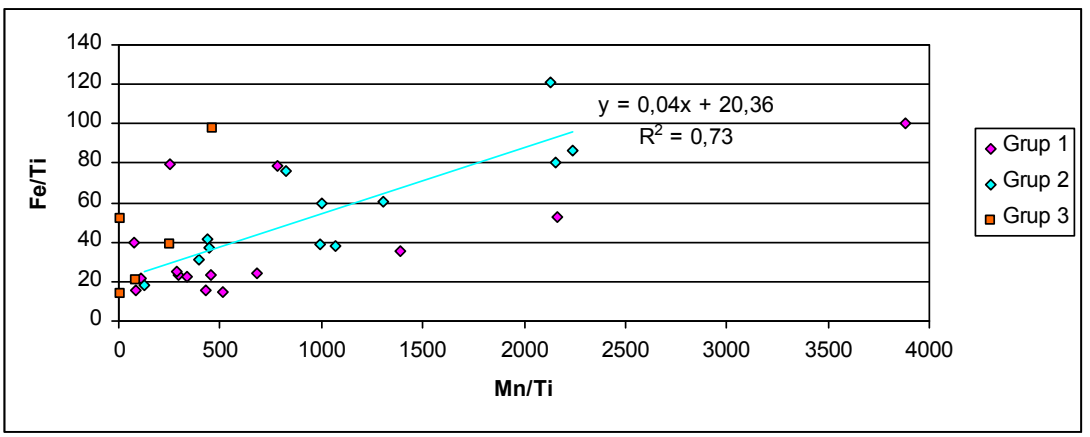
Numunelerin Ca-Mn oranları arasındaki ilişkilere bakıldığında, ana mineralizasyon zonunun grupları arasında iki farklı dağılım görülür (Şekil 6.27). Grup 1 numunelerindeki dağılımlarda, Mn içeriği artışları Ca içeriklerinden bağımsızdır. Grup 2 numunelerindeki dağılımlarda, Mn içerikleri artarken, Ca içerikleri düşmektedir ve yaklaşık ters orantılı bir ilişki vardır.



Şekil 6.27. Bütün Mn-mineralizasyonu içeren numunelerin Ca-Mn ilişkisi

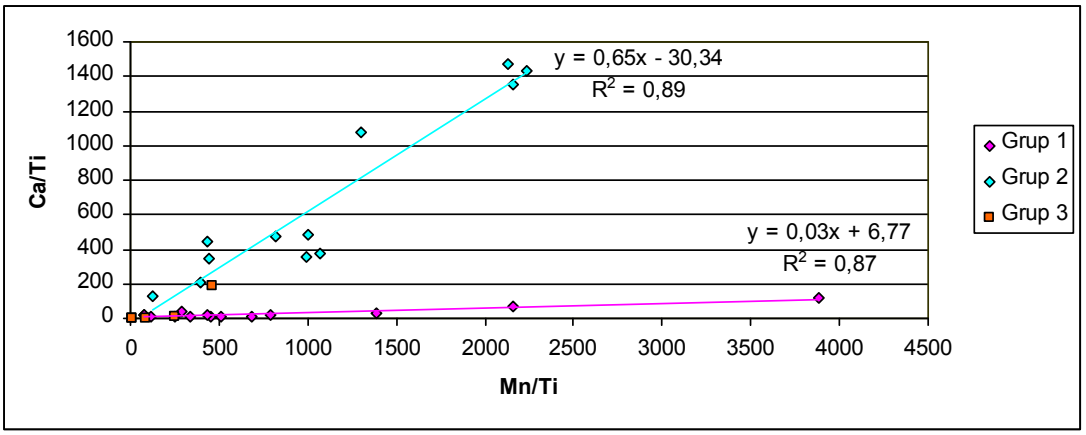
Numunelerin element içeriklerinin Ti'ye göre normalize edilerek çalışılmasının amacı, detritik girdi dışında gerçekleşen girdilerin varlığının ortaya çıkartılmasıdır. Detritik girdi olarak gerçekleşen girdilerde "element/Ti" oranı her zaman sabit olacaktır. Hidrotermal girdi ile herhangi bir elementin miktarının artması durumunda "element/Ti" oranı artacaktır; çünkü, Ti konservatif bir element olarak kabul edilir ve miktarı da hidrotermal girdi esnasında sabit kalır. Bu parametrelere ek olarak, "element/Ti" oranının detritik orandan az çıkması ise elementin barındığı katı fazın çözülme sonucu ortamdan uzaklaştırılması anlamına gelecektir.

Numunelerin Fe/Ti-Mn/Ti oranları arasındaki ilişkilere bakıldığında, gruplar arasında farklı dağılımlar görülür (Şekil 6.28). Grup 1 numunelerinin çoğunun Fe/Ti oranlarının yaklaşık olarak sabit olması, Fe'nin bu numunelerde çoğunlukla detritik olarak ortama girdiğini işaret eder. Bunun dışında kalan numunelerde, Fe/Ti'deki artış ile Mn/Ti'deki artış birbirinden bağımsız gerçekleşmektedir. Grup 2 numunelerinin Fe/Ti oranları sabit değildir ve Mn/Ti oranındaki artış ile doğru orantılı bir ilişki sergiler. Sadece bu davranış bile iki numune grubunun birbirinden kolayca ayrılabildiğini gösteren bir kanıttır. Sonuç olarak, Grup 1 numunelerinde Fe ve Mn'nin girdilerinin birbirleriyle ilişkili olmadığı ve Grup 2 numunelerinde Fe ve Mn'nin girdilerinin birbirleriyle ilişkili olduğu söylenebilir.



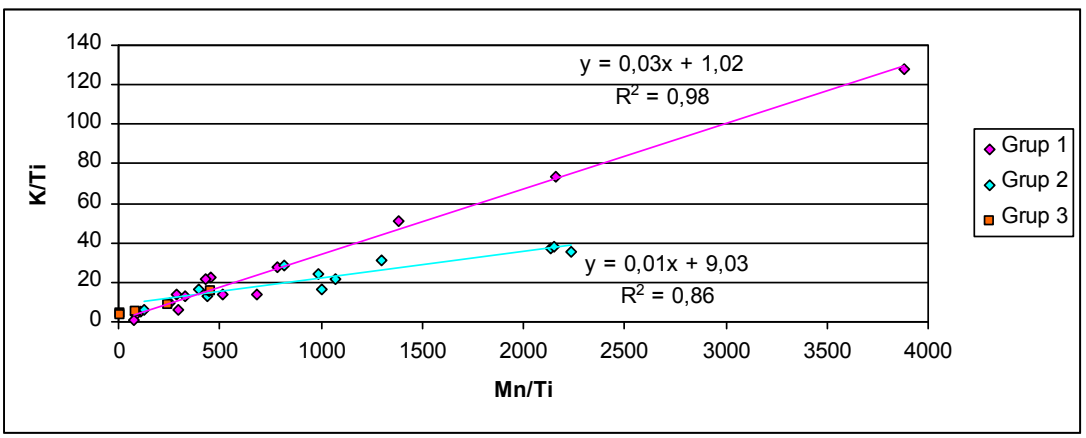
Şekil 6.28. Bütün Mn-mineralizasyonu içeren numunelerin Fe/Ti-Mn/Ti ilişkisi (Diyagramdaki doğru denklemi ve R^2 değeri Grup 2'ye aittir)

Numunelerin Ca/Ti-Mn/Ti oranları arasındaki ilişkilere bakıldığında, gruplar arasında farklı iki dağılımın olduğu görülür (Şekil 6.29). Ca içeriği yüksek olan grup 2 numunelerinde, Mn/Ti ile Ca/Ti oranları doğru orantılı lineer bir ilişki gösterir. Ca miktarı düşük olan numunelerde ise Mn/Ti oranı Ca/Ti oranından bağımsız değiştiği görülür. Bu numunelerde bir lineerlik gözükmesine rağmen Ca/Ti oranındaki değişim sınırlı kalır.



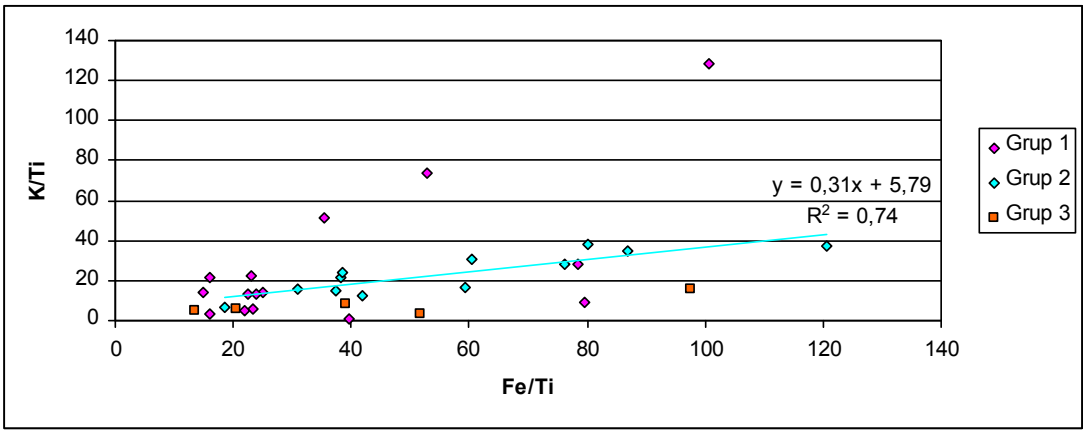
Şekil 6.29. Bütün Mn-mineralizasyonu içeren numunelerin Ca/Ti-Mn/Ti ilişkisi

Numunelerin K/Ti-Mn/Ti oranları numune gruplarına bakılmaksızın lineer bir dağılım sergiler (Şekil 6.30). Numunelerin tümünün başlangıcının orijin olması, Mn/Ti ve K/Ti arasındaki çok güçlü bir ilişkiyi işaret eder. Bunun yanı sıra, Grup 1 numunelerinin dağılımının oluşturduğu eğim, grup 2 numunelerinin oluşturduğu dağılımın eğiminden daha dike yakındır.



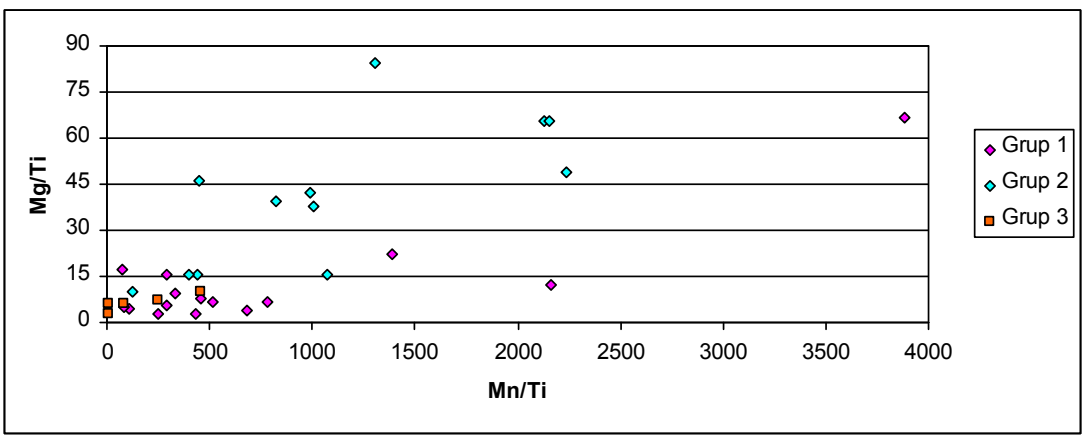
Şekil 6.30. Bütün Mn-mineralizasyonu içeren numunelerin K/Ti-Mn/Ti ilişkisi

Numunelerin K/Ti-Fe/Ti oranları arasındaki ilişkiye bakıldığında, grup 1 ve grup 3 numunelerinin dağılımlarında herhangi bir ilişki görülürmezken, grup 2 numunelerinin dağılımının lineer bir hat boyunca geliştiği görülür (Şekil 6.31).



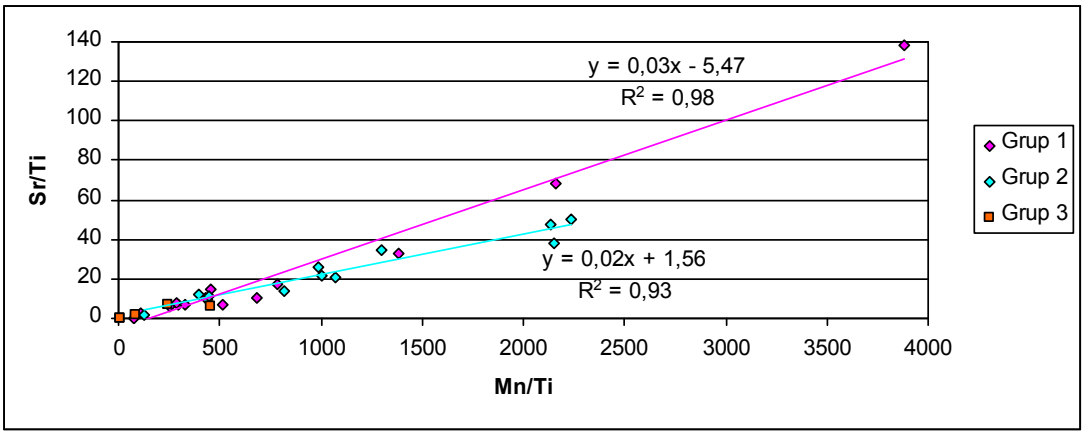
Şekil 6.31. Bütün Mn-mineralizasyonu içeren numunelerin K/Ti-Fe/Ti ilişkisi

Numunelerin Mg/Ti-Mn/Ti oranları arasındaki ilişkilere bakıldığında, grup 1 numunelerinin Mg/Ti oranlarının sabit kaldığı görülür (Şekil 6.32). Grup 1 numunelerinin bu dağılım ilişkisi, Mg içeriklerinin detritik kökenini yansıtır. Grup 2 numuneleri ise kabaca doğru orantılı bir dağılım sergiler.



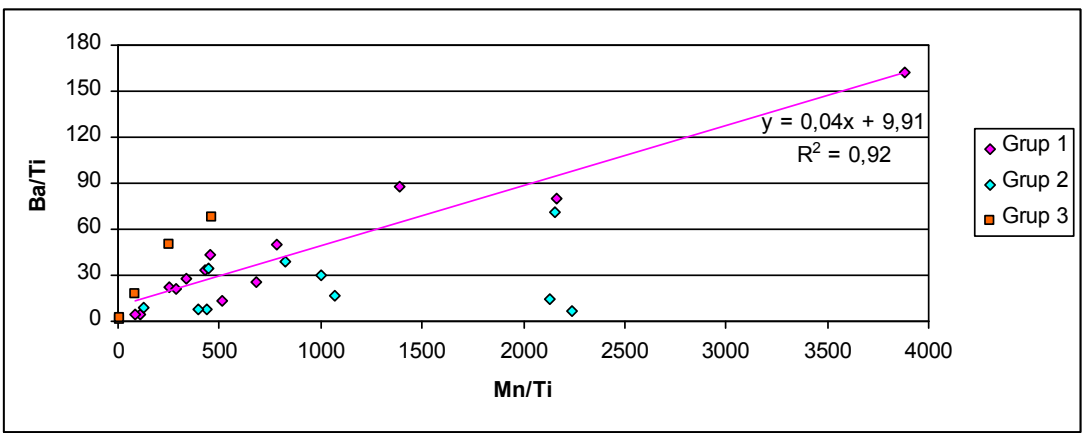
Şekil 6.32. Bütün Mn-mineralizasyonu içeren numunelerin Mg/Ti-Mn/Ti ilişkisi

Numunelerin Sr/Ti-Mn/Ti oranları arasındaki ilişkilere bakıldığında, bütün gruplarda net bir pozitif doğrusallığın olduğu görülür (Şekil 6.33). Grup 1 numunelerinin dağılımının eğimi az da olsa grup 2 numunelerinin dağılımının eğiminden fazladır. İki numune grubunda da Mn ve Sr içeriklerinin Ti içeriğinden bağımsız hareket ettiği gözlenir.



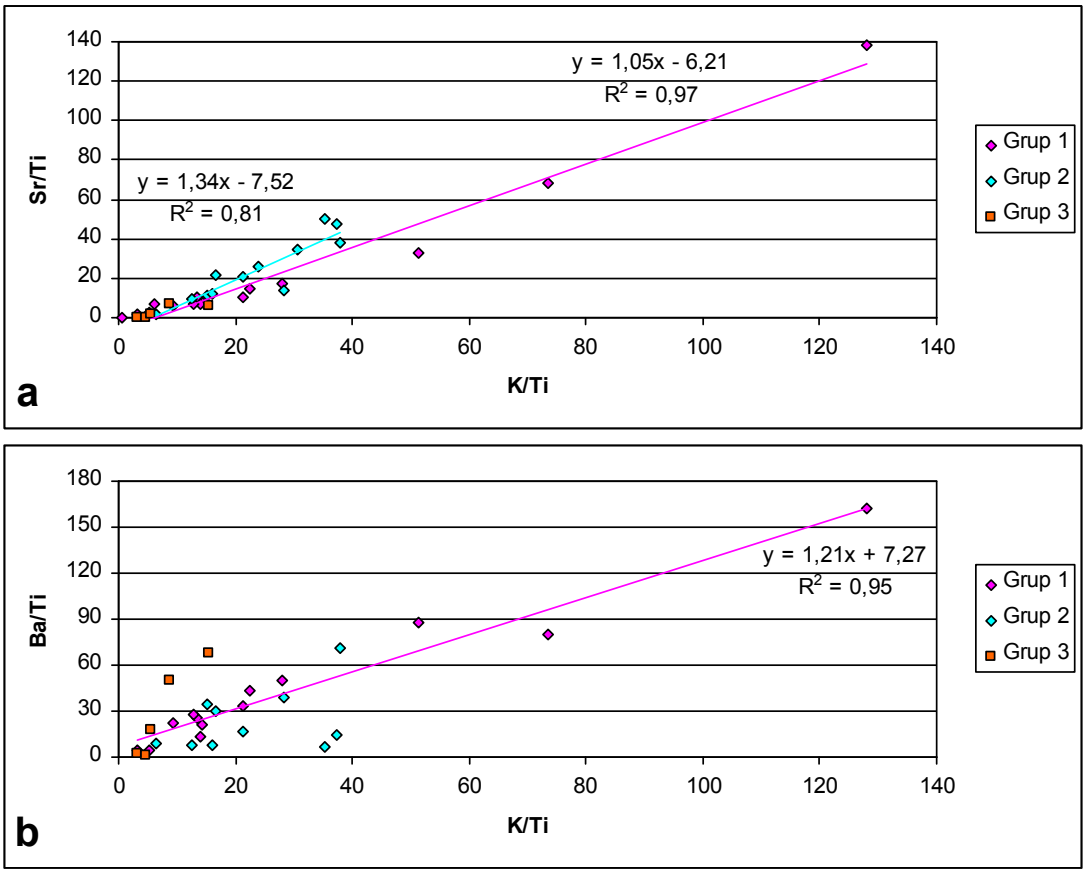
Şekil 6.33. Bütün Mn-mineralizasyonu içeren numunelerin Sr/Ti-Mn/Ti ilişkisi

Numunelerin Ba/Ti-Mn/Ti oranları arasındaki ilişkiler incelendiğinde, grup 1 ve grup 3 numunelerinde net bir pozitif değişim gözlenir (Şekil 6.34). Grup 2 numunelerinin hattının eğimi ise daha düşük olmakla birlikte, bu grup numuneleri anlaşılabilir bir dağılım sistematiği sergilemez.



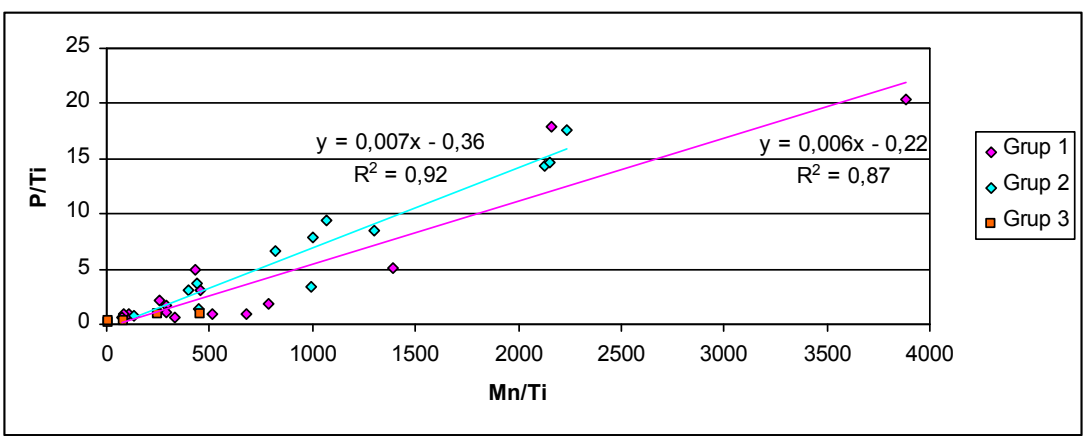
Şekil 6.34. Bütün Mn-mineralizasyonu içeren numunelerin Ba/Ti-Mn/Ti ilişkisi

Numunelerin Sr/Ti-K/Ti dağılımları numune gruplarına bakılmaksızın doğru orantılı bir dağılım sergiler (Şekil 6.35-a). İki grubun da başlangıç noktaları orijindir ve doğrusallıkları birbirlerine çok yakındır. Bununla beraber, grup 2 numunelerinin dağılımlarının eğimi Grup 1'in numune dağılımlarının eğiminden daha fazladır. Numunelerin Ba/Ti-K/Ti oranları arasındaki ilişkilerin ise grup 1 ve grup 3 numuneleri için doğru orantılı olduğu görülmektedir. Grup 2 numuneleri için belli bir sistematik yoktur (Şekil 6.35-b).



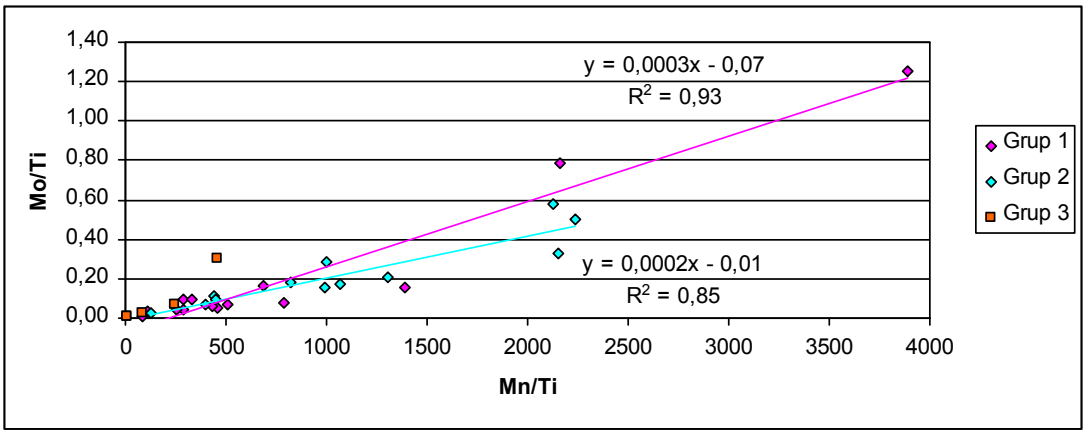
Şekil 6.35. Bütün Mn-mineralizasyonu içeren numunelerin a) Sr/Ti-K/Ti b) Ba/Ti-K/Ti ilişkileri

Numunelerin P/Ti-Mn/Ti oranları arasındaki ilişki incelendiği zaman, özellikle grup 2 numunelerinde çok net bir doğrusallık görülür (Şekil 6.36). Diğer grup numunelerinde de aşağı yukarı bir doğrusal hat izlenebilmektedir.



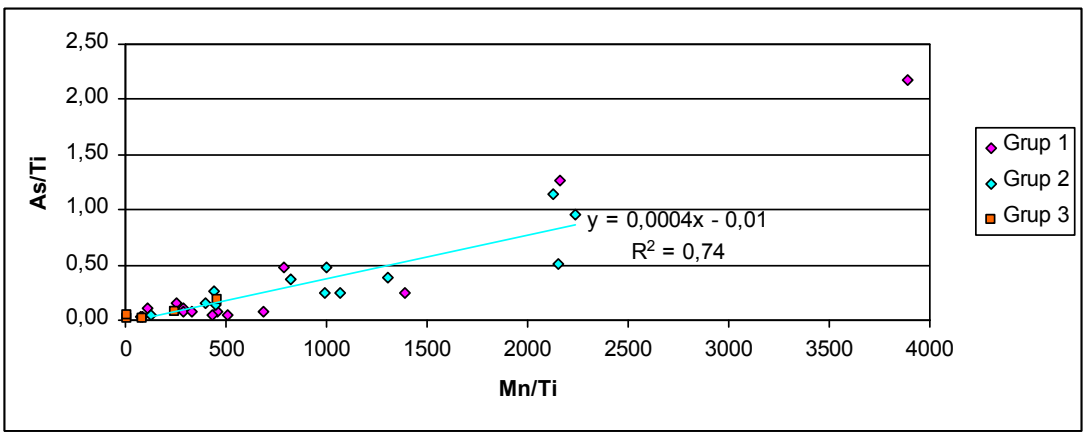
Şekil 6.36. Bütün Mn-mineralizasyonu içeren numunelerin P/Ti-Mn/Ti ilişkisi

Numunelerin Mo/Ti-Mn/Ti oranları arasındaki ilişkiler incelendiği zaman, grupların hepsinde aşağı yukarı lineer bir değişim gözlenir (Şekil 6.37). Mn/Ti oranlarındaki artışların Mo/Ti oranlarına yansıdığı açıkça gözlenebilir.



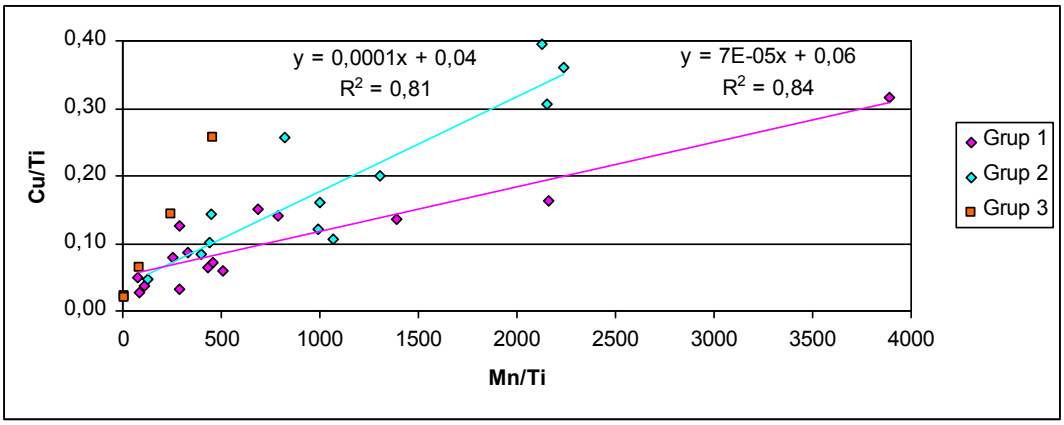
Şekil 6.37. Bütün Mn-mineralizasyonu içeren numunelerin Mo/Ti-Mn/Ti ilişkisi

Numunelerin As/Ti-Mn/Ti oranları arasındaki ilişkiler incelendiği zaman, iki numune grubunda da doğrusal bir ilişki görülür (Şekil 6.38). Fakat en iyi ilişki grup 2 numunelerinde gelişmiştir.



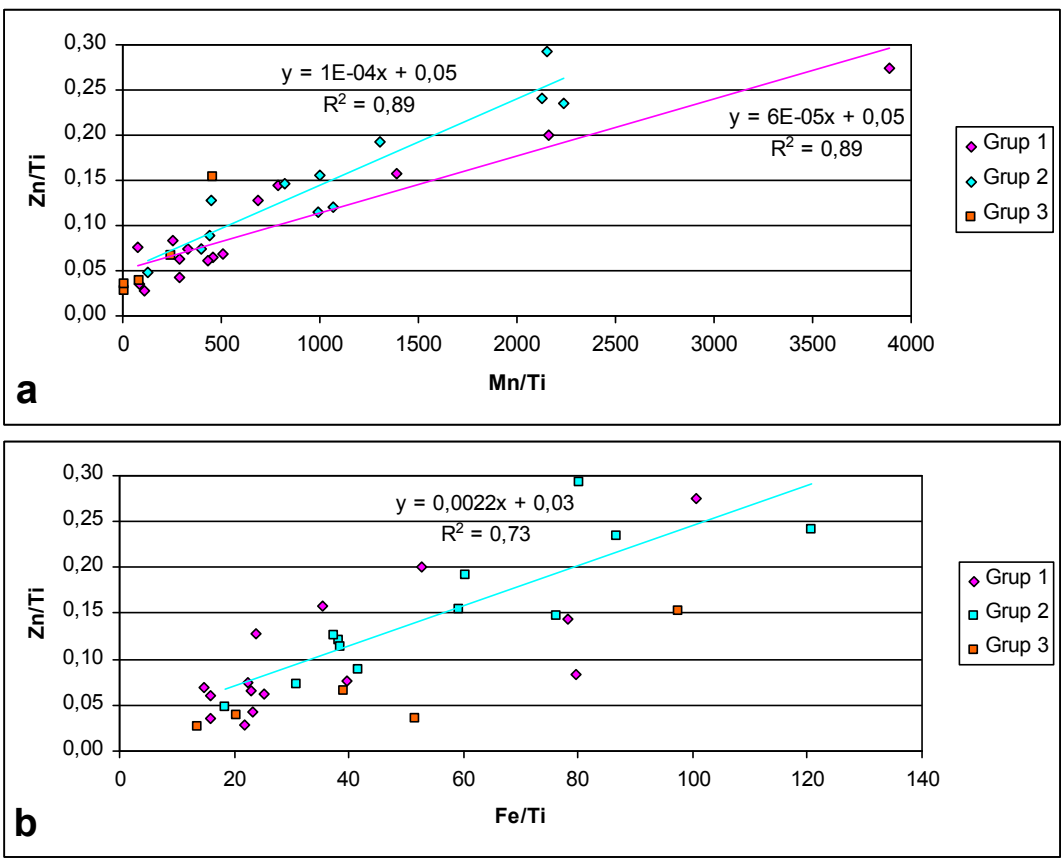
Şekil 6.38. Bütün Mn-mineralizasyonu içeren numunelerin As/Ti-Mn/Ti ilişkisi

Numune gruplarından grup 1 ve grup 2'nin Cu/Ti-Mn/Ti içerikleri arasındaki ilişki her ne kadar yaklaşık olarak doğru orantılı bir ilişki sergilese de saçılım miktarı fazladır (Şekil 6.39). Grup 1 numunelerinin dağılımı çok daha net bir doğrusallık sunar.



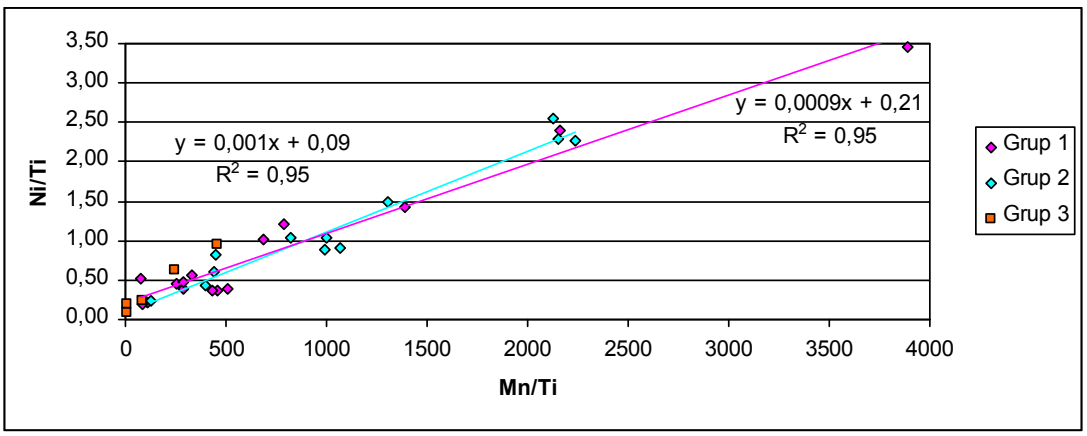
Şekil 6.39. Bütün Mn-mineralizasyonu içeren numunelerin Cu/Ti-Mn/Ti ilişkisi

Tüm numune gruplarının Zn/Ti-Mn/Ti oranları doğru orantılı bir dağılım ilişkisi sergiler (Şekil 6.40-a). Numunelerin Zn/Ti-Fe/Ti oranları arasındaki ilişkiye bakıldığında sadece grup 2 numunelerinin kısmen doğru orantılı ve lineer bir ilişki sergilediği görülür (Şekil 6.40-b).



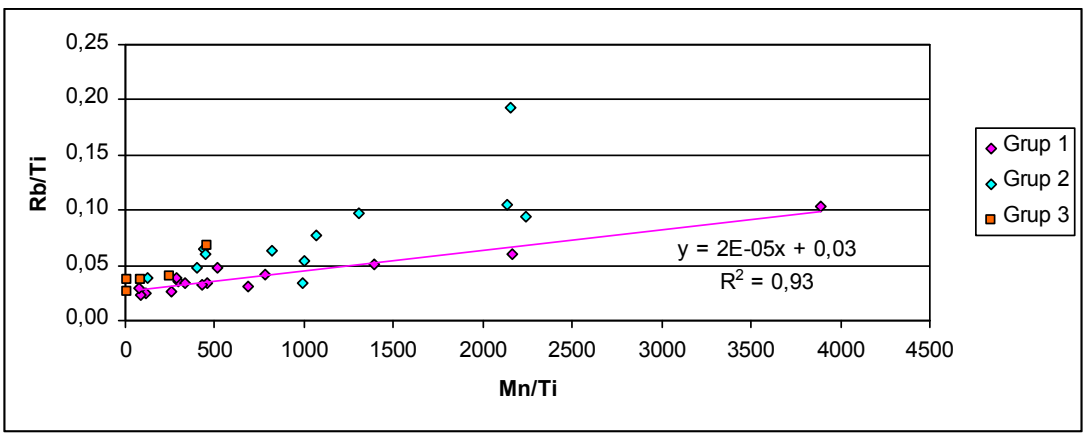
Şekil 6.40. Bütün Mn-mineralizasyonu içeren numunelerin a) Zn/Ti-Mn/Ti b) Zn/Ti-Fe/Ti ilişkileri

Tüm numune gruplarının Ni/Ti-Mn/Ti oranları arasındaki ilişkiler incelendiği zaman (Şekil 6.41), açık bir lineer ilişki görülür. Grup 1 ve grup 2 numunelerinde Ti içerikleri ne olursa olsun Mn ve Ni, Ti'den bağımsız hareket etmektedir. Grup 1 ve grup 2 numunelerinin eğimleri de birbirine oldukça yakındır.



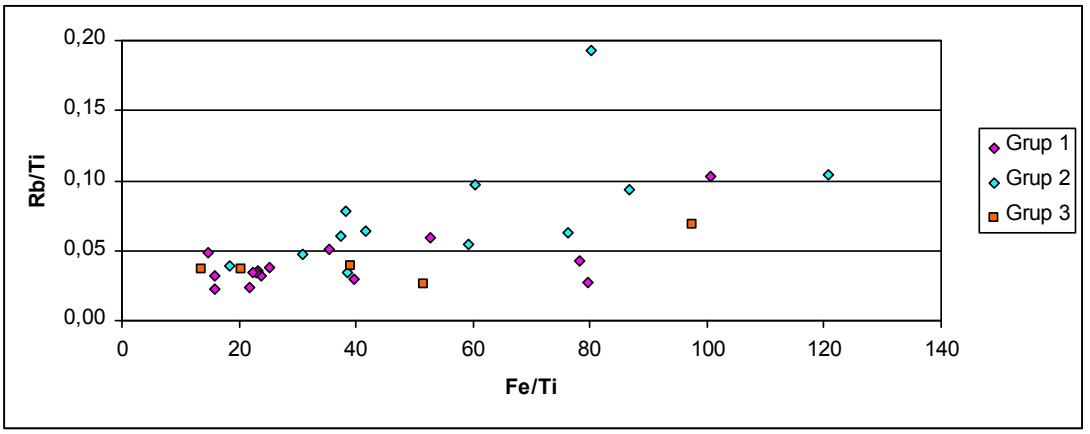
Şekil 6.41. Bütün Mn-mineralizasyonu içeren numunelerin Ni/Ti-Mn/Ti ilişkisi

Tüm numune gruplarının Rb/Ti-Mn/Ti oranları arasındaki ilişkiler yaklaşık doğru orantılı ve doğrusaldır (Şekil 6.42). Grup 1 ve grup 2 numunelerinin eğimleri yaklaşık olarak birbirine benzerlik gösterir.



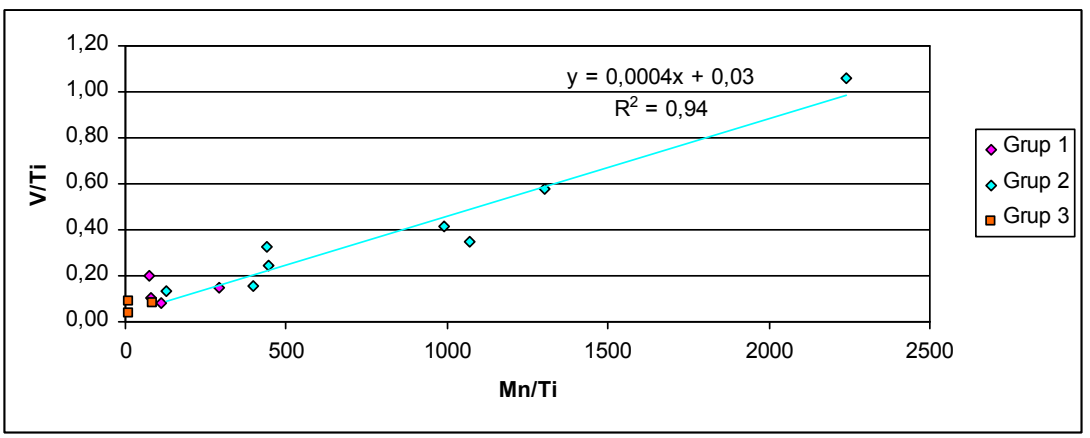
Şekil 6.42. Bütün Mn-mineralizasyonu içeren numunelerin Rb/Ti-Mn/Ti ilişkisi

Tüm numune gruplarının Rb/Ti-Fe/Ti oranları arasındaki ilişkiler yaklaşık olarak doğru orantılı ve doğrusaldır ve grup numunelerinin eğimleri birbirlerine yakınlık gösterir (Şekil 6.43).



Şekil 6.43. Bütün Mn-mineralizasyonu içeren numunelerin Rb/Ti-Fe/Ti ilişkisi

Tüm numune gruplarının V/Ti-Mn/Ti oranları arasındaki ilişkiler incelendiğinde sadece grup 2 numunelerinde lineer bir değişim gözlenir (Şekil 6.44). Grup 1 ve grup 3 numunelerinin çoğunda V içeriği tespit sınırı altında kaldığından dolayı, diyagrama yansıtılmamıştır.



Şekil 6.44. Bütün Mn-mineralizasyonu içeren numunelerin V/Ti-Mn/Ti ilişkisi

7. TARTIŞMA

Binkılıç'ta çalışılan sahanın stratigrafisinde Miyosen dokunağının hemen altında dört farklı litolojik birim ayırt edilmiştir: 1) kireçtaşı, 2) piritli kiltaşı, 3) kahverengi kiltaşı, 4) yeşil kiltaşı ve 5) Mn-mineralizasyonlu kısım. Bu litolojiler, alttan üste doğru birbirleri ile geçişli olarak ve tekrarlanarak şu sırada gelişmektedir (Şekil 6.5):

1. Piritli kiltaşı (P)
2. Marn-Kireçtaşı-(Piritli kiltaşı) (Kmk-K-P)
3. Ana Mn-mineralizasyonu (Mn)
4. (Piritli kiltaşı)-Kireçtaşı-Mn mineralizasyon bantları-Marn (P-K-Mn-Kmk)
5. Marn-Kiltaşı-Piritli kiltaşı seviyeleri (Kmk-Kk-P)
6. Piritli kiltaşı (P)
7. Kahverengi Kiltaşı-İnce Mn mineralizasyon bantları (IMMB)-(Kk)
8. Yeşil Kiltaşı (Yk)
9. Çakıllı kumtaşı (Mç)

7.1. Oligosen Yaşlı İstifte Ayırt Edilmiş Farklı Litolojilerin Jeokimyasal İlişkisi

Çalışılan istifte gözlenen litolojik birimler hazırlanan stratigrafik sütun kesitte gösterilmiştir (Şekil 6.5). Bu istifte litoloji türlerinden bazıları birkaç seviyede tekrarlayarak gelişirken (örneğin, piritli kiltaşı-Kk ve Mn-mineralizasyonu), bazıları dereceli olarak artıp ve daha sonra dereceli olarak azalmaktadır (marn-kireçtaşı-marn ardası). Bununla birlikte istifteki hakim litoloji kahverengi görünümlü kiltaşı seviyesidir. Tüm bu farklı litolojilerin gelişiminin ve kökeninin anlaşılması için gerçekleştirilen mineralojik ve jeokimyasal çalışmalar Mn-mineralizasyonunun gelişiminin anlaşılması için önemli ipuçları sağlamıştır.

Çalışma sahasından toplanan numunelerin tümünün kökeni (provenans) ve köken farklılaşmasını anlamak için, ilk önce konservatif elementlerin (jeokimyasal olarak kolay hareket etmeyen) davranışları çalışılmıştır. Bu tür konservatif elementlerin oksit bileşenlerinin çözünürlüğü çok düşük olduğundan, sedimanter sistemlere partikül olarak (detritik) taşınırlar (Langmuir, 1997). Buna ilave olarak, bu tür bileşiklerin çözünürlükleri, diyajenez sırasında da çok düşüktür ve diyajenezden etkilenmedikleri için sistemin ilksel şartları hakkında ideal bilgiler vermektedirler.

Bu amaçla oluşturulan numunelerin Al-Ti içeriklerinin dağılımını gösteren diyagramda, yeşil kiltaşları dışında kalan (Yk grubu) numunelerin hepsinin, bir lineer hat üzerine düştüğü gözlenmektedir (Şekil 6.7). Al/Ti oranının birçok numune grubu için sabit kalması, detritik malzemelerin kaynağının çalışılan stratigrafik istifte değişmediğine işaret ederken, yeşil kiltaşı numunelerinin Al/Ti oranının değişmesi ise detritik kaynağının bir şekilde değişiklik geçirdiğine işaret etmektedir. Yeşil kiltaşı numunelerinin stratigrafide düşünülen Oligosen-Miyosen dokunağının altında bulunması, Oligosen-Miyosen geçişinde çökel kaynağında bir çeşitlenmenin gelişmiş olabileceğine işaret etmektedir. "Mn" grubu numunelerinin de oluşan hat üzerine düşmesi, Mn-mineralizasyonunda da detritik malzemenin varlığına işaret etmektedir. Mn-mineralizasyonu içindeki detritik malzemenin varlığı iki şekilde açıklanabilecektir:

1) Mn-mineralizasyonu, kökeni detritik olan kayaları replase ederek gelişmiştir,
2) Mn-mineralizasyonu, sinjenetik olarak deniz tabanında gelişirken detritik girdi gelmeye devam etmiştir.

Oluşturulan diyagramda "Mn" grubu minerallerinin Al-Ti içeriklerinin kireçtaşı numunelerinin Al-Ti içeriklerinden bile az olduğunu göstermektedir. Bu değerlerin az olması mineralizasyonun sinjenetik olarak deniz tabanında geliştiğini işaret etmektedir. Bu konu "Ana mineralizasyon zonu" kısmında tartışılarak ifade edilecektir.

"Piritli kiltaşı" numunelerinden bir çoğunun bu hat üzerine düştüğü halde bir kaçının bu hat üzerine düşmemesinin sebebi jeolojik/jeokimyasal bir sebebin ötesinde teknik/enstrümantal bir problem ile ilişkili olmalıdır:

1) Bu numune matriksinin diğer numune türlerinden farklı olması, analiz sonuçlarının enstrüman yazılımı tarafından doğru hesaplanmasını engellemiş olabilir ve/veya
2) Numuneler hazırlandıktan sonra analize alınıncaya kadar geçen uzun bekleme süresi (~1 yıl), numunelerde bulunan indirgenmiş kükürt'ün (S) oksidize olmasına ve numunelerin bozulmasına sebep olmuş olduğundan bazı elementlerin sonuçlarının doğru alınması engellenmiş olabilir.

Numunelerin Si-Ti miktarlarının dağılımı incelendiğinde, "Mn" grubu hariç bütün numune gruplarının doğru orantılı olarak lineer bir hat üzerine düştüğü gözlenir (Şekil 6.8). Bu tür bir ilişki, tüm numune gruplarının Si içeriklerinin detritik kökenli olduğuna işaret etmektedir. Büyük oranda Si/Ti oranı, değişen sedimantasyon hızına rağmen sabit kalacak bir şekilde gelişmiştir (Şekil 6.4); çünkü, sedimantasyon hızının değişimine bağlı Si ve Ti'nin miktarları değişse de kaynak aynı kaldığı sürece, Si/Ti oranı sabit kalacaktır. Bu da çökel kaynağının (provenans) fasiyes değişimine rağmen değişmediğine işaret etmektedir. Mn-mineralizasyonu içeren numunelerin bir kısmının oluşan lineer hattın dışına düşmesi, hidrotermal akışkanlar ile ilave Si girdisine bağlı olmalıdır. Yeşil kiltaşı numunelerinin (Yk grubu) Si-Al içerikleri diğer numune grupları ile beraber lineer hat üzerine düşmektedir (Şekil 6.9). Bu davranış Al-Ti içeriklerinin dağılımlarından farklıdır. Yeşil kiltaşı numunelerinin (Yk grubu) Al-Ti içeriklerinin dağılımı azalan Al içerikleri ile alakalı olmalıdır (Şekil 6.7). Al miktarındaki azalma, stratigrafide aşağıdan yukarıya doğru kil minerallerinin türünde bir farklılaşmanın olabileceğine işaret etmektedir.

Numunelerin Si-Al dağılımlarına bakıldığında, yeşil kiltaşı grubu dışında kalan numune gruplarının lineer hat üzerine düştüğü gözlenmektedir (Şekil 6.9). Yeşil kiltaşı numunelerinin bu hat üzerine düşmemesi, Al miktarının arttığını düşündürmektedir. Bu oranın farklılaşması ancak değişen kil türleri ile açıklanabilir. Mineralizasyon içeren numunelerin Si/Al oranının, oluşan lineer hat üzerine düşmesinin sebebi ise anlaşılamamıştır.

Numunelerin Fe-Ti dağılımlarına bakıldığında, iki farklı lineer dağılımın geliştiği gözlenmektedir (Şekil 6.10). Bunun nedeni, farklı dönemlerde farklı kaynaklardan gelen Fe girdisi ile açıklanabilir. "Mn" grubunun, mineralizasyon içermeyen

numuneler ile beraber bir davranış sergilemesi bir anlamda Fe'nin çoğunlukla detritik olarak taşındığını işaret etmektedir. Fe'nin ekzojenik kaynaklardan detritik olarak taşınması beklenen bir sonuçtur; çünkü, Fe'nin özelikle oksit koşullarda çözünürlüğü çok düşüktür (Hem, 1972). Bununla birlikte, Fe içeriği % 4'ün üstünde olan "Mn" grubu numunelerinde, Fe/Ti oranı artmaktadır. Bu artış Ti değerinin azalmasından ziyade Fe miktarındaki artışla ilişkilidir. Fe miktarındaki artış hidrotermal/hidrojenik girdi ile ilişkili olmalıdır. Fe'nin potansiyel girdisinin kaynağı bir sonraki bölümde tartışılacaktır.

Numunelerin Ni-Ti ve Rb-Ti dağılımlarına bakıldığında, tüm numune gruplarının (Yk grubu hariç) lineer hat üstüne düştüğü görülür (Şekil 6.12, Şekil 6.15-a). Kireçtaşlarında, Ni/Ti oranları Ti içeriğinden ziyade, Ni içeriğindeki artışa bağlı olarak yüksek miktarlara çıkmıştır. Denizel temiz bir kireçtaşında olması gereken Ni miktarı 20 ppm'dir (Mielke, 1979). Aynı zamanda, kalsitte bulunan Ca'nın yerine kolayca Ni geçebilmektedir ve dolayısıyla Ni anomalisi mineralizasyonu oluşturan akışkanlar ile sisteme girerken, alterasyon ya da diyajenezin bir izi olarak sistemde bulunabilecektir. Numunelerin Rb-Ti dağılımlarına bakıldığında "Yk" grubu hariç bütün kırıntılı ve Mn'li birimlerin aynı hat üzerine düştüğü görülür (Şekil 6.15-a). Mn'li birimlerin de bu hat üzerine düşmüş olması, mineralizasyon esnasında detritik girdinin işaretidir. Aynı zamanda, log Rb/Ti-log K/Ti diyagramında da kırıntılı birimler için (Yk grubu hariç) lineer ilişki geçerlidir (Şekil 6.15-b). Rb ve K elementlerinin birbirleriyle ilişkili olmasının nedeni birbirlerinin yerine geçebilme kabiliyetlerindendir. Mn numunelerinin bazılarının kırıntılı hattın üzerine düşmesi, bu numunelerin bileşiminde bulunan K içeriklerinin alüminosilikatlarla (illit, $K_{0,65}Al_{2,65}Si_{3,35}O_{10}OH_2$) ilişkisini gösterir (Şekil 6.15-b).

Numunelerin K-Ti miktarlarının dağılımlarına bakıldığında "Yk" grubu hariç bütün numune gruplarının aynı hat üstüne düştüğü görülür (Şekil 6.13). Bu tür bir dağılım K elementinin detritik birimler (partiküller) ile beraber taşındığına işaret etmektedir. Numunelerin K/Al ve K/Si oranlarının dağılımına bakıldığında (Şekil 6.14-a, Şekil 6.14-b), "Yk" grubunun K içeriklerinin diğer numune grupları ile mukayese edildiğinde az olduğu görülür. Bu tür eksiklik kil mineral türündeki değişimden kaynaklanır. "Mn" grubu numunelerinin bir çoğu (özellikle yoğun Mn içeren numuneler) lineer hattın dışında kalmıştır. Bu farklılık K elementinin kil mineralleri

yerine farklı mineral fazlarında bulunması ile ilgili olmalıdır ve ana Mn-mineralizasyonun kısmında açıklanacaktır.

7.2. Oligosen Çökellerinin Oluşumu ve Zaman-Mekan İçinde Evrimleşmesi

Çalışılan stratigrafik istif 3'e ayrılarak incelenmiştir:

1) Ana mineralizasyon zonunun altı (AMZA)
2) Ana mineralizasyon zonu (AMZ)
3) Ana mineralizasyon zonunun üstü (AMZU).

İstifin bu şekilde 3'e ayrılmasının sebebi, litolojide ve mineral içeriklerinin türünde zaman içinde gelişen temel farklılaşmalardır.

7.2.1. Ana mineralizasyon zonunun altı (AMZA)

Saha çalışmaları sırasında Mn-mineralizasyon seviyesinin en fazla 1 m altı gözlenebilmiş ve çalışılmıştır. En altta ince taneli çökeller yeşil renklidir ve pirit içermektedir. Kükürt içeriklerinin yüksek olması, bir şekilde sedimantasyonun veya erken diyajenezin anoksik/indirgen koşullarda geliştiğine işaret etmektedir. Bunun sebebi, pirit oluşumu için gerekli ligandın S^{-2} içermesindendir.

Denizlerde indirgen koşullar:

a) Deniz suyunun alt kısmının indirgen olması durumunda,
b) Deniz tabanının "oksijen-minimum" bölgesi (OMZ) içermesi durumunda,

gelişebilir. Birinci koşulu sağlayan durum modern Karadeniz havzasında günümüzde hüküm sürmektedir. Bu havzada deniz yüzeyinin ~150 m altından deniz tabanına kadar (~2500 m kalınlığındaki su sütunu) koşullar tamamıyla anoksiktir (Brumsack, 1989; Murray ve diğ, 2005).

İkinci koşulun sağlandığı ortamlar ise çoğunlukla üretkenliğinin çok yoğun olduğu deniz tabanı ve/veya havza yamaçlarındadır (kıtasal şelf). Deniz suyunda bolca bulunan sülfat ligandı, bu indirgen şartlarda bakteriyojenik (dissimilator) olarak indirgenerek sülfite dönüştürülür (Reaksiyon 7.1);

$$2CH_2O + SO_4^{-2} \Leftrightarrow 2HCO_3^- + H_2S \text{ (Westrich ve Berner, 1984)} \quad (7.1)$$

Bu sülfit daha sonra detritik sedimanlarla veya hidrotermal yollarla ortama girmiş Fe ile reaksiyona girerek piriti oluşturmaktadır (Reaksiyon 7.2);

$$2FeOOH_{(detritik)} + 6CH_2O + 3SO_4^{-2} \rightarrow 6HCO_3^- + FeS_{(makinavit)} + FeS_{2(pirit)} + 4H_2O \quad (7.2)$$

Çalışılan sahadaki sedimanların sığ denizel bir ortamda (kıtasal şelf) çökeldikleri düşünülmektedir (Gültekin, 1998). Mn numunelerinde gözlenen konkresyonel yapılar da bu düşünceyi doğrular niteliktedir (Şekil 5.10). Buna ilave olarak, Oligosen zaman aralığında ortamın derin deniz çökel ortamı olabileceğine yönelik bir öneri/veri şimdiye kadar ileri sürülmemiştir. Bu şartlar altında anoksik ortamın gelişebilmesi, ancak iki şart sağlandığında mümkün olacaktır:

a) Deniz tabanının üzerinde oksijen minimum (OMZ) bir su seviyesi gelişmişse ve/veya,
b) Derin denizin anoksik suları sığ kesimleri transgresyon/regresyon olayları sırasında basmışsa

Çalışılan sahadaki sedimanların çok yumuşak olmasından dolayı çökellerin ilksel dokularını görebilmek çok zordur. Bununla birlikte, çökellerin bantlaşma yapıları içermeleri oksik ortamda çökellerde gelişebilecek organizma faaliyetlerinin gerçekleşmediğinin bir kanıtıdır (biyotürbasyon). Bu tür eksiklik ise sedimanların çökeldiği andan itibaren anoksik ortamda geliştiklerini ifade eder. Bu tür bir kanıt aynı zamanda çökellerde piritin gelişiminin epijenetik olamayacağını ifade etmektedir.

Denizel ortamın çok derin olmaması durumunda; taban suyunun "oksijen minimim" oluşumu, ancak dalga ve dip akıntılarının hakim olamadığı ve üretkenliğin nispeten fazla olduğu korunaklı havzacıklarda gerçekleşebilir.

Alternatif olarak ileri sürülen sistem ise, derin denizlerin anoksik dip sularının sığ kesimleri basması sırasında gerçekleşebilir. Bu tür H_2S ile zengin sular sığ kesimlere ulaştığında ortam geçici süreler boyunca anoksik olabilmektedir (Frakes ve Bolton, 1992).

Toplanan jeokimyasal veriler ile çökelim ortamının türü tam olarak belirlenememiştir. Bunun belirlenebilmesi için piritli kiltaşlarının organik ve izotop jeokimyasal analizlerinin yapılması gerekecektir.

Piritin ve ince taneli çökellerin miktarı, stratigrafide aşağıdan yukarıya AMZ'nin tabanına doğru yavaşça azalmaktadır. Bu değişim, muhtemelen ortamın oksidasyon düzeyindeki değişimle ilgilidir. Aynı zamanda, çalışma sahasından toplanan numunelerdeki renk değişiminin bu dokunağa doğru geçişli olması, oksidasyon değişiminin yavaşça gerçekleşmiş olabileceğini destekleyen ilave bir kanıttır. Bu oksidasyon Reaksiyon (7.3)'de gösterildiği gibi gelişebilmektedir (kemootototrofik sülfit oksidasyonu);

$$H_2S + 2CO_2 + 2H_2O \rightarrow 2CH_2O + 2H^+ + SO_4^{-2} \qquad (7.3)$$

Bu tür reaksiyonlar, özellikle anoksik-oksik su sınırında (Oksiniya boyunca) bulunan kemootototrofik bakterilerce, günümüz Karadeniz'inde yoğun bir şekilde gerçekleştirilmektedir (Jørgensen ve diğ, 1991).

Pirit oksidasyonu deniz suyunun anoksikten oksik taban suyuna dönüşmesi ile de gerçekleşebilecektir. Bu şartlar altında oksidasyon derecesi yükselen deniz suyu deniz tabanına diffüze olmuşsa, pirit oksidasyonu kolayca gerçekleşebilecek ve kiltaşları sarı-kırmızı bir renk kazanacaktır;

$$FeS_{2(pirit)} + 15/4O_2 + 7/2H_2O \rightarrow Fe(OH)_{3(\sim limonit)} + 2SO_4^{-2} + 4H^+ \qquad (7.4)$$

Bununla birlikte, benzer bir reaksiyon oksik yeraltı sularının, pirit içeren litolojiler ile etkileşime girmesi sonucu da gelişebilir. Bu tür bir reaksiyon mineralizasyondan çok sonraları gerçekleşeceğinden, ilksel ilişkilerin kaybolmasına yol açacaktır. Bununla birlikte, bu reaksiyon yeraltı suyunun oksijen içeriği sınırlı olduğu durumlarda ve geçirimsiz litolojinin hakim olduğu sistemlerde etkin bir şekilde gerçekleşemeyecektir.

Ana mineralizasyonun altında litolojinin Ca içeriği mineralizasyon içeren seviyeye doğru yavaşça artmaktadır (Şekil 6.4) ve bu değişim 2 parametreye bağlı olabilir:

a) fasiyes değişimi, ve/veya
b) havzanın oksidasyon şartlarındaki değişim

Fasiyes değişimi suyun östatik seviyesindeki değişim (iklim) ile ve/veya transgresyon/regresyon (iklim+tektonizma) hareketlerine bağlı olarak gerçekleşebilir. Havzanın oksidasyon derecesindeki değişim de iklim ve tektonik olaylardan etkilenebilecektir. Örneğin, günümüz Karadeniz'inin taban çökellerindeki $CaCO_3$'nün miktarı, Holosen'e göre artış göstermektedir (Çağatay, 1999; Melinte ve Oaie, 2009). Bunun sebebi, Karadeniz ile açık denizler arasındaki bağın kurulması ile tavan ve taban sularının oksidasyon derecesinin farklılaşması ve deniz yaşamında $CaCO_3$ kavkılı omurgasızların hakim duruma geçmiş olmasıdır. Bu tür bir hakimiyetin gerçekleşmesi sonucunda taban çökellerinde, karbonatların ana çökel olması kaçınılmazdır.

7.2.2. Ana mineralizasyon zonu (AMZ)

Ana mineralizasyon zonu genel görünümü itibariyle tabakalanmaya paralel gelişmektedir (Şekil 2.8). AMZ'nin taban dokunağı nispeten keskindir ve bu yönü ile diğer litolojilerin birbirleri ile olan ilişkilerinden farklıdır. AMZ'nin hemen altında (örneğin C serisi) ve üstünde (örneğin B serisi) piritli kiltaşı seviyelerinin geliştiği nadiren gözlenmiştir (Şekil 6.5 ve Şekil 6.17). AMZA ve AMZU'da bulunan piritli seviyelerin nadiren de olsa varlıklarının tespiti, mineralizasyon zonunda tespit edilen hollandit ve psilomelan/kriptomelan'nın oksit mineralleri olması, mineralizasyonun geliştiği ortamın oksidasyon derecesinin farklı olması gerektiği anlamına gelecektir.

AMZ'nin üzerinde gelişen 2 farklı stratiform ince Mn-mineralizasyon bantları (IMMB) ve AMZ'den toplanmış numunelerinin analizleri yapıldığında, mineralizasyon türünde bir farklılık olduğu tespit edilmiştir.

7.2.2.1. Binkılıç Mn mineralizasyonunun sınıflandırılması

Mn-mineralizasyonu değerlendirilirken göz önüne alınan iki temel element Mn ve Fe'dir. Bu iki elementin bir çok benzer fizikokimyasal özellikleri ve nispi farkları, mineralizasyonun gelişim aşamaları değerlendirilirken göz önüne alınmaktadır (Crerar ve diğ, 1982).

“Mn” grubu numuneleri sınıflandırmaya alınmadan oluşturulan Fe-Mn dağılımları, bir ilişki türetmemektedir (Şekil 6.20). Bunun üzerine, “Mn” grubu numuneleri, çevrelerinde gelişen kiltaşı ve kireçtaşlarının temel bileşenleri olan Si ve Ca göz önüne alınarak incelenmiştir. “Mn” grubu numuneleri, önce Ca içerikleri % 6’dan fazla ve az olanlar olarak ve daha sonra da Si içerikleri % 5’ten fazla ve az olanlar olarak iki ayrı gruba ayrıldıktan sonra Fe-Mn miktarlarına göre grafiklerde gösterilmiştir. Ca miktarı % 6’dan az olan numunelerin Fe içeriklerinin daha fazla olduğu gözlenmiştir (Şekil 6.21). Fe’nin miktarındaki artış detritik girdi ile alakalı olmalıdır - karbonat çökellerinin Fe içerikleri detritik çökellerden daha azdır. Bununla birlikte, yinede Mn-Fe arasında ters orantılı bir ilişki gözlenmektedir (Şekil 6.21). Bu ters orantı beklenen bir dağılımdır; çünkü, Fe miktarı artarken Mn’nin azalması hem detritik girdi ile ilişkili olabilir, hem de Mn ve Fe‘nin arasındaki oksitlenme hızı farkından kaynaklanabilmektedir (Crerar ve diğ, 1982). Bazı numunelerin Fe miktarındaki artışın Mn miktarındaki artıştan bağımsız olması (Şekil 6.22), hidrotermal girdi ile ilişkili olmalıdır.

Si miktarı % 5’ten fazla olan numunelerin Fe içeriklerinin daha fazla olduğu gözlenmiştir (Şekil 6.22). Bu durum, Fe’nin miktarındaki artışın çoğunun detritik girdi ile alakalı olduğunu gösterir. Bununla birlikte, yinede Mn-Fe arasında iki farklı numune grubu için anlaşılabilir bir ilişki gözlenememektedir. Bunun muhtemel anlamı; mineralizasyon gelişirken, Si bir ölçüde hidrotermal akışkanlar ile hareketlendirilmiştir ve anomali göstermiştir.

Mn numunelerinin Ca içeriğine göre % 8’den büyük olanlar ve küçük olanlar diye iki gruba ayrıldıklarında ve Si-Mn dağılımlarına göre incelendiklerinde iki farklı grubun net bir şekilde ortaya çıktığı görülmektedir (Şekil 6.23). Bu gruplardan Ca miktarı % 8’den az olanlarının Si-Mn içerikleri ters orantılı ve gayet düzgün bir dağılım sergilerken, diğer grup numunelerinin (nispeten ters bir ilişki gözükse de) davranışı anlaşılamamaktadır. Ca miktarı % 8’den az olan numunelerin Si-Mn içerikleri arasında ters orantılı bir ilişki ortaya çıkmaktadır. Bu ilişkinin sebepleri şu şekilde açıklanabilir:

1) Mineralizasyon sinjenetik ise: Deniz tabanında oluşan Mn mineralizasyonun hızı arttıkça, girdi hızı sabit olan detritik Si ile ters orantılı bir Si-Mn dağılımı sergileyecektir (Şekil 6.22).
2) Mineralizasyon epijenetik ise: Ana kayayı replase ederek gelişen mineralizasyon sırasında, Mn'nin miktarı arttıkça ana kayadan gelecek Si'nin miktarı nispi olarak düşecektir. Bunun sebebi, Ca ve Si arasındaki ters orantılı ilişkidir. Mineralizasyon kalsitçe zengin kayayı kolayca replase ederek kayada Mn miktarını arttırır ve Si miktarını azaltır. Buna karşılık, mineralizasyon Si miktarı fazla olan karbonat kayasını kolayca replase edemez, bu yüzden Si miktarı ve Mn miktarı az olur. Fakat unutulmamalıdır ki, replasman sırasında Si-Mn arasındaki ilişkinin mükemmel çok sağlam bir ters orantılı ilişki sergilemesi beklenemez.

İkinci grupta Mn ve Si arasında herhangi bir ilişki bulunmamasının sebepleri sinjenetik bir mineralizasyon ile açıklanabilse de epijenetik mineralizasyon ile açıklayabilmek kolay değildir.

Sinjenetik mineralizasyon sırasında eğer mineralizasyonun hızı çok fazlaysa ve mineralizasyonunun geliştiği bölgeye detritik malzeme girdisi sınırlı kalıyorsa (örneğin deniz tabanında gelişen hidrotermal kökenli bir tümsek) Mn miktarındaki artış, Si miktarından bağımsız gelişebilecektir.

Epijenetik mineralizasyon sırasında karbonat miktarı >%8 olan numunelerin replasmanı ile Ca miktarı azalıp Mn miktarı artarken, Si miktarının ise yaklaşık olarak sabit kalmasını açıklayabilecek mantıklı bir jeolojik metot düşünülememektedir.

Yapılan bu gözlemler sonucu, Binkılıç'ta gelişen "Mn" grubu numunelerinden AMZ ve IMMB'den toplananları, iki farklı gruba ayrılmışlardır. Bu gruplama genel olarak, "Mn" grubu minerallerde, Ca miktarı % 8'den fazla olanlar ve az olanlar şeklindedir.

Bu tür bir ayrım yapıldıktan sonra, numunelerin davranışların log Si/Ca-log Fe/Mn diyagramında incelenmiştir (Şekil 6.25). İki farklı numune grubu, Si/Ca oranına göre birbirlerinden açık bir şekilde ayrılmaktadır: Ca miktarı <% 8 olan numunelerin Si/Ca oranı >1 iken, Ca miktarı >% 8 olan numunelerin Si/Ca orani <1'dir. Her iki numune grubundaki Fe ve Mn miktarları birbirlerinden kolayca ayrılamamıştır. Bunu

tespit edebilmek için Fe ve Mn'nin Ti miktarına göre normalize edilmiş oranları çalışılmıştır (Şekil 6.28). İki farklı numune grubunun Fe ve Mn içerikleri farklı dağılımlar ortaya koymaktadır. Grup 1 numunelerinde Fe ve Mn'nin artışları birbirlerinden bağımsız olarak gelişirken, Grup 2 numunelerinde her iki elementin değişimi birbirine bağlı gelişmektedir. Bu davranış farkı, iki numune grubunun farklı oksidasyon koşullarının hakim olduğu ortamlarda gelişmesi ile alakalı olabilir. Grup 2 numunelerinin Ti ile normalize edilmiş Mn ve Fe değerlerinin birbirleri ile doğru orantılı olarak gelişmesi, mineralizasyon sırasında oksidasyon koşullarının sabit kalmasına bağlanabilir. Aynı şekilde, grup 1 numunelerinin Ti ile normalize edilmiş Mn ve Fe değerlerinin birbirleri ile ilişkisiz gelişmesi, mineralizasyon sırasındaki oksidasyon koşullarının değişken olduğuna işaret ediyor olabilir. Bu şartlar altında, Grup 1 ile temsil edilen mineralizasyon, değişken oksidasyon koşullarının hakim olduğu "açık" bir sistemde ve değişken fizikokimyasal özellikleri olan bir akışkan tarafından geliştirilebilir. Buna karşılık, grup 2 mineralizasyonu, değişken olmayan oksidasyon koşullarının hakim olduğu "kapalı" bir sistemde, fizikokimyasal özellikleri nispeten sabit kalan bir akışkan tarafından geliştirilebilir.

Mineralizasyon içeren numunelerin Mn/Ti ve Fe/Ti değerleri belli bir noktada toplanmamıştır (Şekil 6.28). Bu tür diyagramlarda numunelerin değerlerinin belli bir noktada toplanması, "mineralizasyonun" detritik bir kaynaktan gelmesi gerektiğini işaret edecektir (sebep jeokimya kısmında açıklanmıştı). Buna karşılık Fe/Ti-Mn/Ti değerlerinin saçılım (dağınıklık) göstermesi ise mineralizasyonun bir şekilde hidrotermal/hidrojenik kontrol altında gelişeceğine işaret etmektedir.

Mineralizasyon içeren numunelerin Ca/Ti ve Mn/Ti değerlerinin dağılımı incelendiğinde, iki farklı numune grubunu birbirlerinden ayrılmış olduğu gözlenir (Şekil 6.29). Grup 1 numunelerinin Ca/Ti değerlerinin düşük ve yaklaşık olarak sabit kaldığı gözlenmektedir. Buna karşılık Grup 2 numunelerinin Ca/Ti-Mn/Ti oranları doğru orantılı lineer bir dağılım sergilemektedir. Grup 1 numunelerinin Ca/Ti oranlarının sabit kalması ve düşük olması, mineralizasyonun muhtemelen $CaCO_3$ çökelirken gelişmediğini (veya çökelimin çok az olduğu sırada geliştiğini) işaret etmektedir. Grup 2 numunelerinin dağılımlarının doğru orantılı ve lineer olması ise mineralizasyonun gelişimini kontrol eden akışkanların, sedimanter $CaCO_3$ çökelimine ilave olarak hidrotermal $CaCO_3$'nün de çökelmiş olabileceğini

göstermektedir. Bu gözlem, aynı zamanda mineralizasyon içeren numunelerinin detritik olaylardan bağımsız olmaları gerektiğini ifade eder.

Numunelerin K/Ti, Sr/Ti, ve Ba/Ti değerlerinin Mn/Ti ve Fe/Ti ile oranları ile dağılımları incelendiğinde yaklaşık olarak doğru orantılı ilişkiler gözlenmektedir (Şekil 6.30, Şekil 6.31, Şekil 6.33, Şekil 6.34). Bu tür bir davranış K, Sr, ve Ba elementlerinin mineralizasyon ile beraber geliştiğini işaret etmektedir. Bu tür elementler, psilomelan, kriptomelan, ve hollandit gibi minerallerin parçası olarak gelişmektedir. Bununla birlikte, mineralizasyon şayet oksik denizel koşullarda gerçekleşmiş ise, metalleri taşıyan akışkanların Ba ve Sr'yi de taşımaları durumunda, $BaSO_4$ (Şekil 5.16) ve $SrSO_4$'nün oluşması sürpriz olmayacaktır. Bu tür minerallerin AMZ ve IMMB'deki varlıkları tespit edilecek olursa, mineralizasyonun gelişimini anlamak açısından çok önemli ip uçları anlaşılmış olacaktır. Bununla birlikte, bu elementlerin miktarlarının çok yüksek seviyelerde olması mineralizasyondan (endojenik) hidrotermal akışkanların sorumlu olabileceğini ifade eden önemli bir ip ucudur (Crerar ve diğ, 1982; Nicholson, 1992).

Mineralizasyonun hidrotermal olaylar tarafından kontrol edildiğini gösteren önemli parametrelerden biri de Fe/Mn oranlarıdır. Sedimanter birimler içinde gelişmiş Mn-yataklarında kökensel ayrımlar kuvvetli Fe-Mn fraksiyonlaşmaları yardımıyla anlaşılmaya çalışılmaktadır (Rona, 1978). Genel düşünceye göre, hidrotermal oluşan yataklarda Fe ve Mn arasında kuvvetli bir fraksiyonlaşma görülmektedir (Fe/Mn < 0,1) (Crerar ve diğ, 1982; Choi ve Hariya, 1992; Glasby, 2006). Hidrojenetik oluşan yataklarda ise fraksiyonlaşma görülmediğinden dolayı Fe/Mn oranları 1'e yakın değerler almaktadır (Rona, 1978). Bu ayrımın nedeni; Mn ve Fe'nin farklı seviyelerde çökeltilmesinden kaynaklanmaktadır (Crerar ve diğ, 1982). Eğer Mn ve Fe süreksizlik düzlemleri (fay, kırık gibi) boyunca ilerleyen hidrotermal bir akışkandan direk çökelecek olursa; Fe ya derin kısımlarda Fe-oksitler veya Fe-sülfürler olarak tutulur yada deniz tabanına ulaşır ulaşmaz oksik koşullarda çökeltilir. Mn-oksitler ise daha üst seviyelerde oksitlenebilmektedir (Crerar ve diğ, 1982). Böylece hidrotermal Mn yataklarında Fe/Mn oranları düşük değerler alır. Eğer Mn ve Fe birlikte deniz suyuna kazandırılırsa oksik koşullarda kuvvetli bir fraksiyonlaşma olmayacak ve birlikte çökelebileceklerdir (Fe/Mn~1). Binkılıç numunelerinin Fe/Mn oranları özellikle grup 2 numunelerinde çok düşük değerler

alır (ortalama ~0,06). Fe'nin büyük oranda detritik girdi ile desteklendiği grup 1 numunelerinde Fe/Mn oranlarının grup 2'e göre yükseldiği görülür. Fakat genel olarak değerler bir kaç numune hariç 0,1'in altında kalmıştır (Tablo 6.2). Stratigrafideki değişimde de Fe/Mn oranlarının çok düşük kaldığı gözlenmektedir (Şekil 6.2).

Mineralizasyonun hidrotermal olaylar tarafından kontrol edildiğinin bir diğer kanıtı ise Mo, As, Ni gibi elementlerin miktarlarının çok anomali gösteren seviyelere ulaşmalarıdır (Şekil 6.6). Buna ilave olarak Mo, As, Ni, Zn, ve Cu'nun Ti ile normalize edilmiş değerleri ve Mn ve Fe'nin Ti ile normalize edilmiş değerleri ile doğru orantılı dağılımlar sergiler (Şekil 6.37, Şekil 6.38, Şekil 6.39, Şekil 6.40, Şekil 6.41). Bu elementlerden As ve Mo içeriklerinin daha önceki çalışmalarda (Öztürk, 1997b; Öztürk, 1998; Gültekin, 1998) kullanılmamış olması büyük bir eksikliktir. Çünkü, As ve Mo içeriklerinin yüksek olması (Tablo 6.2), hidrotermal bir sistemin varlığını gösteren önemli bir ip ucu olarak nitelendirilmektedir (Nicholson, 1992; Hein, 2008).

İz element içeriği düşük olan Mn-yataklarının hidrotermal ve iz element içeriği yüksek olan yatakların ise hidrojenik kökenli oldukları düşünülmektedir (Murray, 1975; Crerar ve diğ, 1982; Choi ve Hariya, 1992). Binkılıç Mn-mineralizasyonu hidrotermal olarak geliştiği düşünülen yataklar ile kıyaslandığında, sadece Ni elementinde bir artış gözlenmiştir (Tablo 6.2). Hidrojenik kökenli Mn-yataklarında gözlenen iz element miktarlarındaki artışın sebebi; kristalleşme sürecinde, deniz suyunda çözünmüş olan metallerin, Mn mineralleri üzerine kuvvetli adsorbe olabilmesinden kaynaklanmaktadır (Murray, 1975). Bu türden bir artış Binkılıç numunelerinde gözlenmez (Tablo 6.2). Numunelerin Ni miktarlarındaki artışlar, hidrotermal akışkanların Mn gibi, Ni elementini de taşımış olma ihtimalinden kaynaklanmış olabilir (Maynard, 2010).

Tabakalanmaya paralel gelişen ince kireçtaşı seviyelerinin Mn-zenginleşmesi içinde gelişmesi, mineralizasyonun:

1) Muhtemelen epijenetik olarak kireçtaşının replasmanı şeklinde gerçekleşmediğini ve
2) Sin-sedimanter ve stratiform olarak, deniz tabanında gerçekleşmiş olabileceğini,

ifade etmektedir. Kireçtaşı içinde epijenetik olarak gerçekleşecek mineralizasyon, kayaç içinde hidrotermal/yeraltı sularının akış yönünde düzensiz (yamalı bohça gibi) gelişebilecek çözme/çözünme ve hidrotermal karst yapıları ortaya çıkaracaktır. Bu tür dokuların hiçbirisi mineralizasyon zonunda makroskopik olarak görülmemiştir. Buna ilave olarak, mineralizasyonun hem üst hem de özellikle alt dokunağı, alttaki ve üstteki birimler ile keskin geçiş gösterir (Şekil 5.4). Özellikle alt dokunak temiz kireçtaşından oluşmasına rağmen, gelişen mineralizasyon kireçtaşı tabakalanmasına paralel, keskin ve düzgün bir dokunak boyunca gelişir (Şekil 2.8). Mineralizasyon içinde gelişen tabakalanmaya paralel kireçtaşı bantları (Şekil 2.8), mineralizasyonun sürekli olmadığını, fasılalarla geliştiğini ve hidrotermal girdinin yavaşladığı zamanlarda sedimantasyonun hakim olduğunu işaret etmektedir.

AMZ ve IMMB'den alınan numunelerde gerçekleştirilen XRD analizleri opak mineral türlerinin çoğunlukla hollandit ($BaMn_8O_{16}$) ve kristomelan ($K_{1-1,5}Mn_8O_{16}$) /psilomelan ($Ba_2Mn_5O_{10}$) olduğunu ortaya çıkartmıştır. Bu tür Mn mineralleri metal-oksittir ve oluşmaları için yükseltgenmiş ortama ihtiyaç duyulmaktadır.

Mn mineralizasyonunun oksit mineralleri içermesi;

a) İlk mineralizasyon sırasında indirgenmiş ortamda çökelmiş Mn^{+2} (ve/veya Mn^{3+}) katyonlarının bulunduğu minerallerinin, diyajenez sırasında yükseltgen olan ortamda içinde Mn^{4+} ve/veya Mn^{6+} katyonları bulunduğu minerallerine dönüşmesini veya
b) İlk mineralizasyon sırasında yükseltgenmiş ortamda çökelmiş Mn^{+4} (ve/veya Mn^{+6}) katyonlarının bulunduğu minerallerinin fazlarının oluşmasını,

gerekli kılmaktadır.

Düşük sıcaklık Mn-mineralizasyonunun gerçekleşmesi için, Mn katyonlarının bir şekilde çökelecekleri yere taşınmaları gerekecektir. Elde edilen veriler şu ana kadar mineralizasyonun hidrotermal yollar ile taşındıklarını ileri sürecek kanıtlar sunmaktadır.

Binkılıç'ta Mn-mineralizasyonunun oluşumu için epijenetik (Öztürk, 1997a; Öztürk, 1998) ve sinjenetik (Gültekin, 1998) oluşum türleri önerilmiştir. Şu ana kadar elde

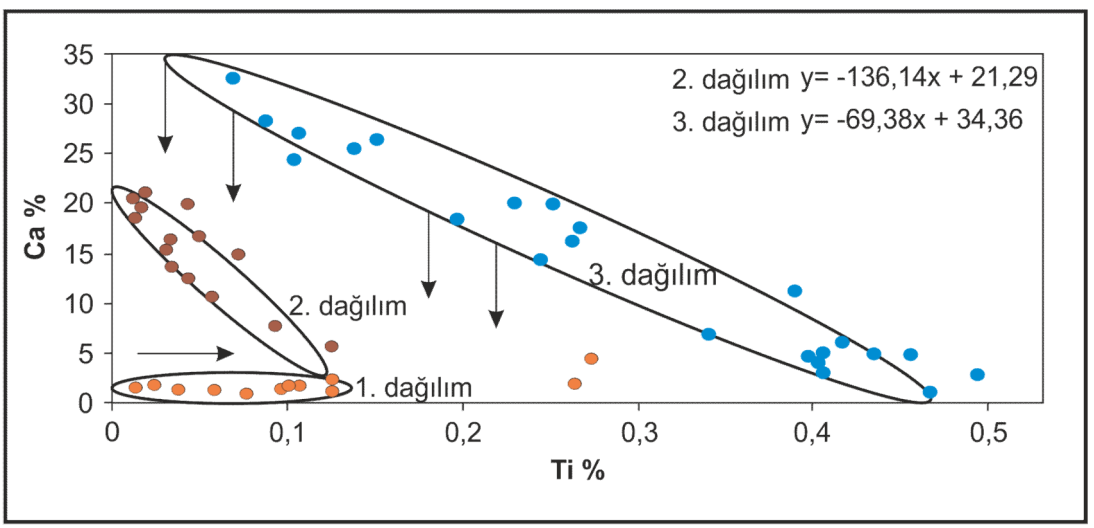
edilen jeolojik gözlemler ve jeokimyasal verilerin yorumlanması mineralizasyonun en azından kısmen deniz tabanında sinjenetik olarak geliştiği izlenimini vermektedir.

Mineralizasyonun sinjenetik geliştiğinin en önemli kanıtı tüm numune gruplarının 3 gruba ayrılarak sınıflandırılan "Mn" grubu numuneleri ile birlikte Ca-Ti diyagramında gösterilmesi sırasında elde edilmiştir (Şekil 6.16, Şekil 7.1).

Bu diyagramda ortaya çıkan 3 farklı dağılım 3 farklı numune grubuna göre gelişmiştir:

a) Grup 1 mineralizasyon numuneleri (1. dağılım)
b) Grup 2 mineralizasyon numuneleri (2. dağılım)
c) Mineralizasyon içermeyen numuneler (3. dağılım)

Mineralizasyon içermeyen numunelerin Ca ve Ti içerikleri arasında ortaya çıkan dağılımın ters orantılı olması beklenen bir ilişkidir; çünkü, Ti detritik girdi ile çökelme alanına girerken, $CaCO_3$ girdisi hidrojeniktir. Detritik malzemenin girdi miktarındaki artış hidrojenik $CaCO_3$ oluşumunu azaltacak ve/veya engelleyecektir.



Şekil 7.1. Sedimanter birimler ile manganlı birimlerin Ca-Ti dağılımları (Turuncu renkli 1. dağılım grup 1 numunelerini, kahverengi 2. dağılım grup 2 numunelerini ve mavi renkli 3. dağılım kimyasal-kırıntılı sedimanterleri göstermektedir)

Mn-mineralizasyonu içeren numunelerden Ca içeriği fazla olanlar, Ti ile ters orantılı lineer bir dağılım sergilemektedir. Bununla birlikte, Mn numunelerinin oluşturduğu bu ters orantılı dağılım, mineralizasyon içermeyen numunelerinin dağılımından farklıdır. Bu farklılığın sebepleri mineralizasyonun gelişimi hakkında önemli ipuçları

vermektedir. Ca içeriği, mineralizasyon içeren numunelerde kalsitte bulunmaktadır. Genel olarak, Mn mineralizasyonunun karbonatça zengin stratigrafik kısımda gelişmesi, mineralizasyonun epijenetik olarak karbonatça zengin kısımda sonradan gelişmiş olabileceği şeklinde de düşünülmesine yol açacaktır (Öztürk ve Frakes, 1995; Özturk, 1997a; 1998).

Mn-mineralizasyonu içeren numunelerin sergiledikleri dağılım için 3 önemli sorunun cevaplanması gerekecektir:

1) Grup 2 numunelerinin dağılımı neden lineer ve ters orantılı olarak gelişmiştir?
2) Grup 2 numunelerin lineer dağılımının eğimi, neden mineralizasyon içermeyen numunelerin eğiminden farklıdır?
3) Grup 2 numunelerin dağılımının X ekseni ile buluştuğu nokta neden Ca içermeyen Grup 1 numuneleri ile kesişmektedir?

Grup 2 numuneleri eğer önceden çökelmiş olan kireçtaşlarını replase ederek gelişmiş olsalardı, numunelerinin Ca-Ti içeriklerinin dağılımı, şekil 7.1'de aşağı doğru yönlenmiş olan oklarla gösterilen güzergahı izleyerek gelişmeliydi. Bu tür bir replasman ile gelişecek mineralizasyonun Ca ve Ti içerikleri, lineer bir hat üzerine düşmek yerine, mineralizasyon içermeyen numuneler ile mineralizasyon içeren grup 1 numunelerinin arasındaki alanda gelişi güzel dağılarak bulunması beklenecekti. Buna ilave olarak, replasman türünden gelişecek bir mineralizasyon, içinde geliştiği litolojiyi replase ederken, litolojide bir hacim küçülmesine yol açar (Barnes, 1997). Mineralizasyon sırasında gelişen bu türden bir hacim küçülmesi, Ti değerlerinin nispi olarak yükselmesine yol açacak ve replasman sırasında ilerlemesi gereken kimyasal değişimin de yatay ile gösterilen ok istikametinde gelişmesine neden olacaktır.

Trakya'da bilinen Mn-zenginleşmeleri Oligosen denizel ortam sedimanları içerisinde gelişmiştir. Bu zenginleşmelerin yanı sıra Eosen kireçtaşlarında gelişmiş yeni bir Mn-Fe zenginleşmesi bulunmuştur (Yıldız, 2012). Bu Eosen yaşlı Mn-Fe zenginleşmesinin Oligosen zenginleşmelerine zamansal ve mekansal olarak yakınlığı dışında, jeokimyasal benzerliği de bulunmaktadır (Yıldız, 2012). Fay kontrollünde Eosen kireçtaşlarında gelişen Mn-Fe zenginleşmesi, kireçtaşlarının içindeki karstların, hidrotermal akışkanlardan çökelen mineralizasyon ile doldurmasıyla oluşmuştur (Yıldız, 2012). Jeokimyasal açıdan, Eosen ve Oligosen'deki

zenginleşmelerin Mn-As, Mn-Ba, Mn-Sr ve Mn-Mo ikili ilişkileri birbirine benzerlikler sunar. Buna ek olarak, Eosen'deki zenginleşmeleri Fe/Mn oranları yüksektir ve bu da Fe'nin stratigrafik olarak Mn'den daha alt seviyelerde zenginleştiğini ifade eden önemli bir ipucudur. Eosen kireçtaşlarında gelişen Mn mineralizasyonundan edinilen bu gözlem, Fe iyonlarının hidrotermal akışkanlardan ilk önce ayrıldığını ve Mn iyonlarının ise oksidasyonun daha yüksek olduğu üst kısımlara hareket ettiğini ifade etmektedir. Binkılıç'taki Mn zenginleşmelerinin Fe miktarının nispeten düşük olması, detritik girdi dışında muhtemel Fe iyonlarının büyük bir kısmının derinlerde çökelmiş olacağını ifade etmektedir.

Sonuç olarak; Binkılıç'taki Mn-mineralizasyonu, kireçtaşlarının bir replasmanı olarak gelişmemiştir. Grup 1 ve Grup 2 mineralizasyon numunelerinin başlangıç noktalarının aynı noktadan başlayarak iki gruba ayrılması iki farklı mineralizasyon türünün kanıtıdır. Grup 2 mineralizasyonunun Ca-Ti içeriklerinin dağılımının eğimi, mineralizasyon içermeyen numunelerinden daha fazla olması ise kalsit girdisinin hidrotermal olması ile ilişkili olmalıdır. Bu tür bir girdinin kanıtı Ca/Ti-Mn/Ti diyagramında da gözlenmiştir (Şekil 6.29). Mineralizasyon içeren numunelerin Ti içerikleri mineralizasyon içermeyen numunelerin Ti içeriklerinden de düşüktür. Bu değerlerin düşük olması, buna karşılık kalsit olarak çökelen Ca miktarının mineralizasyon içermeyen numunelerden düşük olması, gelişen mineralizasyonun hızının karbonat çökeliminin hızından daha fazla olacağı anlamına gelmektedir.

7.2.2.2. Ana mineralizasyonun stratigrafisindeki element miktarı değişimleri

Ana mineralizasyon zonunda Si/Ti oranı A, B, ve C serisinde birkaç numune dışında sabit kalmaktadır (Şekil 6.17, Şekil 6.18). Artış gösteren değerlerin hidrotermal girdi ile alakalı olduğu düşünülmektedir. Fe/Ti ve Mn/Ti değerlerinin değişimi, A serisinde yaklaşık olarak birbirlerine paralel gelişirken, B serisinde yaklaşık olarak birbirleri ile ters orantılıdır (Şekil 6.17). C serisinde ise Mn/Ti oranları değişmesine rağmen, Fe/Ti oranlarında değişim gözlenmez (Şekil 6.18). Mineralizasyonun çalışma sahasında, serilerdeki bu farklılık Fe ve Mn'nin davranışlarının tek tip olarak gelişmediğini gösteren diğer bir ilave kanıttır. Ca/Ti oranının stratigrafideki değişimi A ve C serilerinde alttan üste doğru artarken, B serisinde değişmeden sabit kalır

(Şekil 6.17, Şekil 6.18). Ca içeriğindeki artış hidrotermal Ca girdisinin parajenetik evrenin ilerleyen aşamalarında gelişmiş olabileceğini gösterebilir.

Fe, Mn, ve Ca'nın Ti'ye oranlarının A, B, ve C kesitlerinde farklılıklar göstermesi, mineralizasyonun gelişiminin yatay yönde metresel ölçekte değiştiğine işaret etmektedir.

Mineralizasyon içeren numunelerden ince kesitler hazırlanıp çalışılamadığı için net bir parajenez çıkartılamamıştır. Optik olarak mineral türlerinin ve bu minerallerin ilişkilerinin belirlenememesi bu çalışmanın bir eksikliğidir.

7.2.3. Ana mineralizasyon zonunun üstü (AMZU)

AMZ'nin hemen üstünde gelişen ince kiltaşı/marn seviyesinin üzerinde birbirinden marn/kiltaşı ile ayrılmış iki tane ince (~10 cm) Mn mineralizasyon bandı (IMMB) gelişir (Şekil 6.5). AMZ'nin hemen üzerindeki kiltaşı-marn seviyesinde, B serisi numunelerinin toplandığı yerde, ince seviyeler halinde piritli kiltaşları gelişmektedir. Piritli seviyelerin varlığı, oksik ortamda gelişmiş Mn-mineralizasyonundan sonra, ortamın anoksik koşullara geçiş yaptığını işaret etmektedir. Fakat piritli kiltaşı-marn seviyelerinin mineralizasyonun geliştiği sahanın her tarafında gözlenmemesi piritin oksidasyon sonucu ortamdan uzaklaştırıldığı anlamına gelmektedir. Bu oksidasyon birinci IMMB çökelirken veya çok sonraları yer altı suları tarafından gerçekleştirilmiş olabilir. İkinci IMMB'nin ~50 cm üstünden itibaren ise yaklaşık 2 m. kalınlığında taban dokunağı geçişli pirit içeren kiltaşı seviyesi gelişir. Bu piritli seviyenin içinde ve en üstünde iki tane daha IMMB gelişmektedir (Şekil 6.5). Piritli seviyeye yakın ve nispeten içinde gelişen IMMB'nin altında ve üstünde ince kahverengi renkli kiltaşları gözlenir ki bu da kiltaşlarında gelişen oksidasyonu işaret etmektedir. Piritli kiltaşlarının ve IMMB'nin varlıkları sedimanter ortamın oksidasyon derecesinin devamlı değiştiğini işaret etmektedir. Piritli seviyenin en üstünde gelişmiş dördüncü IMMB'nin üzerinde piritli kiltaşı seviyesi artık gözlenmez ve bu da ortamın oksidasyon düzeyinin indirgen olmadığını işaret etmektedir.

Mineralizasyon serisinin 4-5 m. üstüne doğru, sedimanların karbonat içeriği stratigrafinin üstüne doğru yavaşça azalırken, Si ve S miktarı ise artış göstermektedir

(Şekil 6.3). Bu aralıkta litolojiler kireçtaşından marnlara sonra da kiltaşına geçiş göstermektedir (Şekil 6.3, Şekil 6.5). Buna paralel olarak, A ve B serilerinde Fe/Ti ve S/Ti oranları artarken, C serisinde Fe/Ti sabit kalırken, S/Ti içeriği bulunmaz. Kükürt miktarındaki artışın sebebi kiltaşı numunelerinde gözlenen pirittir. Dolayısıyla, S/Ti oranındaki artış bir şekilde çökel ortamının oksidasyon düzeyinin düştüğü ile ilişkili olmalıdır. Bu tür çökellerin gelişebilmesi için ortamının indirgenmesi

a) denizel ortamın oksidasyon düzeyinin düşmesi ile veya
b) sedimanların çökeliminin hemen ardından gelişen erken diyajenez sırasındaki oksidasyon düzeyinin düşmesi ile ilişkili olabilir.

Bunun nedeni, A ve B serilerinde ana mineralizasyonun üzerinde gelişmiş olan anoksik sedimantasyondur.

Bununla birlikte, pirit içeren kiltaşları ile hem üstündeki hem de altındaki birimlerin ilişkisi yaklaşık olarak stratigrafiye paraleldir, fakat düzensiz bir dokunak boyunca gelişir (Şekil 2.5, Şekil 2.8). Bu düzensiz dokunak,

1) sedimanların çökelimi sırasında denizel ortamın değişen oksidasyon düzeyi ile veya
2) sedimantasyondan çok sonra yeraltı sularının litolojilerdeki pirit ile reaksiyona girmesi ile gelişmiş olabilir.

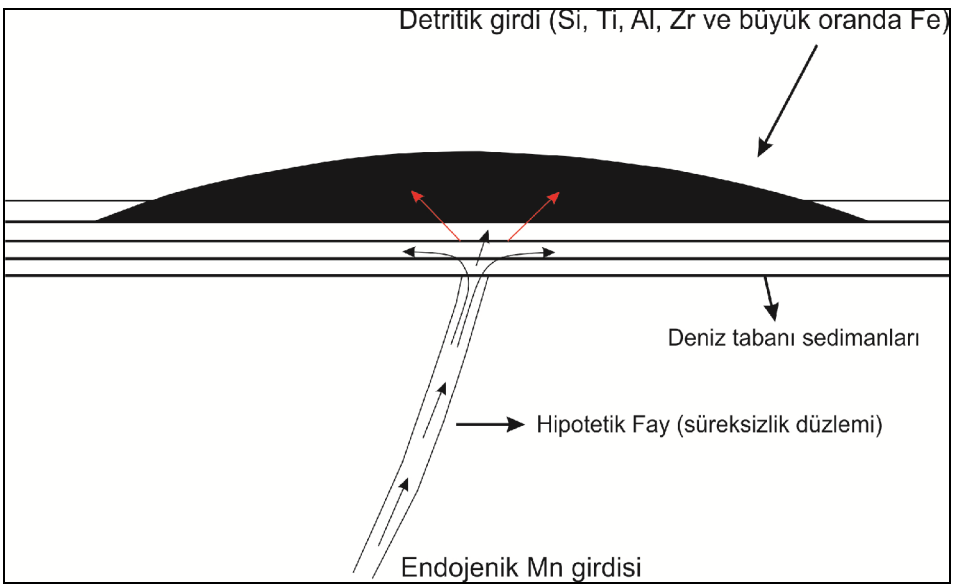
Denizel ortamda aniden değişen oksidasyon düzeyi, indirgenmiş ortamda çökelmiş pirit barındıran ince taneli tutturulmamış birimlerin, yukarıdan aşağı düzensiz olarak süzülen oksik deniz suyu ile reaksiyona girmesine sebep olacaktır. Alternatif olarak, oksik yeraltı suyu yer altında kiltaşı birimlerinde ilerlerken pirit içeren litolojiler ile karşılaştığında, ancak suyun ilerleme istikametinde reaksiyona girebilecek ve nispeten düzensiz oksidasyon bölgeleri gelişebilecektir.

Piritli kiltaşı üzerinde gelişen kahverengi kiltaşı seviyeleri (Kk-Kmk grubu) Oligosen-Miyosen dokunağının geliştiği seviyeye kadar yaklaşık olarak 15 m lik bir aralıkta devam etmektedir (Şekil 2.5). Bu dokunağa doğru kiltaşları kahverengiden yeşile doğru bir renk değişimi kazanır. Bu renk değişiminin litolojik bir değişim ile

ilişkili olduğu bir önceki kısımda jeokimyasal olarak da gösterilmiştir. Stratigrafinin bu kısımlarında da iki ayrı ince Mn-Fe mineralizasyon bantları gelişmektedir (Şekil 2.5). Bu mineralizasyonların, AMZ ve IMMB ile aralarındaki ilişki tam olarak çözülememiştir. Kiltaşlarının üstünde keskin bir dokunak ile tabanı çakıllı olan temiz kuvars kumu (Mç grubu) ile devam eden birim üzerlemektedir. Bu birimin yaşının Miyosen olduğu düşünülmektedir.

7.2.4. Mn mineralizasyonu için düşünülen hipotetik oluşum modeli

Crerar ve diğerleri (1982) tarafından deniz tabanında stratabound olarak gelişen hipotetik bir oluşum modeli önerilmiştir. Bu modele göre; Mn-mineralizasyonu, hidrotermal akışkanlar ile kırık zonları boyunca deniz tabanına taşınan Mn iyonlarının oksik koşullarla karşılaşması sonucu gelişmektedir (Şekil 7.2). Aynı zamanda, bu modelde Fe gibi sülfür ile reaksiyon veren elementler derin kısımlarda çökeltilir ve Ba-Sr gibi elementler ise deniz tabanında Mn-mineralizasyonu ile birlikte zenginleşir. Binkılıçtaki Mn-mineralizasyonlarının da Ba ve Sr içerikleri zenginleşmiş, Fe içerikleri ise derin taban sedimanlarında tutulmuştur (Eosen kireçtaşlarında; Yıldız, 2012). Bu nedenle, Binkılıçtaki Mn-mineralizasyonu numunelerindeki Fe'nin kökeni büyük çoğunlukla detritik iken (Şekil 6.22 ve Şekil 7.2), belli düzeyde hidrotermaldir (Şekil 6.10). Mn-mineralizasyonu devam ederken, aynı zamanda havza sürekli bir detritik partiküller ile beslenmiştir (Si, Al, Ti, Zr) (Şekil 7.2).



Şekil 7.2. Binkılıç'ta gelişmiş mineralizasyonun hipotetik oluşum modeli

8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Trakya bölgesindeki Binkılıç manganez zenginleşmeleri üzerinde yapılan jeolojik, petrografik ve jeokimyasal çalışmalar neticesinde 8 farklı sonuç ortaya çıkmıştır.

1) Binkılıç manganez yatağında parajenezi oluşturan Mn içeren mineraller hollandit ve kriptomelan (psilomelan)'dır. Numunelerde gözlemlenen gang mineralleri; kalsit, kuvars, montmorillonit, illit, muskovit, sepiyolit ve baritten oluşmaktadır.
2) Binkılıç sahasında gelişen manganez mineralizasyonu yatay yönde metresel ölçekte değişim gösterir ve iki türe ayrılır. Bu farklılık sedimantasyonun türüne ve hızına göre kazanılan bir özelliktir. Buna göre, ilk mineralizasyon türü kırıntılı sedimantasyonu (kil minerallerinin çökelimi) ile eş zamanlı gelişmiştir. İkinci sedimantasyon türü ise kimyasal ($CaCO_3$ çökelimi) sedimantasyonla eş zamanlı gelişmiştir. Dolayısıyla, Mn-mineralizasyonu gelişirken aynı zamanda detritik girdide havzayı beslemektedir.
3) Manganez numunelerindeki Mn-As, Mn-Mo, Mn-Ba, Mn-Sr ilişkileri ve Fe ile Mn arasındaki kuvvetli fraksiyonlaşma (Fe/Mn<0,1), manganezin kökeninin hidrotermal olabileceğine işaret etmiştir.
4) Manganez numunelerindeki Fe'nin kaynağının çoğunlukla detritik, bunun yayında belli bir oranda hidrotermal/hidrojenik olabileceği görülmüştür. Grup 1 numunelerindeki Fe (demir) içerikleri detritik kaynağı gösterirken, grup 2 numunelerindeki Fe içerikleri ekstra bir hidrotermal/hidrojenik katkıyı göstermektedir.
5) Manganez numunelerindeki Si/Ti–Si/Al içeriklerinin kırıntılı numune birimlerine oranla artış göstermesi ve manganlı numunelerde Mn-Si mineral(ler)inin bulunmaması Si içeriğinin detritik kökenden başka bir kaynağının olduğunu (hidrotermal) işaret etmiştir.

6) Ca-Ti diyagramında Mn-mineralizasyonu içeren grup 2 numunelerinin Ca/Ti oranının, stratigrafiyi oluşturan diğer kimyasal ve kırıntı birimlerin Ca/Ti oranından fazla olduğu gözlenir. Bu oranın artışı mineralizasyon esnasında ortama sağlanan ekstra bir hidrojenik/hidrotermal Ca girdisi ile açıklanmıştır.
7) Stratigrafik istifte incelenen kırıntılı numunelerden yalnız Yk grubunun kaynağının farklı olduğu anlaşılmıştır. Aynı zamanda, Mn-mineralizasyonu esnasında havzaya sağlanan detritik girdinin kaynağı da (Yk grubu dışında) diğer grupların kaynağı ile aynıdır.
8) Kırıntılı sedimanter birimlerin tabakalı, bantlı yapılarda gelişmiş olması ve canlı organizmaların faaliyetlerinin gözlenmemesi (biyotürbasyon gelişimi gibi) sedimantasyonun anoksik deniz suyunda geliştiği göstermiştir.

KAYNAKLAR

Alişan C., Gerhard J. E., Kuzey Trakya havzasında açılan üç kuyunun palinostratigrafisi ve kaynak kaya özellikleri, *Türkiye 7. Petrol Kongresi Bildiriler Kitabı*, 461-474, 1987.

Aller R. C., Rude P. D., Complete oxidation of solid phase sulfide by manganese and bacteria in anoxic marine sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1988, **52**, 751-765.

Aygül M., Topuz G., Okay A. I., Satır M., Meyer H.P., The Kemer Metamorphic Complex (NW Turkey): A subducted continental margin of the Sakarya Zone, *Turkish Journal of Earth Sciences*, 2012, **21**, 19-35.

Ball J. W., Nordstrom D. K., User's manual for Wateq4f, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters, *U.S. Geological Survey*, Open File Report 91-183, 1-188, 2001.

Bargu S., Kuzey Anadolu fayının Gaziköy ve Mürefte (Tekirdağ) dolaylarında yapısal özellikleri ve hareket mekanizması, *İstanbul Üniv. Müh. Fak. Yerbilimleri Dergisi*, 1989/1990, **6**, 77-97.

Barka A., Reilinger R., Active tectonics of the Eastern Mediterranean region: deduced from GPS, neotectonic and seismicity data, *Annals of Geophysics*, 1997, **40**, 587-610.

Barnes H. I., *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 3rd ed., Wiley, USA, 1997.

Batı Z., Erk S., Akça N., Trakya Havzası Tersiyer birimlerinin palinomorf, foraminifer ve nannoplankton biyostratigrafisi, *TPAO Araştırma Dairesi Arşivi*, 1947, 92, 1993.

Batı Z., Alişan C., Ediger V. Ş., Teymur S., Akça N., Sancay H., Ertuğ K., Kirici S., Erenler M., Aköz Ö., Kuzey Trakya Havzası'nın Palinomorf, Foraminifer ve Nannoplankton Biyostratigrafisi, Türkiye Stratigrafi Komitesi Çalıştayı, *Maden Tetkik Arama Enstitüsü*, 14, 2002.

Beer H., Wright J. A., Tentative stratigraphic correlation diagram-Thrace, District I, Marmara, Profil Turkse Shell, *Geol. Dept*., yayımlanmamış rapor, PDTA 9b/1, 1960.

Beukes N. J., Sedimentological and geochemical relationships between carbonate, iron-formation and manganese deposits in the Early Proterozic Transvaal Supergroup, Griqualand West, South Africa, *28th International Geological Congress*, Washington DC, 1989.

Beukes N. J., Burger A. M., Gutzmer J., Fault-controlled hydrothermal alteration of Palaeoproterozoic manganese ore in Wessels Mine, Kalahari Manganese field, *South African Journal of Geology*, 1995, **98**, 430-451.

Bonatti E., Kraemer T., Rydell H., Classification and genesis of submarine iron-manganese deposits, Editör: Horn D. R., Ferromanganese deposits on the ocean floor, *National Science Foundation*, Washington D. C., 149-166, 1972.

Bora E., The geology and Mn mineralizations of the Binkılıç and Sefaalan area, Unpub. M. Sc. Thesis, İstanbul Üniversitesi, 1969.

Brumsack H. J., Geochemistry of recent TOC-rich sediments from the Gulf of California and the Black Sea, *Geologische Rundschau*, 1989, **78/3**, 851-882.

Cannon W. F., Force E. R., *Potential for high-grade shallow-marine manganese deposits in North America*, Editör: Shanks W. C., Cameron volume on unconventional mineral deposits, 3rd ed., American Institute of Mining, New York, 175-190, 1983.

Cannon W. F., Force E. R., Descriptive model of sedimentary Mn, *U.S Geological Survey Bulletin*, 1986, **1693**, 231-233.

Calvert S. E., Pedersen T. F., Geochemistry of recent oxic and anoxic marine sediments: Implications for the geological record, *Marine Geology*, 1993, **113**, 67-88.

Calvert S. E., Pedersen T. F., Sedimentary geochemistry of manganese: Implication for the environment of formation of manganiferous black shales, *Economic Geology*, 1996, **91**, 36-47.

Chatalov G. A., Recent developments in the geology of the Strandzha Zone in Bulgaria, *İTÜ Bülteni*, 1988, **41**, 433-466.

Chetty D., Gutzmer J., REE redistribution during hydrothermal alteration of ores of the Kalahari Manganese Deposit, *Ore Geology Reviews*, 2012, **47**, 126-135.

Choi J. H., Hariya Y., Geochemistry and depositional environment of Mn oxide deposits in the Tokoro Belt, Northeastern Hokkaido, Japon, *Economic Geology*, 1992, **87**, 1265-1274.

Crerar D. A., Namson J., Chyi M. S., Williams L., Feigenson M. D., Manganiferous cherts of the Fransiscan assemblage: I. General geology, ancient and modern analogues, and implications for hydrothermal convection at oceanic spreading centers, *Economic Geology*, 1982, **77**, 519-540.

Çağatay M. N., Geochemistry of the Late Pleistocene-Holocene sediments of the Black Sea: An Overview, Environmental Degradation of the Black Sea: Challenges and Remedies, *NATO Science Series*, 1999, **56**, 9-22.

Delian F., Dasgupta S., Bolton B. R., Hariya Y., Momoi H., Miura H., Jiaju L., Roy S., Mineralogy and Geochemistry of Proterozoic Wafangzi Ferromanganese Deposits China, *Economic Geology*, 1992, **87**, 1430-1440.

Dolfing J., Thermodynamics of Low Eh Reactions, *Battelle's Fifth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, California, May 22-26, 2006.

Doust H., Arıkan Y., The geology of Thrace Basin (Trakya Havzasının jeolojisi), *Türkiye II. Petrol Kongresi*, Ankara, 1974.

Duman T. M., Keçer M., Ateş Ş., Emre Ö., Gedik İ., Karakaya F., Durmaz S., Olgun Ş., Şahin H., Gökmenoğlu O., İstanbul metropolü batısındaki (Küçükçekmece-Silivri-Çatalca yöresi) kentsel gelişme alanlarının yerbilim verileri, Özel Yayın Serisi-3, *MTA*, Ankara, 2004.

Ediger V. Ş., Alişan C., Tertiary fungal and algal palynomorph biostratigraphy of the northern Thrace basin, Turkey, *Review of Palaeobotany and Palynology*, 1989, **58**, 139-161.

Elmas A., Yiğitbaş E., Ophiolite emplacement by strike-slip tectonics between the Pontide Zone and the Sakarya Zone in Northwestern Anatolia Turkey, *International Journal of Earth Sciences*, 2001, **90**, 257-269.

Ercan T., Trakya'daki Senozoyik volkanizması ve bölgesel yayılımı, *Jeoloji Mühendisliği Dergisi*, 1992, **41**, 37-50.

Ferenczi P., Iron ore, manganese and bauxite deposits of the northern territory, *Northern Territory Geological Survey*, 2001, **13**, 42-62.

Force E. R., Cannon W. F., Depositional model for shallow-marine manganese deposits around black shale basins, *Economic Geology*, 1988, **83**, 93-117.

Frakes L., Bolton B., Origin of manganese giants: Sea-level change and anoxic-oxic history, *Geology*, 1984, **12**, 83-86.

Frakes L., Bolton B., Effects of ocean chemistry, sea level, and climate on the formation of primary sedimentary manganese ore deposits, *Economic Geology*, 1992, **87**, 1207-1217.

Gedik I., Pehlivan S., Duru M., Timur E., 1/50000 ölçekli jeoloji haritası ve açıklamaları: Bursa G23b paftası, *MTA 1/50000 Ölçekli Jeoloji Haritası Serisi*, 2005, **17**, 1-49.

Glasby G. P., Manganese deposition through geological time: dominance of the post-Eocene deep-sea environment, *Ore Geology Reviews*, 1988, **4**, 135-144.

Glasby G. P., Stüben D., Jeschke G., Stoffers P., Garbe-Schönberg C. D., A model fort he formation of hydrothermal manganese crusts from Pitcairn Island hotspot, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, **61**, 4583-4597.

Glasby G. P., Schulz H. D., Eh, pH diagrams for Mn, Fe, Co, Ni, Cu and As under Seawater Conditions: Application of two new types of Eh, pH diagrams to study of specific problems in Marine Geochemistry, *Aquatic Geochemistry*, 1999, **5**, 227-248.

Glasby G. P., Notsu K., Submarine hydrothermal mineralization in the Okinawa Trough, SW of Japan: an overview, *Ore Geology Reviews*, 2003, **23**, 299-339.

Glasby G. P., Manganese: Predominant Role of Nodules and Crusts, Editörler: Schulz D. H., Zabel M., *Marine Geochemistry*, 2nd ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 371-427, 2006.

Gramm-Osipov L. M., Formation of solid phases of manganese in oxygeneted aquatic environment, Editörler: Nicholsen K., Hein J. R., Bühn B. and Dasgupta S., *Manganese Geochemistry Terrestrial and Marine Deposits*, 1st ed., Geological Society Special Publication, London, 301-308, 1997.

Göncüoğlu M. C., Boncheva I., Göncüoğlu Y., First finding of Middle Tournasian conodonts in the Griotte-type limestones of the "Paleozoic of Istanbul": Implications fort he Variscan evolution, *Rivista Italiana di Paleoontologia E Strat.*, 2004, **110**, 431-439.

Göncüoğlu M. C., *Türkiye'nin jeolojisine giriş: Alpin ve Alpin öncesi tektonik birliklerin jeodinamik evrimi*, Monografi Serisi-5, MTA, Ankara, 2010.

Görür N., Okay A. I., Fore-arc origin of the Thrace basin, northwest Turkey, *Geologische Rundschau*, 1996, **85**, 662-668.

Gutzmer J., Genesis and alteration of the Kalahari and Postmasburg manganese deposits, Griqualand West, South Africa, Unpublished PhD dissertation, Rand Afrikaans University, Johannesburg, South Africa, 1996.

Gutzmer J., Beukes, N., J., Karst-hosted fresh-water paleoproterozoic manganese deposits, Postmasburg South Africa, *Economic Geology*, 1996, **91**, 1435-1454.

Gutzmer J., Beukes, N., J., Rhalmi, M., Mukhopadhyay, J., Cretaceous Karstic Cave-Fill Manganese-Lead-Barium Deposits of Imini Morocco, *Economic Geology*, 2006, **101**, 385-405.

Gültekin A. H., Manganez yataklarının köken tespitinde minerolojik ve kimyasal veriler, *Jeoloji Mühendisliği Dergisi*, 1997, **50**, 39-46.

Gültekin A. H., Geochemistry and origin of the Oligosen Binkılıç manganese deposit; Thrace Basin, Turkey, *Turkish Journal of Earth Sciences*, 1998, **7**, 11-23.

Hein J. R., Bolton B. R., Bacterially-mediated diagenetic origin for chert-hosted manganese deposits in the Franciscan Complex, California Coast Ranges, *Geology*, 1993, **15**, 722-726.

Hein J. R., Hsueh-Wen Y., Gunn S. H., Gibbs A. E., Chung-Ho W., Composition and origin of hydrothermal ironstones from central Pacific seamounts, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, **58**, 179-189.

Hein J. R., Koschinsky A., Halbach P., Manheim F. T., Bau M., Kang J. K. & Lubick N., Iron and manganese oxide mineralization in the Pacific, Editörler: Nicholsen K., Hein J. R., Bühn B. and Dasgupta S., *Manganese Geochemistry Terrestrial and Marine Deposits*, 1st ed., Geological Society Special Publication, London, 123-138, 1997.

Hein J. R., Schulz S. M., Dunham E. R., Stern J. R., Bloomer H. S., Diffuse flow hydrothermal manganese mineralization along the active Mariana and southern Izu-Bonin arc system Western Pasific, *Journal of Geophysical Research*, 2008, **113**, 1-29,

Hein J. R., Conrad T. A., Dunham R. E., Seamount characteristics and mine-site model applied to exploration and mining-lease-block selection for cobalt rich ferromanganese crust, *Marine Georesources and Geotechnology*, 2009, **27**, 160-176.

Hem D. John, Chemical factor that influence the availability of iron and manganese in aqueous system, *Geological Society of America Bulletin*, 1972, **83**, 443-450.

Hogmalm K., J., Hellingwerf, R., Cornell D., H., Finger F., An epigenetic magnesite deposit in the Bergslagen area central Sweden, *GFF*, 2012, **134**, 1-12.

Holmes A. W. Jr., A stratigraphic review of Thrace, *American Overseas Petroleum Ltd.*, yayımlanmamış rapor, 1961.

Jach R., Dudek T., Origin of a Toarcian manganese carbonate/silicate deposit from the Krížna unit Tarta Mountains Poland, *Chemical Geology*, 2005, **224**, 136-152.

Jørgensen B. B., Fossing H., Wirsen C. O., Jannasch H. W., Sulfide oxidation in the anoxic Black Sea chemocline, Deep Sea Research Part A. *Oceanographic Research Papers*, 1991, **38**, 1083-1103.

Kabata-Pendias A., *Trace elements in soil and plants*, 4th ed, Taylor and Francis Group, USA, 2011.

Kasar S. Burkan K., Siyako M., Demir O., Tekirdağ-Şarköy-Keşan-Enez Bölgesi jeolojisi ve hidrokarbon olanağı, *TPAO Arama Grubu*, yayımlanmamış teknik rapor, 1771, 71, 1983.

Kasar S., Okay A. I., Silivri-Kıyıköy-İstanbul boğazı arasındaki alanın jeolojisi, *TPAO Arama Grubu*, yayımlanmamış teknik rapor, 3119, 79, 1992.

Kaya O., Paleozoic of İstanbul, 1st ed., *Ege Üniversitesi Fen. Fak. Yayını*, İzmir, 1973.

Kesgin Y., Varol B., Gökçeada ve Bozcaada'nın tersiyer jeolojisi (Çanakkale) Türkiye, *MTA Dergisi*, 2003, **126**, 49-67.

Keskin C., The stratigraphy of the northern Ergene Basin (Thrace), *Proceedings of the Second Petroleum Congress of Turkish Petroleum Geologists*, Ankara, 1974.

Klein C., Ladeira E., A., Geochemistry and mineralogy of neoproterozoic banded iron-formations and some selected, siliceous manganese formations from the Urucum district, Mato Grosso Do Sul, Brazil, *Economic Geology*, 2004, **99**, 1233-1244.

Klinkhammer G. P., Bender M. L., The distribution of manganese in the Pacific Ocean, *Earth and Planetary Science Letters*, 1980, **66**, 361-384.

Klinkhammer G. P., Elderfield H., Greaves M., Rona P., Nelsen T., Manganese geochemistry near high-temperature vents in the Mid-Atlantic Ridge rift valley, *Earth Planet Sc. Lett*., 1986, **79**, 230-240.

Krausert R., Malal Z., Measured cross-section of the Koyunbaba Member, *TPAO Arama Grubu*, yayımlanmamış rapor, 1433, 1, 1957.

Langmuir D., *Aqueous Environmental Geochemistry*, 1st ed., Prentice Hall, USA, 1997.

Lebküchner R. F., Orta Trakya Oligoseninin Hakkında, *Maden Tetkik Arama Enst. Dergisi*, 1974, **83**, 1-29.

Lykakis, N., Kilias, S., P., Epithermal manganese mineralization, Kimolos Island, South Aegean volcanic arc Greece, *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 2010, **5**, 2646-2656.

Laznicka P., Manganese deposits in global lithogenetic systems: Quantitative approach, *Ore Geology Reviews*, 1992, **7**, 279-356.

Levend T. Ö., İstanbul ili Bayrampaşa ilçesi açık ve yeşil alanlarının nitelik ve nicelik açısından irdelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 2008, 178247.

Maynard J. B., The chemistry of manganese ores through time: A signal of increasing diversity of earth-surface environments, *Economic Geology*, 2010, **105**, 535-552.

Melinte M. C., Oaie G., Upper Holocene calcareous nannoplankton of the NW Black Sea, *Geo-Eco-Marina*, 2009, **15**, 47-52.

Mielke J. E., Composition of the Earth's crust and distribution of the elements Editör: Siegel F. R., *Review of research on modern problems in geochemistry*, International Association for Geochemistry and Cosmochemistry, Earth Science Series, SC/GEO/544/3, 13-37, 1979.

Migdisov A. A., Gradusov B. P., Bredanova N V., Bezrogova E V., Saveliev B V., Smirnova O. N., Major and minor elements in hydrothermal and pelagic sediments of the Galapagos mounds area, Leg 70, Init. Repts., *Deep Sea Drilling Project*, Texas A&M University College of Geosciences, 277-295, 1983.

Morey G. B., Southwick D. L., Stratigraphic and sedimentologic factors controlling the distribotion of epigenetic manganese deposits in iron-formation in the Emily

District, Cuyuna Iron Range East-Central Minnesota, *Economic Geology*, **88**, 1993, 104-122.

Mosier L. D., Page J. N., Descriptive and Grade-Tonnage Models of Volcanogenic Manganese Deposits in Oceanic Environments - a modification, *U. S. Geological Survey Bulletin*, 1988, **1811**, 1-28.

Murray J. W., The interaction of metal ions at the manganese dioxide-solution interface, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1975, **39**, 505-519.

Murray J. W., Stewart K., Kassakian S., Krynytzky M., DiJulio D., Oxic, Suboxic and Anoxic Conditions in the Black Sea, Editörler: Gilbert A., Yanko-Hombach V. and Panin N., *The Black Sea Flood Question*, Springer, Netherland, 1-21, 2005.

Nicholson K., Stratiform manganese mineralization near Inverness, Scotland: A Devonian sublacustrine hot-spring deposit?, *Mineralium Deposita*, 1990, **25**, 126-131.

Nicholson K., Contrasting mineralogical-geochemical signatures of manganese oxides: guides to metallogenesis, *Economic Geology*, 1992, **87**, 1253-1264.

Nicholson K., Eley M., Geochemistry of manganese oxides: metal adsorption in freshwater and marine environments, Editörler: Nicholsen K., Hein J. R., Bühn B. and Dasgupta S., *Manganese Geochemistry Terrestrial and Marine Deposits*, 1st ed., Geological Society Special Publication, London, 309-326, 1997.

Okay A. I., Tectonic units and sutures in the Pontides, northern Turkey, Editör: Şengör A. M. C., *Tectonic Evolution of the Tethyan Region*, Kluwer Academic Publications, Dordrecht, 109-115, 1989.

Okay A. I., Siyako M., Bürkan K. A., Biga Yarımadası'nın jeolojisi ve tektonik evrimi, *TPJD Bülteni*, 1990, **2/1**, 83-121.

Okay A. I., Siyako M., Burkan K. A., Geology, and tectonic evolution of the Biga Peninsula Northwestern Turkey, *İTÜ Bülteni*, 1991, **44**, 91-256.

Okay A. I., Tansel İ., Pontid-içi okyanusunun üst yaşı hakkında Şarköy kuzeyinden (Trakya) yeni bir bulgu, *MTA Dergisi*, 1992, **114**, 21-24.

Okay A. I., Satır M., Tüysüz O., Akyüz S., Chen F., The tectonic of the Strandja Masif: late Variscan and mid Mesozoic deformation and metamorphism in the northern Aegean, *International Journal of Earth Sci*ences, 2001, **90**, 217-233.

Okay A. I., Yıkılmaz M. B., Özkar İ., A pelagic paleocene sequence in the Biga peninsula, Northwest, Turkey, *Mineral Res. Expl. Bul.*, 2002, **123-124**, 21-26.

Okay A. I., Göncüoğlu M. C., The Karakaya Complex: A review of data and concepts, *Turkish Journal Earth Sci.*, 2004, **13**, 75-95.

Okay A. I., Satır M., Özkan-Altıner S., Altiner D., Sherlock S., Eren R. H., Cretaceous and Triassic subduction accretion, HP/LT metamorphism and continental growth in Central Pontides Turkey, *Geol. Soc. Am. Bull*, 2006, **118**, 1247-1269.

Okay A. I., Özcan E., Cavazza W., Okay N., Less G., Basement types, lower eocene series, upper eocene olistostromes and the initiation of the Southern Thrace basin, NW Turkey, *Turkish Journal of Earth Sciences*, Tübitak, 2010, **19**, 1-25.

Okita P. M., Manganese carbonate mineralization in the molango district, Mexico, *Economic Geology*, 1992, **87**, 1345-1366.

Okita P. M., Shanks W. C., Origin of stratiform sediment-hosted manganese carbonate ore deposits: Examples from Molango, Mexico and Taojiang, China, *Chemical Geology*, 1992, **99**, 139-164.

Ossa A. C., Genesis of manganese deposits in Northern Chile, *Economic Geology*, 1970, **65**, 681-689.

Ottonello G., *Principles of Geochemistry*, 1st ed., Columbia University Press, New York, 1997.

Öksüz N., Derbent (Yozgat) bölgesindeki manganez cevherleşmelerinin jeokimyası ve kökeni, *Hacettepe Üniv. Yerbilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi Bülteni*, 2011, **32 (3)**, 213-234.

Öygür, V., Çayırlı (Ankara-Haymana) manganez yatağının jeolojisi, oluşumu ve kökeni üzerine görüşler, *MTA Dergisi*, 1990, **110**, 29-43.

Özcan E., Less G. Y., Baldi-Beke M., Kollanyi K., Kertesz B., Biometric analysis of middle and upper Eocene Discocyclinidae and Orbitoclypeidae (Foraminifera) from Turkey and updated orthophragmine zonation in the Western Tethys, *Micropaleontology*, 2007, **52**, 485-520.

Öztürk H., Kocali karmaşığı içindeki fosil manganez nodüllerinin özellikleri ve oluşumu Adıyaman, *Türkiye Jeoloji Bülteni*, 1993, **36**, 159-169.

Öztürk H., Frakes L. A., Sedimentation and diagenesis of an Oligocene manganese deposit in a shallow subbasin of the Paratethys: Thace Basin, Turkey, *Ore Geology Reviews*, 1995, **10**, 117-132.

Öztürk H., Binkılıç manganez yatağında cevher yapısı incelemeleri, (Trakya Havzası, Türkiye), *Jeoloji Mühendisliği Dergisi*, 1997a, **51**, 25-29.

Öztürk H., Manganese deposits in Turkey: Distribution, types and tectonic setting, *Ore Geology Reviews*, 1997b, **12**, 187-203.

Öztürk H., Carbonate replacement type manganese ore formation during the oligocene anoxia, Binkılıç deposit, Thrace basin, Turkey, *İstanbul Üniv. Müh. Fak. Yerbilimleri Dergisi*, 1998, **11**, 11-25.

Palandri J. L., Application of computed chemical equilibria: I. Reconstruction of in situ composition of sedimentary formation waters; II. Disposal of H_2S from natural gas; III. Serpentinization, related rodingitization and silica-carbonate alteration of ultramafic rock, Doctor of Philosophy, The graduate School of the University of Oregon, Oregon, 2000.

Parejas E., Trakya linyitlerinin jeolojik etüdü, *Maden Tetkik Arama Enstitüsü*, yayımlanmamış rapor, 981, 1939.

Polgári, M., Szabó-Drubina, M., Szabó, Z., Theoretical model for Jurassic manganese mineralization in Central Europe, Úrkút, Hungary, *Bulletin of Geosciences*, 2004, **79**, 53–61.

Polgári, M., Hein J. R., Vigh T., Szabo-Drubina M., Forizs I., Biro L., Müler A., Toth A. L., Microbial processes and the origin of the Úrkút manganese deposit Hungary, *Ore Geology Reviews*, 2012, **47**, 87-109.

Potter R. M., Rossman G. R., Mineralogy of manganese dendrites and coatings, *American Mineralogist*, 1979, **64**, 1219-1226.

Pracejus, B., Bolton, B., R., Geochemistry of Supergene Manganese Oxide Deposits, Groote Eylandt Australia, *Economic Geology*, 1992, **87**, 1310-1335.

Robie A. R., Huebner J. S., Hemingway B. S., Heat capacities and thermodynamic properties of braunite and rhodonite, *American Mineralogist*, 1995, **80**, 560-575.

Rona P. A., Criteria for recognition of hydrothermal mineral deposits in oceanic crust, *Economic Geology*, 1978, **73**, 135-160.

Rona P. A., Bostrom K., Widenfalk L., Cronan D. S., Jenkins W. J., Mallette M., Hydrothermal mineralization of Mid-Atlantic Ridge 0-27^{o}N, *Geological Society of America*, 1982, **14**, 1-602.

Rona P. A., Hydrothermal mineralization at sea flor spreading centers, *Earth Planet Sci.*, 1984, **20**, 1-104.

Rothery E., Discovery of large manganese deposits at Woodie Woodie, WA, Editör: Neumayer, P., Outcrop to orebody: Innovative geoscience in exploration and mining, *Australian Institute of Geoscientists Bulletin*, 2006, **44**, 50-52.

Roy S., Environments and processes of manganese deposition, *Economic Geology*, 1992, **87**, 1218-1236.

Roy S., Genetic diversity of manganese deposition in the terrestrial geological record, Editörler: Nicholsen K., Hein J. R., Bühn B. and Dasgupta S., *Manganese Geochemistry Terrestrial and Marine Deposits*, 1st ed., Geological Society Special Publication, London, 5-27, 1997.

Roy S., Sedimentary manganese metallogenesis in response to the evolution of the Earth system, *Earth Sciences Reviews*, 2006, **77**, 273-305.

Sakınç M., Karaburun (B İstanbul) denizel Oligosen'in stratigrafisi ve paleontolojisi, *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*, 1994, **116**, 9-14.

Siyako M., Kasar S., Edirne, Lalapasa, Kırklareli bölgesinin jeolojisi, *TPAO Arama Grubu Arşivi*, yayımlanmamış rapor, 2062, 1-78, 1985.

Siyako M., Bürkan K., Okay A. I., Biga ve Gelibolu Yarımadaları'nın Tersiyer jeolojisi ve hidrokarbon olanakları, *Türkiye Petrol Jeologları Derneği Bülteni*, 1989, **1**, 183-199.

Siyako M., Tanış T., Şaroğlu F., Marmara Denizi aktif fay geometrisi, *Tübitak Bilim ve Teknik Dergisi*, 2000, **388**, 66-71.

Siyako M., Trakya ve yakın çevresinin Tersiyer stratigrafisi, *TPAO Arama Dairesi Arşivi*, 4608, 1-104, 2005.

Siyako M., Trakya havzasının linyitli kumtaşları, *MTA Dergisi*, 2006, **132**, 63-73.

Siyako M., Huvaz O., Eocene stratigraphic evolution of the Thrace basin Turkey, *Sedimentary Geology*, 2007, **198**, 75-91.

Spencer, C., E., The Artillery manganese district in West-Central Arizona, *Arizona Geology*, 1991, **21**, 9-12.

Sümengen M., Terlemez İ., Güneybatı Trakya yöresi Eosen çökellerinin stratigrafisi, *MTA Dergisi*, 1991, **113**, 17-30.

Şengör A. M. C., Tüysüz O., İmren C., Sakınç M., Eyidoğan H., Görür N., Le Pichon X., Rangin C., The North Anatolian Fault: A new look, *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2005, **33**, 37-112.

Taylor R. S., Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1964, **28**, 1273-1285.

Temel R. Ö., Çiftçi N. B., Stratigraphy and environmental properties of the Gallipoli Peninsula, Gökçeada and Bozcaada Tertiary deposits, *Türkiye Petrol Jeologları Derneği Bülteni*, 2002, **14**, 17-40.

Tribovillard N., Algeo T. J., Lyons T., Riboulleau A., Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update, *Chemical Geology*, 2006, **232**, 12-32.

Tsikos, H., Beukes, N., Moore, J., M., Harris, C., Deposition, diagenesis, and secondary enrichment of metals in the Paleoproterozoic Hotazel Iron Formation, Kalahari Manganese Field South Africa, *Economic Geology*, 2003, **98**, 1449-1462.

Turgut S., Türkaslan M., Perinçek D., Evolution of the Thrace sedimentary basin and it's hydrocarbon prospectivity, *Special Publication of Eurapean Association of Petroleum Geoscientists*, 1991, **1**, 415-437.

Turgut S., Siyako M., Dilki A., Trakya Havzasının jeolojisi ve hidrokarbon olanakları, *Türkiye Jeoloji Kongresi Bülteni*, 1983, **4**, 35-46.

URL-1: http://www.catalcabelediyesi.com, (Ziyaret Tarihi: 18.11.2012).

Umut M. K., İmik Z., Özcan M., Sarıkaya İ., Saralı G., Tekirdağ, Silivri (İstanbul), Pınarhisar (Kırklareli) alanının jeolojisi, *MTA*, Basılmamış rapor, 7349, 1983.

Ünal O., Oil possibilities of the Thrace Basin, *TPAO Araştırma Grubu*, Basılmamış rapor, 391, 1967.

Varentsov I. M., Rakhmanov V. P., Manganese deposits of the USSR (a review), Editörler: Varentsov I. M, Grasselly Gy, *Geology and geochemistry of manganese* 2nd ed., E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 319-392, 1980.

Varentsov I. M., Genesis of the Eastern Paratethys manganese ore giants: impact of events at the Eocene/Oligocene boundary, *Ore Geology Reviews*, 2002, **12**, 65-82.

Tüysüz O., Barka A., Yiğitbaş E., Geology of the Saros Graben: Its implications on the evolution of the North Anatolian fault in the Ganos-Saros region NW Turkey, *Tectonophysics*, 1998, **293**, 105-126.

Wedepohl K. H., *Handbook of geochemistry*, Springer-Verlag, Berlin, 1978.

Westrich J. T., Berner R. A., The role of sedimentary organic matter in bacterial sulfate reduction: the G model tested, *The American Society of Limnology and Oceanography*, **29**, 236-249, 1984.

Yanev S., Göncüoğlu M. C., Boncheva I., Gedik I., Lakova I., Maliakov Y., Özgül N., Sachanski V., Sağlam G., Timur E., Correlation of the Paleozoic Terranes in Bulgaria and NW Turkey: preliminary results, 5th *Int. Symp. Eastern Meditt. Geol.*, Thessaloniki (Greece), 14-20 April 2004.

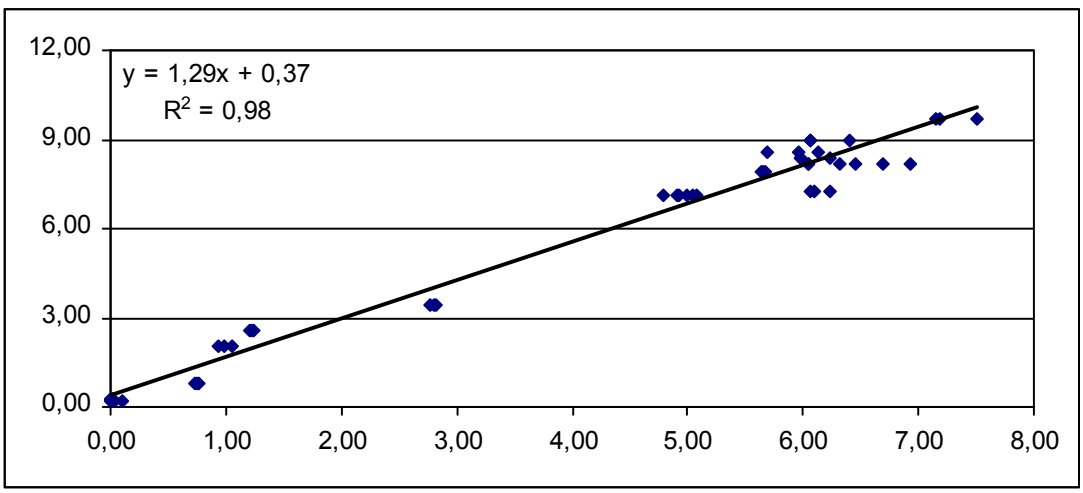
Yıldız Ö., Saray (Tekirdağ) kuzeyindeki manganez oluşumlarının jeolojik, petrografik ve jeokimyasal özellikleri, Yüksek lisans tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2012, 315732.

EKLER

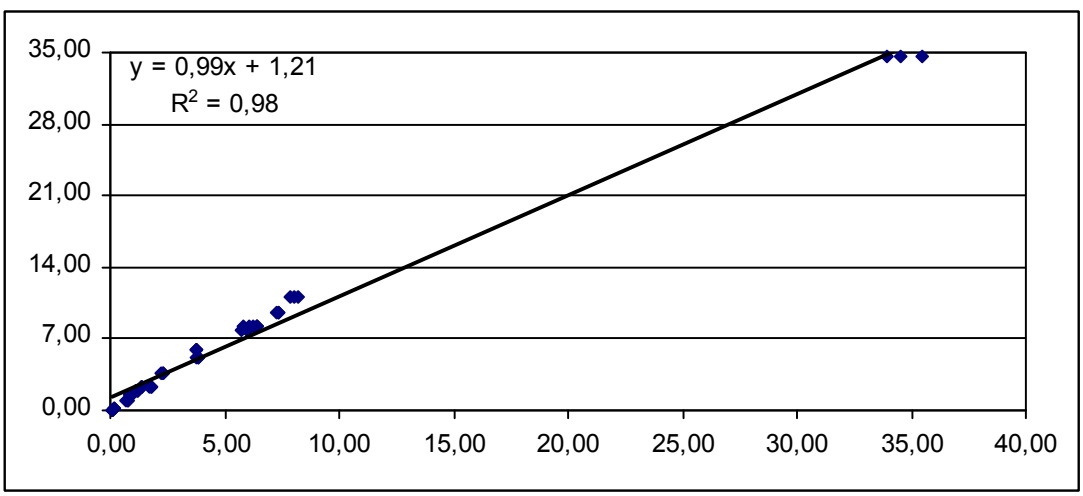
EK-A

Düzeltmelerde x eksenleri XRF ile ölçülen değerler, y eksenleri standartların gerçek değerleridir. Standartlar, XRF cihazına 3 kez okutulmuştur.

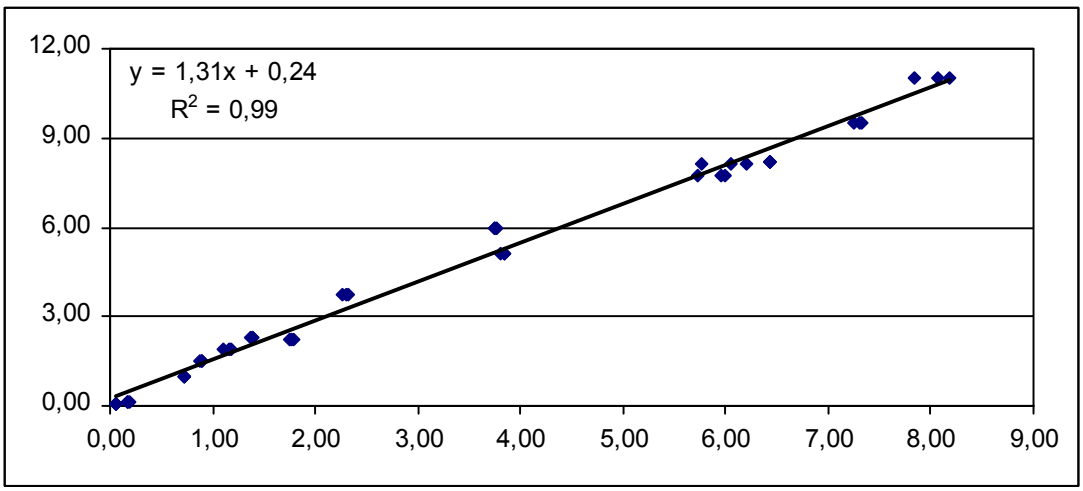
1- Al için düzeltilmiş değerler



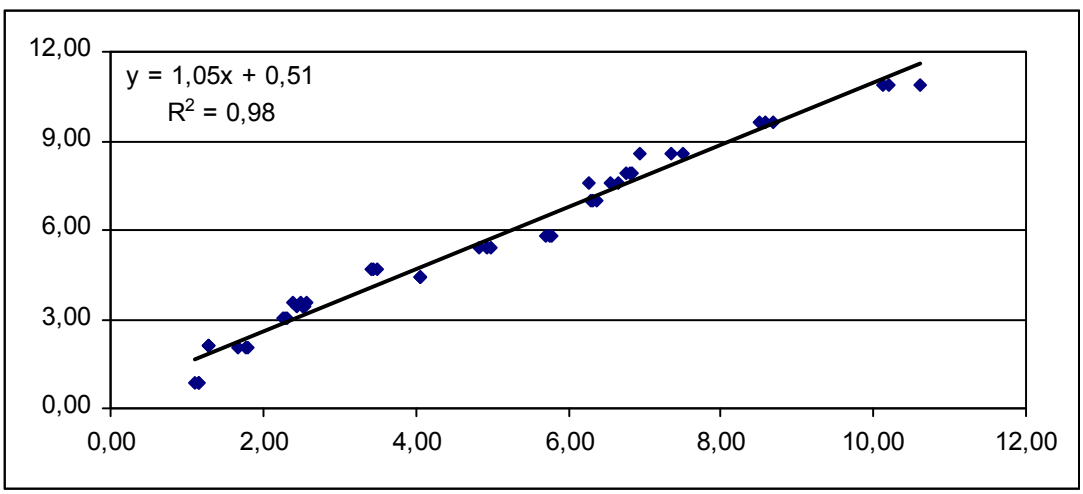
2- Ca için düzeltilmiş değerler (Ca>%8 için)



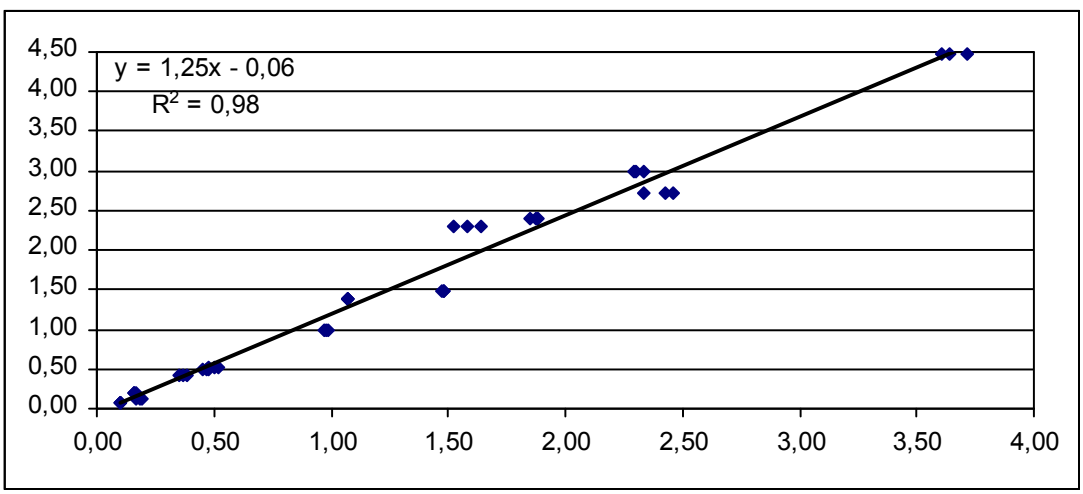
3- Ca için düzeltilmiş değerler (Ca<%8 için)



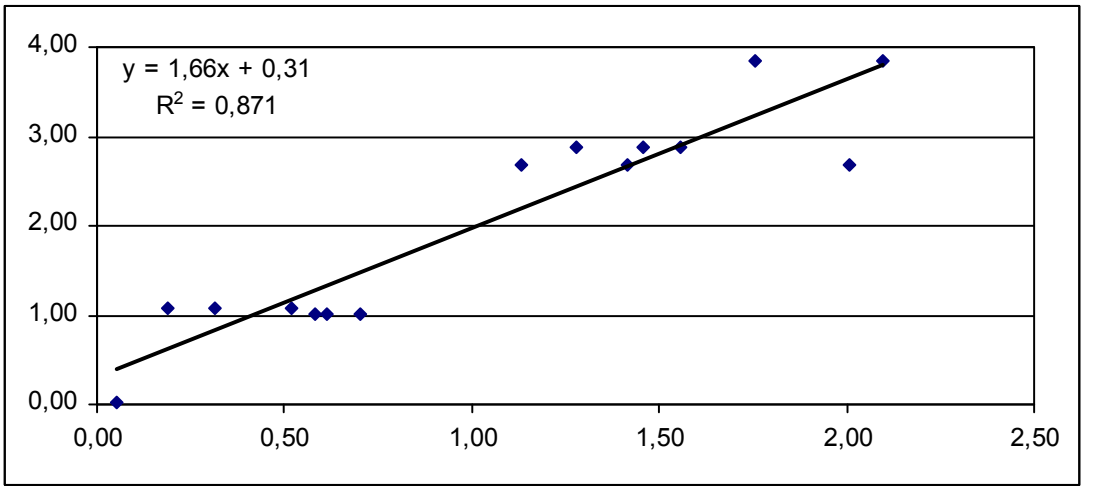
4- Fe için düzeltilmiş değerler



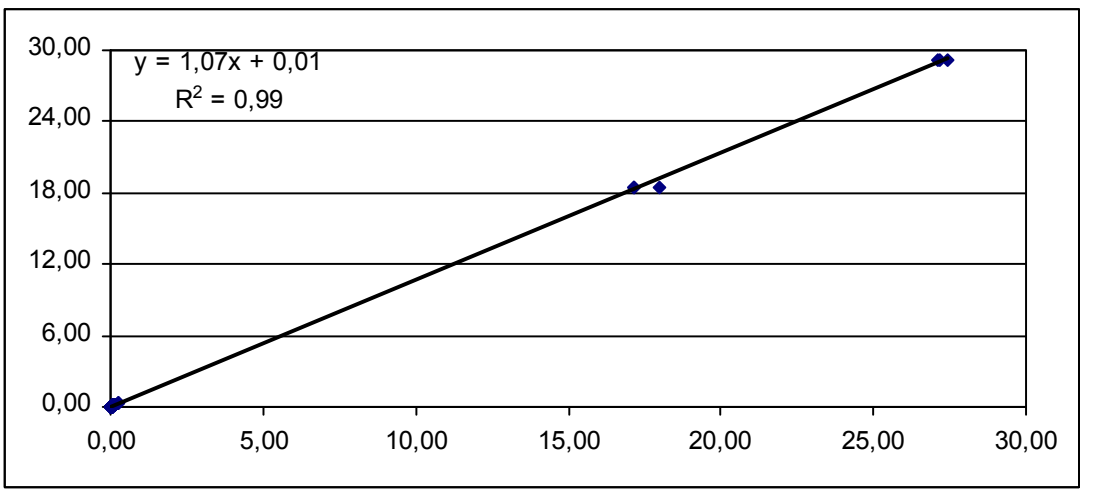
5- K için düzeltilmiş değerler



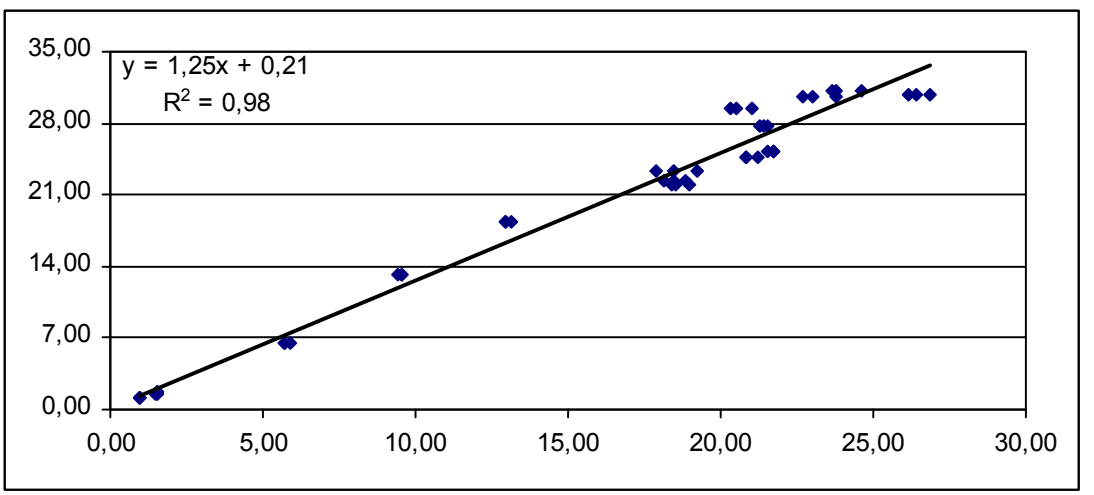
6- Mg için düzeltilmiş değerler



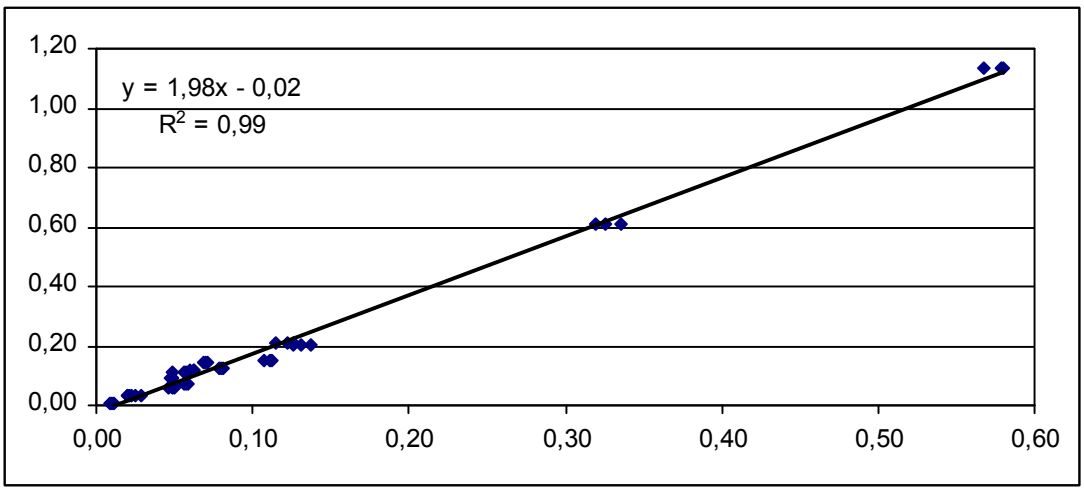
7- Mn için düzeltilmiş değerler



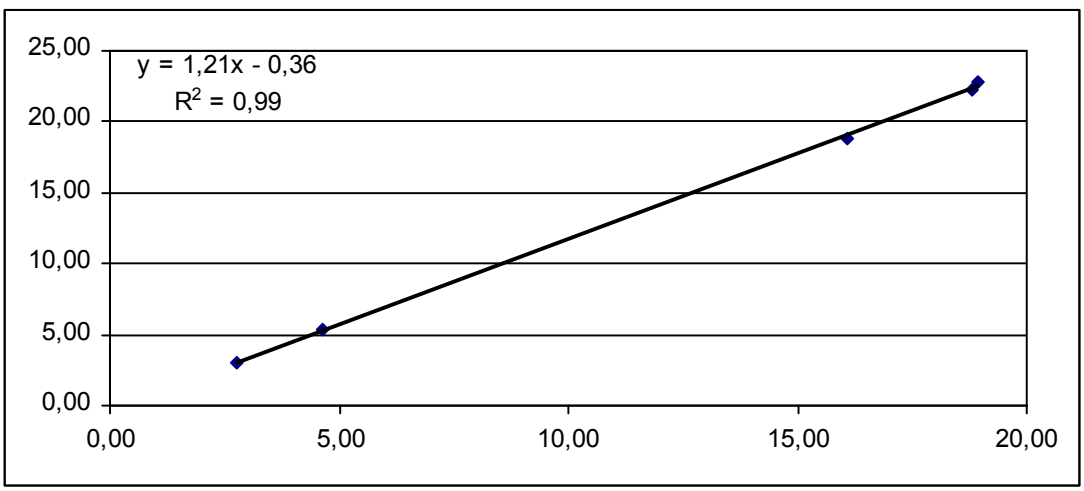
8- Si için düzeltilmiş değerler



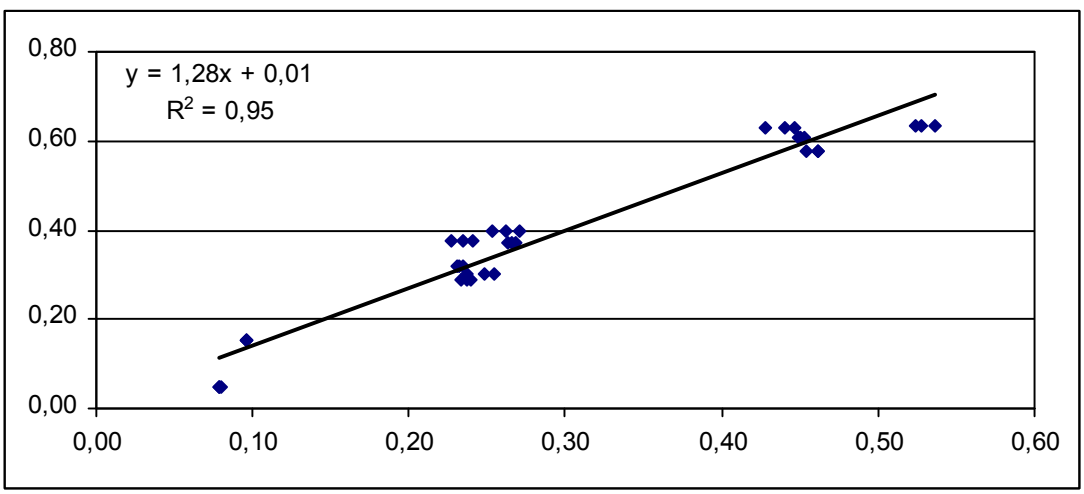
9- P için düzeltilmiş değerler



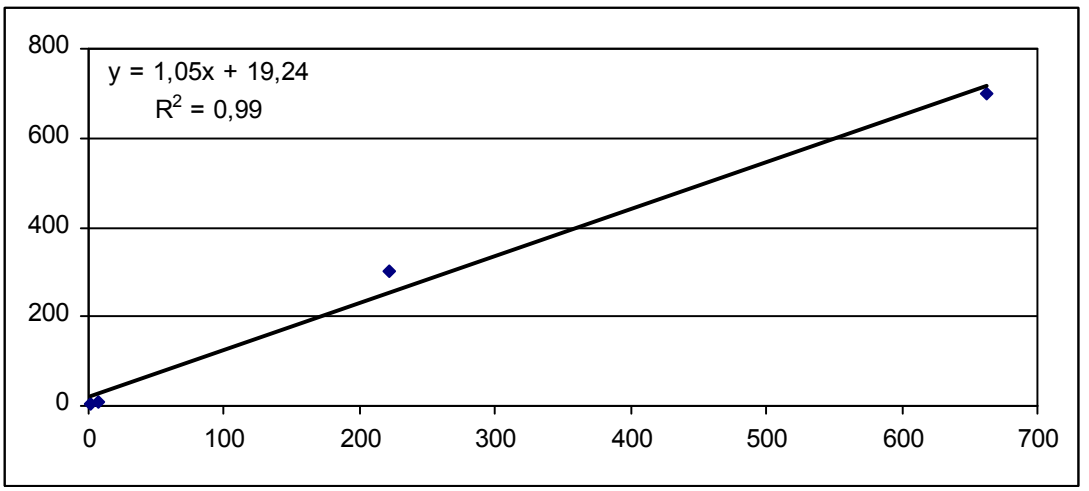
10- S için düzeltilmiş değerler



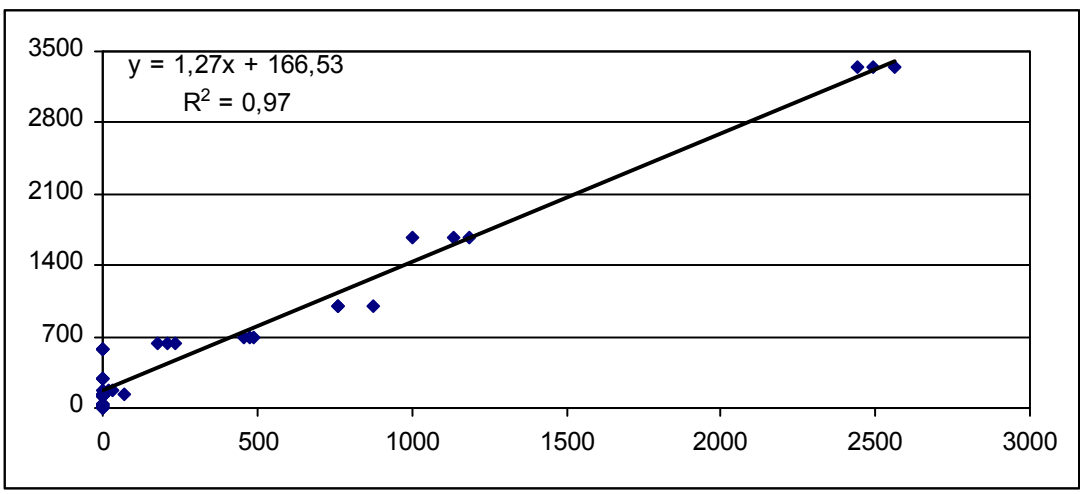
11- Ti için düzeltilmiş değerler



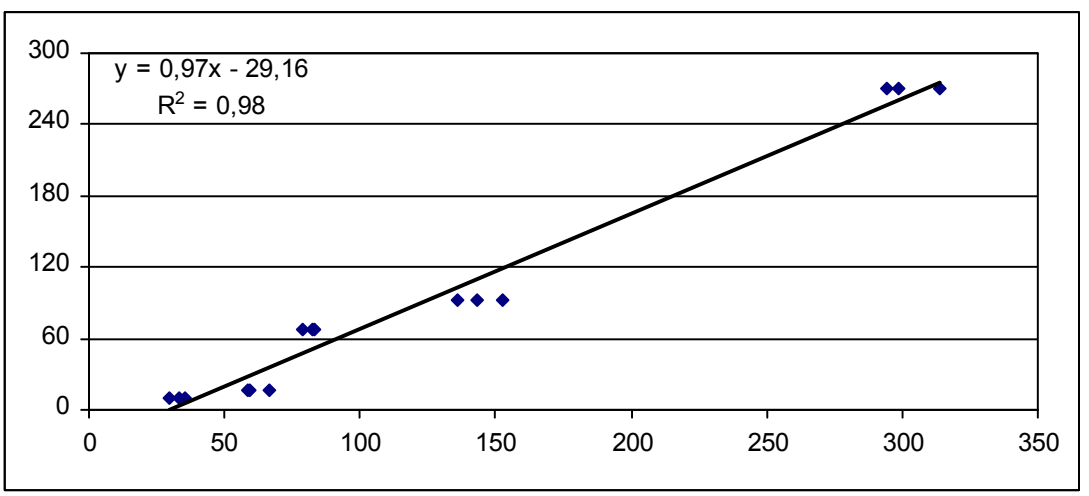
12- As için düzeltilmiş değerler



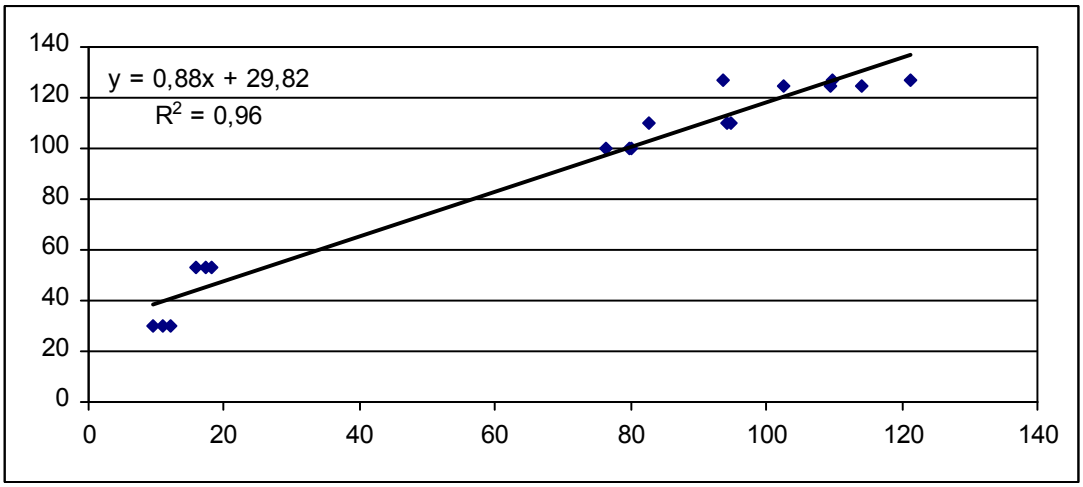
13- Ba için düzeltilmiş değerler



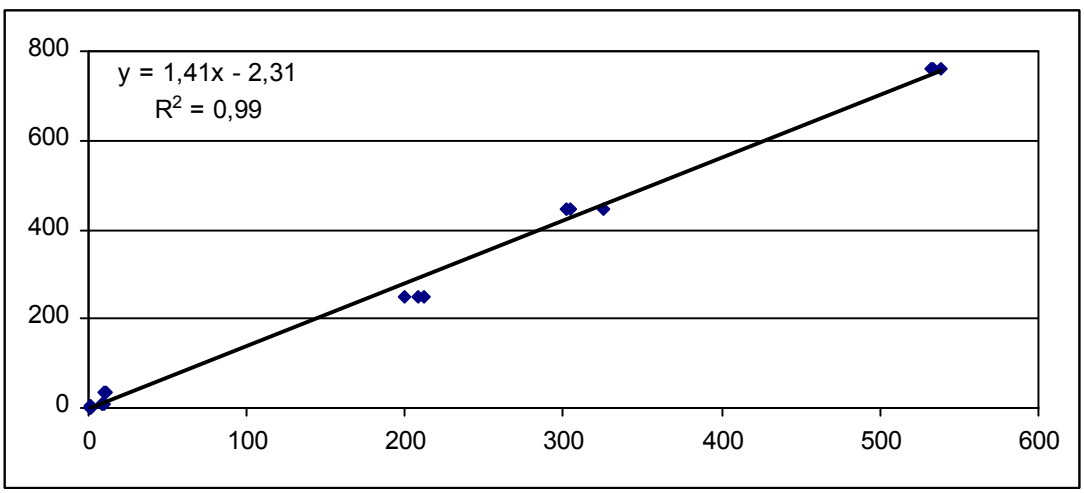
14- Cr için düzeltilmiş değerler



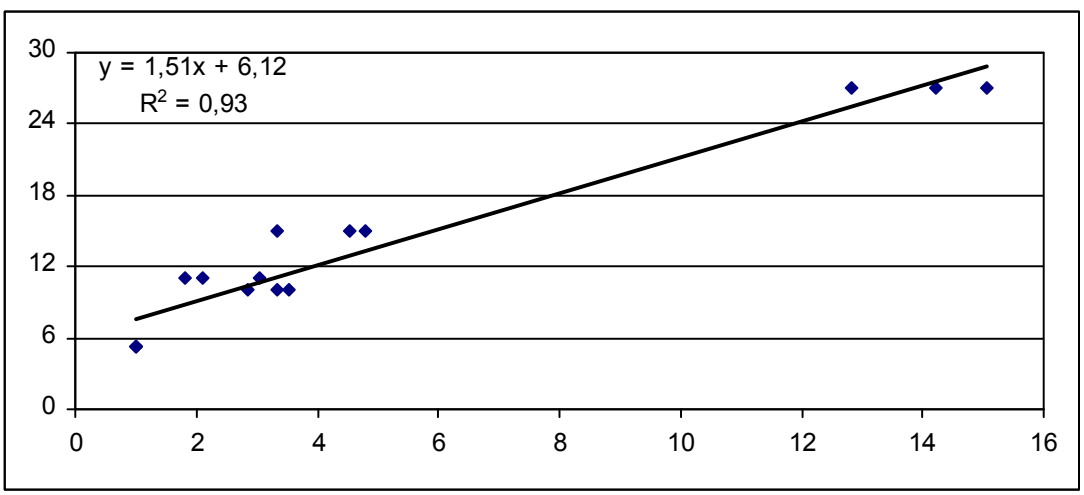
15- Cu için düzeltilmiş değerler



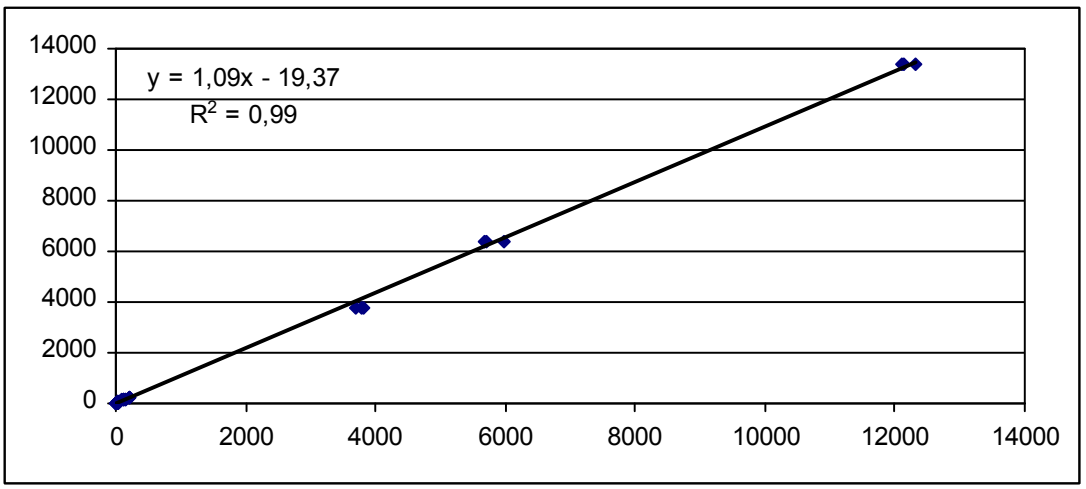
16- Mo için düzeltilmiş değerler



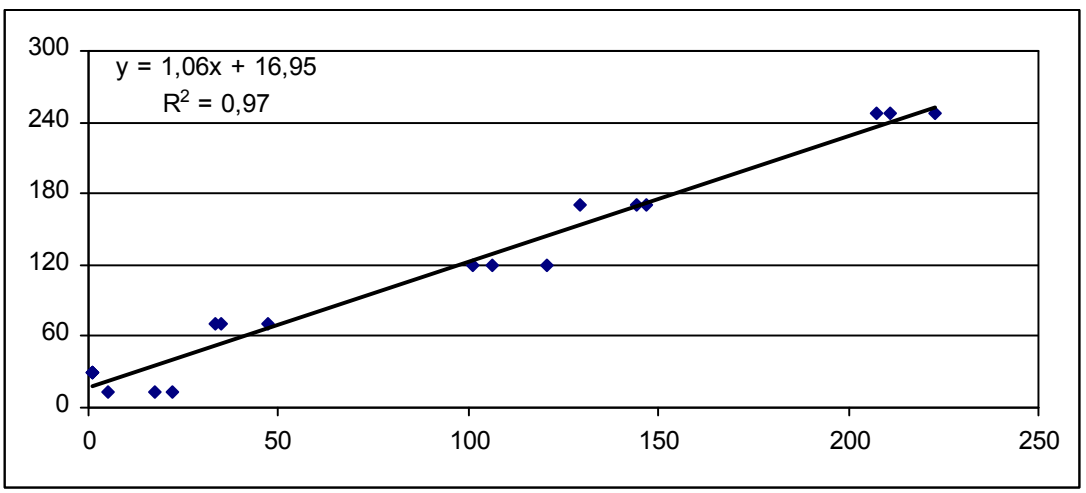
17- Nb için düzeltilmiş değerler



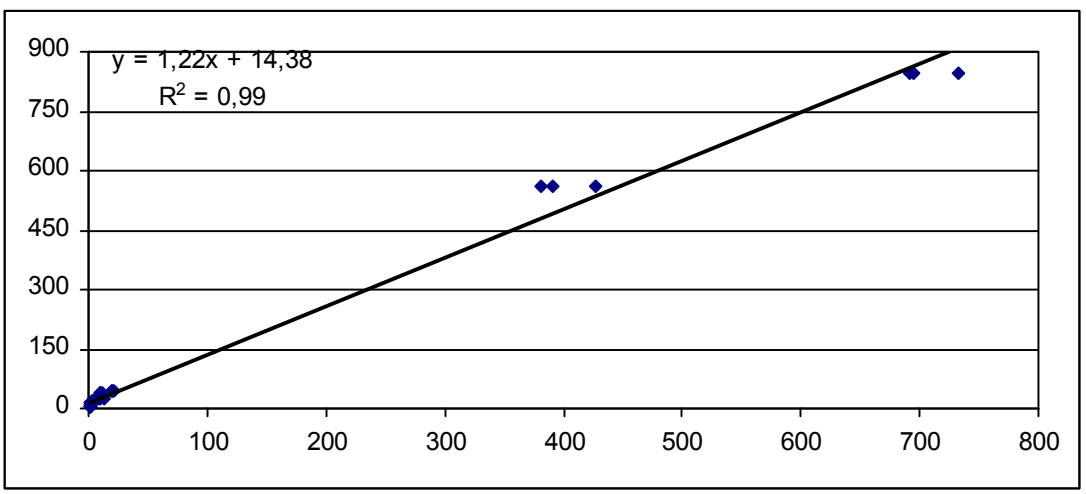
18- Ni için düzeltilmiş değerler (Ni>300 ppm için)



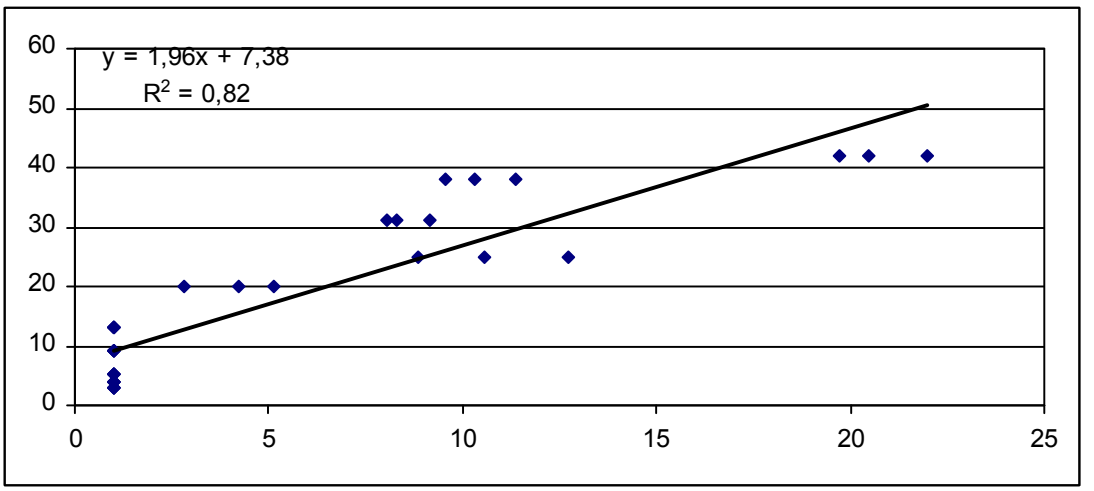
19- Ni için düzeltilmiş değerler (Ni<300 ppm için)



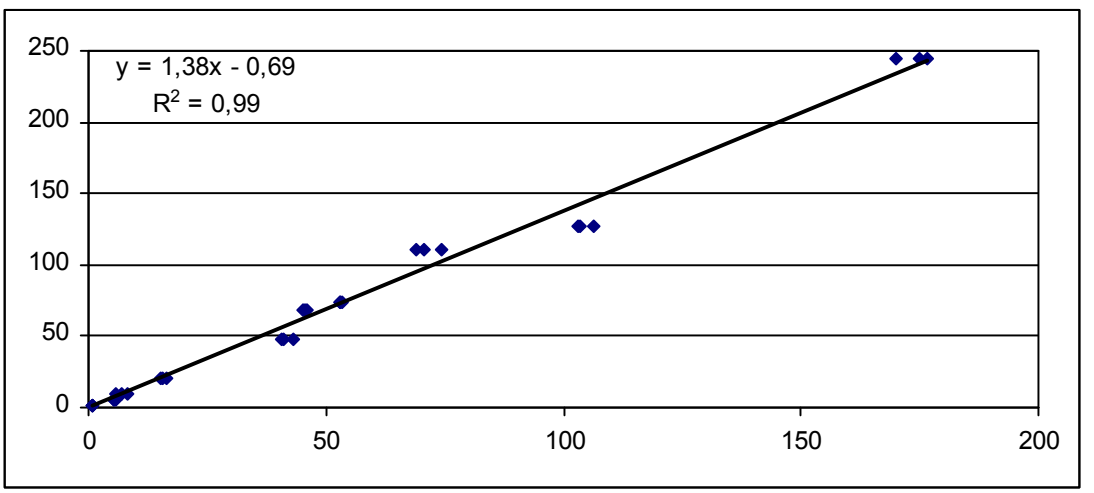
20- Pb için düzeltilmiş değerler (Pb>200 ppm için)



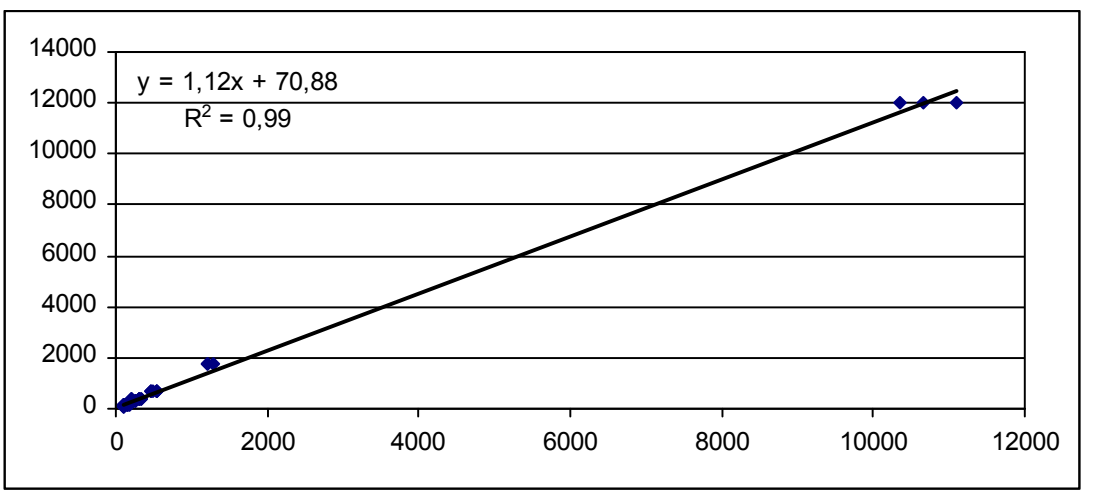
21- Pb için düzeltilmiş değerler (Pb<200 ppm için)



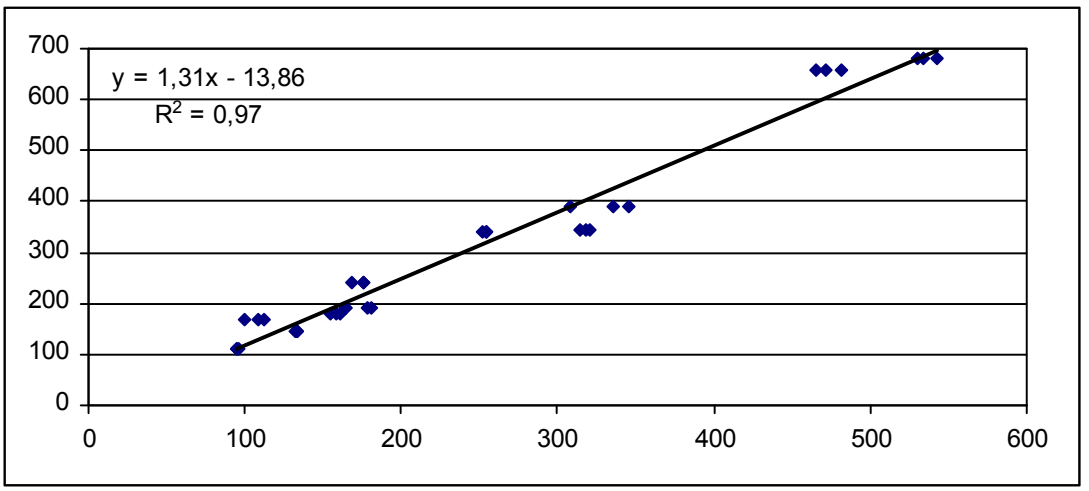
22- Rb için düzeltilmiş değerler



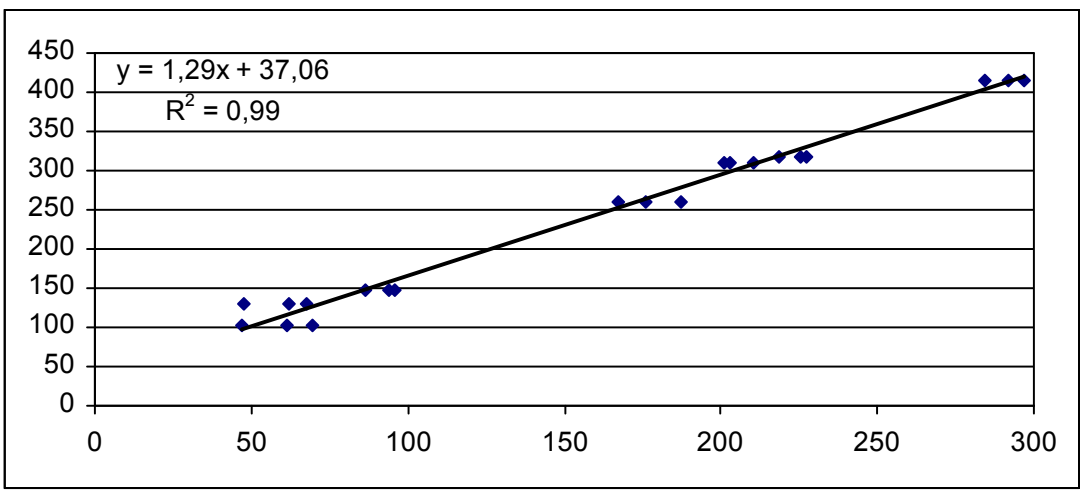
23- Sr için düzeltilmiş değerler (Sr>900 ppm için)



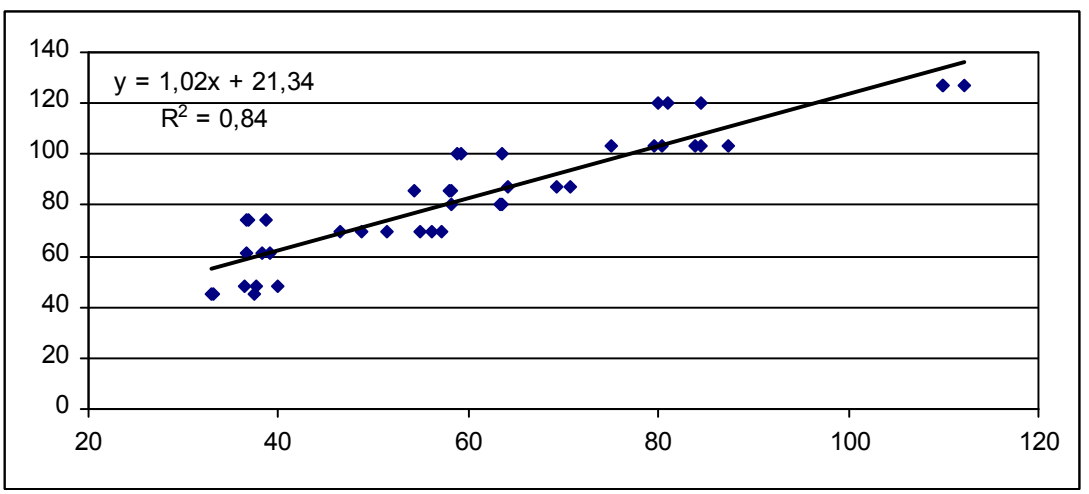
24- Sr için düzeltilmiş değerler (Sr<r900 ppm için)



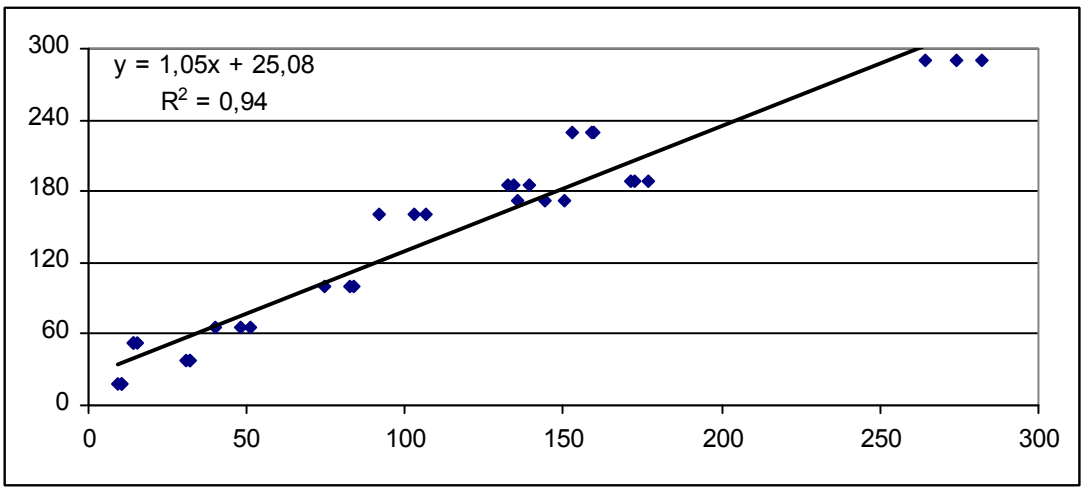
25- V için düzeltilmiş değerler



26- Zn için düzeltilmiş değerler



27- Zr için düzeltilmiş değerler



ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında İstanbul Kartal'da doğdu. İlkokul 3. sınıfa kadar Antalya'da Barbaros İlköğretim okulunda, geri kalan ilkokul ve ortaokul öğrenimini İstanbul'da, Kavacık İlköğretim okulunda tamamladıktan sonra, lise öğrenimini ise Ataşehir Süper Lisesinde tamamladı. 2005-2006 öğrenim yılında Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümünü kazandı. 2010 yılında bölüm birinciliği ile mezun oldu ve Jeoloji Mühendisi unvanı aldı. 2011-2013 yılları arasında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı.