



Zilan (Erciş-Van) yöresi pomza tüflerinde gelişen mangan oluşunun jeolojisi ve jeokimyası*

Geology and geochemistry of manganese occurrence in the pumice tuffs in the Zilan (Erciş-Van) area, Eastern Turkey

Mehmet ARSLAN
Miraç AKÇAY

Karadeniz Teknik Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 61080, Trabzon
Karadeniz Teknik Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 61080, Trabzon

Öz

Bu çalışmada Türkiye'de varlığı bilinen mangan yatak çeşitlerine ilave olarak yeni bir mangan oluşunun varlığı ortaya konulmaktadır. Zilan (Erciş-Van) yöresindeki bu oluşuk küçük ölçekli bir zuhur olup, yörede yer alan ve kalın bir tabakalarına gösteren pomza tüflerle ilişkilidir. Zuhur pomza tüflerindeki camı (pomza) parçacıkların arasında yer alan boşlukları doldurmaktadır. Boşluk dolgusu olarak yer alan mangan monomineral olup, noktasal olarak % 65-73 MnO, % 3-5.5 K₂O, % 2.5-4 BaO, % 0.5-1 SrO, % 0.5-1 CaO ve % 0.3-0.7 Na₂O içermektedir. Bu kimyasal içeriğe göre Mn mineralinin kimyasal formülü (Na, K, Ca, Ba, Sr, Mn⁺²)₂Mn₈O₁₀xH₂O olarak hesaplanmıştır. Bu mineral, kimyasal bileşim olarak romanesite benzemekle birlikte ona göre daha fazla Mn OJQ içermektedir.

Zilan mangan zuhuru Al-Si ikili diyagramına göre yüzeysel hidrojenetik-detritik kökenlidir. Mg-Na ikili diyagramına göre ise tatlı su ortamında oluşmuştur. Mangan çevrede yer alan bazik ve ortaç özelliklerdeki volkanik kayalardan yüzeysel sular tarafından çözümlenerek, asidik pH ve indirgen şartlarda Mn⁺² veya organo-metalik kompleksler halinde taşınmış ve alkalen-yükseltgen şartların erişildiği pomza tüfler içerisinde çökelmiştir.

Anathar Sözcükler: Mangan, Doğu Anadolu, Pomza tüfü.

Abstract

This study introduces a new type of manganese occurrence in Turkey. The occurrence is located near Zilan (Erciş, Van), associated with pumice tuffs cropping out in the region, and fills the spaces between the glassy clasts in pumice tuff. It has a mono-mineralic composition containing 65-73 % MnO, 3-5.5 % K₂O, 2.5-4 % BaO, 0.5-1 % SrO, 0.5-1 % CaO and 0.3-0.7 % Na₂O. According to such a chemical composition the mineral has been calculated to have a formulae of (Na, K, Ca, Ba, Sr, Mn⁺²)₂Mn₈O₁₀xH₂O. Such a composition is similar to but contains more Mn than romanesite.

Zilan Mn occurrence has a hydrogenetic-detrital origin based on the Al-Si diagram. Mg-Na plot indicates a fresh water environment for its origin. These in turn suggest that manganese was dissolved by surficial waters from the basic to intermediate volcanics in the region, transported as Mn⁺² or in the form of organo-metallic complexes, deposited within the pumice tuffs which provided alkaline-oxidising conditions.

Key Words: Manganese, Eastern Anatolia, Pumice tuff.

GİRİŞ

Mangan oksit mineralleri ve bunların oluşturduğu maden yatakları, yüzeysel ve hidrotermal işlemlere bağlı olarak gerek karasal gerekse denizel ortamlarda çok değişik şekillerde gelişebilir (Nicholson, 1992). Bilinen yataklar üzerinde yapılan detaylı çalışmalar sonucunda mangan yatakları 5 ana grup altında toplanmıştır (Roy, 1981 ve 1988; Ostwald, 1992): 1) Sığ denizel ortamlar-

da çoğunlukla kumtaşları içinde oluşan yataklar, 2) derin denizel ortamlarda gelişen yataklar; bunlar pelajik kireçtaşları ve şeyller içerisinde hidrojenetik olarak gelişen mangan nodüllerini ve ofiyolitler içerisinde oluşan eksalatif mangan yataklarını içermektedir, 3) çoğunlukla buzul hareketleri sonucunda gelişen göllerde oluşan mangan yatakları; mangan, bu yataklarda oksitler halinde kum taneciklerinin etrafını saracak şekilde gelişir, 4) daha çok damarlar halinde oluşan hidrotermal mangan

* Bu makale 51. Türkiye Jeoloji Kurultayı'nda (TMMOB-Jeoloji Mühendisleri Odası, Ankara) kısmen sunulmuş ve hakemlerin görüşleri doğrultusunda yeniden düzenlenerek kabul edilmiştir.

yatakları, 5) iklimsel şartlara bağlı olarak (Crerar ve diğ., 1972) yüzeysel ayrışmanın sonucunda gelişen yataklar.

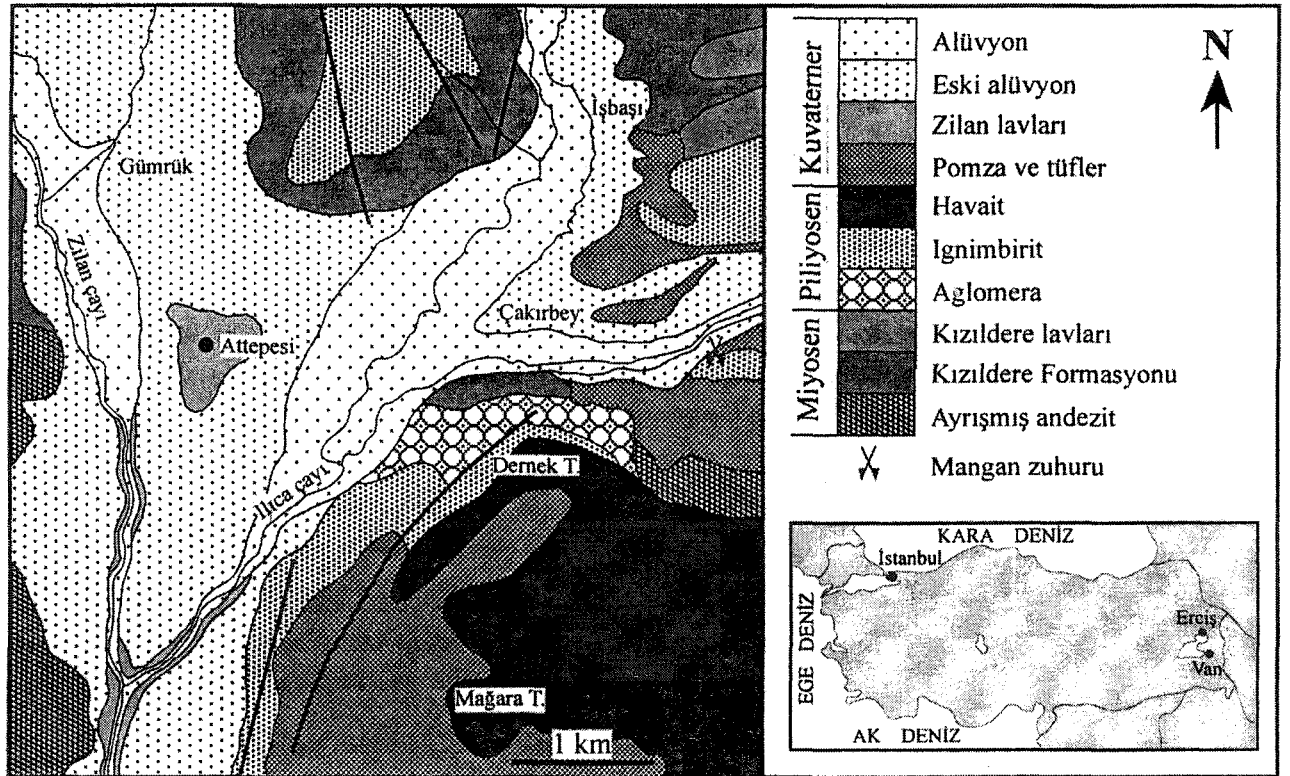
Türkiye mangan oluşukları bakımından zengin olmakla birlikte, işletilebilecek derecede rezerv ve tenöre sahip mangan yatağı sınırlıdır. Türkiye mangan zuhurlarını inceleyen Öztürk (1993) yatakları dört farklı grup altında ele almaktadır; radyolaryah çörtlere ilişkili (hidrojenetik) yataklar, karbo'natlı istifler içindeki siyah şey İlerle ilişkili (diyajenetik) yataklar (Öztürk ve diğ., 1995), post-tektonik tortular içindeki (diyajenetik) yataklar ve ada yayı volkanizmasına bağlı olarak gelişen (hidrotermal) yataklar (Gedikoğlu ve diğ., 1985). Bu sınıflamanın dışında yeni tür yatakların bulunabileceğine ait ilk bulgular Sadıklar ve diğ. (1995) tarafından elde edilmiştir. Bu araştırmacılar Trabzon yakın yöresinde yaptıkları çalışmalarda, geniş yaydım sergileyen Mn nodüllerinin varlığını belirleyerek, bunların karasal kökenli olduğunu ortaya koymuşlar ve bunları Crerar ve diğ. (1972) ve Roy'un (1981) yüzeysel kökenli mangan yatakları arasına dahil etmişlerdir.

Van iline bağlı Erciş ilçesinin 16 km kuzeyinde gerçekleştirilen (Şekil 1) bu çalışmada yukarıda belirlenen

yatak türlerinin hiçbirine uymayan bir mangan zuhuru ele alınacaktır. Bu çalışmada, bugüne kadar varlığı bilinmeyen zuhurun jeolojik yapısı ve jeokimyası belirlenerek, zuhurun oluşumu aydınlatılmaya çalışılacaktır. Ayrıca zuhurun mineralojik yapısı ele alınarak elde edilen mineralojik bulgular değerlendirilecektir.

BÖLGESEL JEOLJİ

Van gölünün kuzeyinde yer alan Zilan (Erciş) yöresi, Neojen-Kuvaterner zaman aralığında oluşan volkanik kayalarla örtülüdür. Çarpışma zonu ürünü olarak değerlendirilen yöredeki volkanik kayalar yerel ve bölgesel kapsamda değişik araştırmacılar tarafından incelenerek kalkalkalinden alkaline kadar değişen bileşimler sundukları belirlenmiştir (Innocenti ve diğ., 1976; Ercan ve diğ., 1990; Pearce ve diğ., 1990). Olivinli bazaltlar ve havayitler yörede görülen başlıca alkalik volkanikler olmakla birlikte, bu kayaların daha fazla ayrılmış tiplerine (trakit) de rastlanmaktadır. Andezit, dasit, riyolit ve bunların piroklastik kayaları (aglomera, ignimbirit ve tefra) Zilan vadisinde yaygın olarak mostra veren kalkalkalen volkanik ürünleri oluşturmaktadır (Arslan, 1994).



Şekil 1. Zilan mangan zuhuru yakını çevresinin jeolojisi.

Figure 1. Geological map of the area around the Zilan manganese occurrence.

ZİLAN YÖRESİ POMZA TÜFLERİNDEKİ MANGAN OLUŞUĞU

Başlıca pomzalı tüf ve perlitik tüfden oluşan tefra çökelleri, Van Gölünün eski havzasını da içine alarak, özellikle D-B yönünde geniş bir yayılım sunarlar. Genel olarak beyazımsı gri ve gri yüzey rengi göstermekle birlikte, yüzeysel ayrışma sonucu yer yer sarımsı krem renkler de gösterirler. Bunlar paleo-topoğrafyaya bağlı olarak vadi dolgusu şeklinde, yamaç ve tepelerde ise ince örtüler şeklinde çökelmiştir. Çökeltme sonrası gelişen fiziksel olaylara bağlı olarak, yer yer yeniden depolanma yapıları gelişmiştir. Bu nedenle tane boyu, kalınlık ve çökeltme özellikleri bakımından yerel değişimler gösterdiklerinden, karakteristik bir istiflenmeye sahip değildir. Bununla beraber, genelde alt seviyeler kaba taneli, üst seviyeler ise ince tanelidir. Ayrıca, perlitik üst seviyeler yer yer ince çapraz tabakalanma yapıları göstermektedir. Bu özellikleriyle bu çökellerin piroklastik düşmeden türbülansite doğru değişen bir patlama rejimiyle oluştuğu düşünülmüştür (Arslan, 1997).

ÖRNEKLEME VE ANALİTİK YÖNTEMLER

Bu çalışmada ele alınan mangan zuhuru petrolojik amaçlı çalışmalar esnasında ortaya çıkarılmıştır. Dolayısıyla zuhurun belirlenmesinde bu amaçla derlenen örnekler rol oynamıştır. Mangan zuhurunun bulunduğu yöredeki tüfler, diğerlerine göre daha koyu renklidir. Bu yönleriyle farklılıkları ortaya konan pomza tüflerin ayrıntılı incelenmesi ile mangan zuhurunun varlığı ortaya konulmuştur. Yöreden alınan kay aç örnekleri öğütülerek cam disk ve tabletler hazırlanmış; ana elementler cam diskler üzerinde, iz elementler ise tabletler üzerinde İngiltere'de Glasgow Üniversitesi Jeoloji bölümü laboratuvarlarında Phillips marka PW 1450/20 model XRF kullanılarak analiz edilmiştir. Mineral kimyası, hazırlanan parlatılmış ince kesitler üzerinde Cambridge Stereoscan 360 marka elektron mikroprob yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Ölçümler 20 kW ve 30 nA şartlarında gerçekleştirilmiştir. Yapılan ölçümlerin doğruluğunun tesbiti amacıyla, aynı kesitler Almanya'nın Heidelberg Üniversitesi laboratuvarlarında yeniden analiz ettirilmiştir. Ayrıca, mangan zuhurunun mineralojik bileşimine ait bulgular için hazırlanan toz örnekleri Phillips marka PW 1050/25 model XRD ile analiz edilmiştir.

ZUHURUN JEOLJİSİ VE MİNERALJİSİ

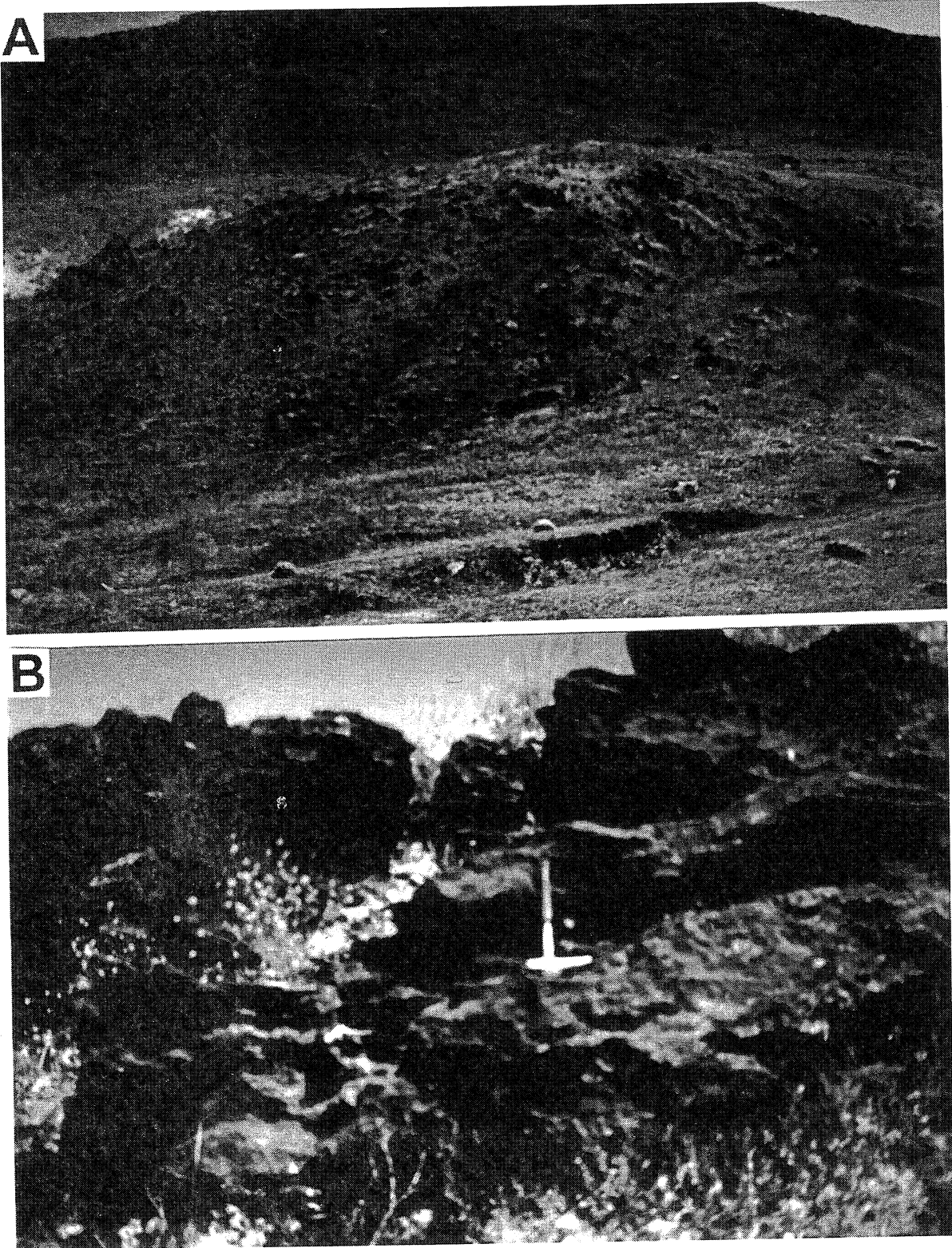
Mangan zuhuru Van gölünün kuzeyinde bulunan Zilan vadisinde yer almaktadır (Şekil 1). Bu yörede vadi dolgusu şeklinde Kuvaterner yaşlı pomza tüfü bulunmaktadır. Mangan cevherleşmesi bu birim içerisinde yöresel olarak gelişmiş olup merceğimsi bir yapıya sahip

tir. Merceğin kalınlığı 10 m, uzunluğu ise 150 m olarak ölçülmüştür. Cevherleşmenin olduğu yörede pomza tüfü siyah renkli ve kalın tabakalı bir yapı gösterir (Şekil 2A). Kalınlıkları 5-30 cm arasında değişen pomza tüf tabakaları K50-65°D doğrultulu ve 20-24°KB'ya eğimlidir (Şekil 2B). Bilinen mangan yataklarının aksine, Zilan mangan oluşuğu masif bir yapı göstermez. Mangan içeren zonlar pomza tüfü içerisinde topoğrafik olarak üst kesimlere doğru bir zenginleşme gösterirler. Cevherleşme pomza tüfü içindeki camı (pomza) klastların (parçacıkların) arasındaki boşluklu zonlarda ve hatta pomza tanelerinin bünyesindeki gözeneklerde de mangan minerallerinin varlığı görülmektedir.

Zilan mangan cevherleşmesi tek mineralli (monomineralik) bir mineralojik bileşim gösterir. Cevher mikroskopisi çalışmalarıyla mangan mineralojisi tam olarak belirlenememiş olmakla birlikte, mineral bileşiminin oksit olabileceği düşünülmüştür. Mikroskopik olarak tanınması mümkün olmaya bu mineralin tanınabilmesi ve varsa cevherleşme içindeki diğer minerallerin belirlenmesi amacıyla yapılan XRD analizlerinde herhangi bir karakteristik mineralin varlığı belirlenememiştir. Bütün analizlerde benzer kalıplar elde edilmiş olmakla birlikte, bunlardan hiçbiri bilinen mangan minerallerine ait XRD pikleri ile uyuşmamaktadır. Bu durum genellikle bütün mangan oluşukları için bilinen güçlüklerden biridir (Şekil 3).

Yapılan mikroprob analizleri (Çizelge 1) mangan mineralinin genel olarak değişmeyen bir kimyasal bileşime sahip olduğunu ortaya koymaktadır (% 65-73 MnO, % 3-5.5 K₂O, % 2.5-4 BaO, % 0.5-1 SrO, % 0.5-1 CaO ve % 0.3-0.7 Na₂O). Bu değerler mangan oluşuğunun mangan oksit mineralinden oluştuğu varsayımını güçlendirmektedir. Yüksek MnO değerleri pomza taneleri içindeki gözeneklere ve taneler arasındaki boşluklu kesimlere karşılık gelmektedir. Düşük MnO değerleri ise pomza tüfünün içindeki camı (pomza) tanelerin sınırlarında yer almaktadır. Bu durum toplam MnO içeriğinde bir azalmaya yol açabilir. Yapılan detaylı tetkikler sonucunda analiz edilen elementler dışında, Mn minerallerinin yapısına girebileceği bilinen Co gibi herhangi bir elementin varlığı belirlenememiştir.

Mineralin yapısında en önemli kimyasal özelliklerden biri yüksek Ba içeriğidir. Cevherden elde edilen parlak kesit üzerinde gerçekleştirilen elektron mikroskopu spektrumu da kimyasal analiz sonuçlarıyla tam bir uyum sergilemektedir (Şekil 4). Spektrum başlıca Mn, K, Ba ve çok az oranda da Al, Si, Sr ve Ca içermekte fakat prob analizlerinde olduğu gibi Co içermemektedir.



Şekil 2. (A), Zilan mangan zuhurunu içeren pomza tüflerin genel bir görünümü. Fotoğraf doğuya doğru çekilmiştir. Lokasyon için Şekil 1'e bakınız. (B), Mangan oluşunun yakın bir görünümü.

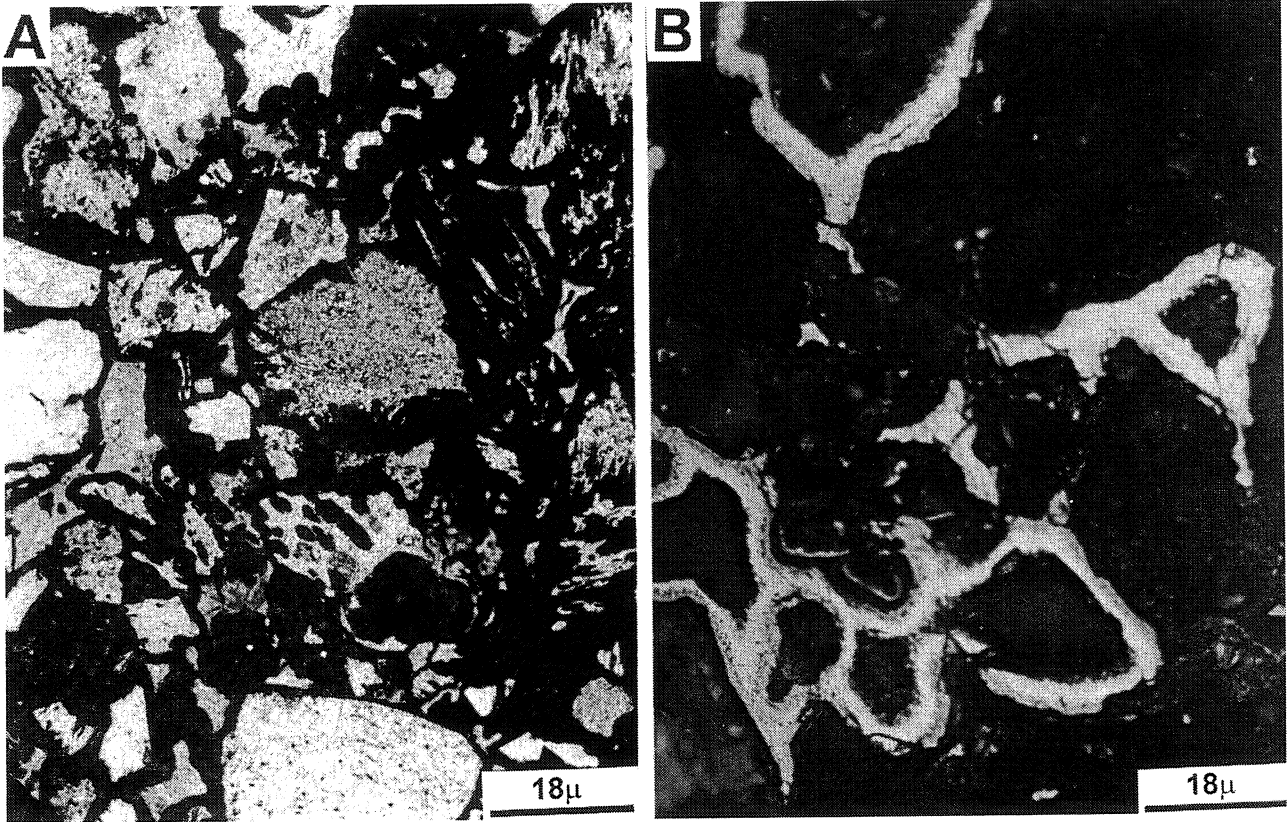
Figure 2. (A), A view of the pumice tuff containing the Zilan manganese occurrence. The picture was taken towards the east. See figure 1 for location. (B), A close-up view of the occurrence.

ZİLAN YÖRESİ POMZA TÜFLERİNDEKİ MANGAN OLUŞUĞU

Çizelge 1. Manganlı pomza tufün ortalama tüm kayaç analizi ve mangan oksit mineralinin seçilmiş prob nokta analiz sonuçları. Katyon hesaplamaları 10 oksijene göre yapılmıştır.

Table 1. Whole rock data for the pumice tuff and selected analyses for the manganese-oxide mineral. Calculations are based on 10 oxygens.

Element	Tüm Kayaç	1	2	6	9	10a	10b	12	13	14a	14b
SiO ₂	26.51	0.9	0.48	0.6	0.43	0.6	0.77	0.83	0.51	0.76	1.1
TiO ₂	0.08	0.8	0.33	0.23	0.3	0.5	0.19	1.75	0.37	0.37	0.7
Al ₂ O ₃	4.95	0.8	0.5	0.43	0.3	0.48	0.65	0.52	0.59	0.65	0.51
FeO	0.92	0.27	0.01	0.22	0.05	0.14	0.07	0.11	0.16	0.09	0.09
MnO	45.30	68.51	72.43	68.64	72.97	71.71	71.7	68.08	68.1	65.04	64.27
MgO	0.53	0.3	0.09	0	0.04	0.2	0.06	0.22	0.2	0.15	0.07
CaO	0.88	0.8	0.51	0.47	0.52	0.68	0.69	1.16	0.62	0.66	0.5
Na ₂ O	1.80	0.4	0.73	0.39	0.35	0.66	0.49	0.36	0.5	0.37	0.65
K ₂ O	3.85	4.19	5.36	5.14	5.38	5.09	5.13	3.04	4.84	4.63	4.32
P ₂ O ₅	0.39	0.46	0.66	0.59	0.63	0.71	0.8	0.53	0.64	0.56	0.68
BaO	7.01	2.51	3.8	2.8	2.85	2.64	2.68	2.76	2.59	2.52	2.9
SrO	0.21	0.46	0.86	0.75	0.7	0.5	0.68	0.63	0.48	0.51	0.48
Ateşte kayıp	9.97										
Toplam	102.4	80.4	85.75	80.26	84.52	83.91	83.91	79.99	79.15	76.35	74.72
Katyon		1	2	6	9	10a	10b	12	13	14a	14b
Si+4	0.13	0.07	0.09	0.06	0.08	0.11	0.12	0.08	0.12	0.12	0.17
Ti+4	0.09	0.03	0.03	0.03	0.05	0.02	0.19	0.04	0.04	0.04	0.08
Al+3	0.14	0.08	0.08	0.05	0.08	0.11	0.09	0.10	0.12	0.12	0.09
Fe ^{+2, +3}	0.03	0.00	0.03	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01
Mn+4	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
Mn+2	0.38	0.53	0.60	0.71	0.51	0.50	0.31	0.53	0.46	0.46	0.31
Mg+2	0.06	0.02	0.00	0.01	0.04	0.01	0.05	0.04	0.03	0.03	0.02
Ca+2	0.12	0.08	0.07	0.08	0.10	0.10	0.18	0.10	0.11	0.11	0.08
Na+1	0.11	0.20	0.11	0.10	0.18	0.13	0.10	0.14	0.11	0.11	0.19
K+1	0.77	0.95	0.97	0.97	0.91	0.92	0.56	0.91	0.91	0.91	0.84
P+5	0.06	0.08	0.07	0.08	0.08	0.09	0.06	0.08	0.07	0.07	0.09
Ba+2	0.14	0.21	0.16	0.16	0.14	0.15	0.16	0.15	0.15	0.15	0.17
Sr+2	0.04	0.07	0.06	0.06	0.04	0.06	0.05	0.04	0.05	0.05	0.04
Toplam	10.07	10.32	10.28	10.30	10.24	10.20	9.88	10.24	10.18	10.18	10.09
K, Ca, Na, Mn+2	1.57	2.03	1.99	2.07	1.88	1.85	1.36	1.88	1.79	1.79	1.64
Sr, Ba,											
Mn+4	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
O	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
H ₂ O	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?



Şekil 3. Manganlı pomza tuffün mikroskobik görüntüleri. A) Polarizan mikroskop görüntüsü (T.N.). Mangan koyu renkli olup açık renkli gözlenen pomza tanelerinin arasını ve içlerindeki gözenekleri doldurmaktadır. B) Cevher mikroskop görüntüsü. Açık renkli gözlenen mangan minerali koyu renkli görüntüye sahip pomza tanelerinin arasına çökelmiştir.

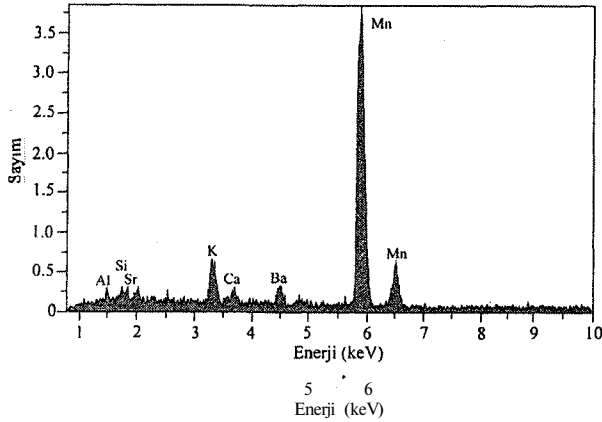
Figure 3. Microphoto graphs of the manganese-bearing pumice tuff. A) A transmitted light microscope picture showing dark coloured manganese minerals filling the gaps between, and the pores within, the clasts of pumice tuff. B) A reflected light microscope picture showing light coloured manganese mineral filling the gaps between the clasts of pumice tuff.

JEOKİMYA

Zilan mangan zuhuruza ait jeokimyasal veriler cevherin prob nokta analizleri ve mangan oluşuğunu içeren pomza tuffün tüm kay aç analizlerine dayanmaktadır. Prob analiz sonuçlarından elde edilen ikili diyagramlar Şekil 5'de verilmektedir. Bu şekil mangan zuhurunu oluşturan mangan-oksidin bileşiminde yer alan elementlerin birbirleriyle olan ilişkilerini ve bu ilişkilerin önem derecesini de (korelasyon katsayısı) göstermektedir. Buna göre MnO, SiO₂ dışında bütün oksitlerle pozitif korelasyon göstermektedir. SiO₂ ile MnO arasındaki negatif ilişki mangan oluşuğunun gelişimi ile ilişkili olup Mn'nin pomza tuff içinde Si'nin yerini almasına bağlıdır. Zira, mangan minerali pomza tuff içerisinde gerek taneler arasındaki, gerekse tanelerin bünyelerindeki gözenekleri doldururken, o boşlukta mevcut olan SiO₂ içeriğinde göreceli bir azalmaya neden olmuştur. Ortamdaki SiO₂'nin oluşan mangan mineralinin bünyesine de alınmamış olması iki oksit arasındaki negatif ilişkiyi daha da güçlendirmiştir. Şekil 5'de gösterilen diğer oksitlerle

MnO arasındaki orta derecede iyi pozitif ilişkiler Mn mineralinin oluşumu esnasında Mn'nin bu elementlerin yerini alarak yerleşmemesi ile ilgili olabilir. Zira Mn başlıca Si'nin yerini alarak ortama yerleşmiştir. Ayrıca Ba, Sr ve K ile Mn arasındaki bu pozitif ilişkiler kısmen de olsa bu elementlerin Mn ile aynı kaynaktan gelmiş olabileceğini gösterir. Zira mangan zenginleşmesi içermeyen pomza tuff içinde Ba konsantrasyonu 50-380 ppm ve Sr 17-21 ppm arasında değişmekte, fakat buna karşın manganlı pomza örneğinde bu değer (oksit olarak) % 7'ye Sr için ise % 0.21'e çıkmaktadır (Çizelge 1 ve 2). Bu durum Ba ve Sr'nin büyük bir ihtimalle Mn ile birlikte taşınmış olma şansını artırmakta ve dolayısıyla aralarındaki pozitif ilişkileri de desteklemektedir. K ise mangan içermeyen kay açta % 4.51 iken manganlı örnekte % 3.85'lik bir konsantrasyona sahiptir. Bu değerler K'nın kayacın yapısında olduğunu ve Mn'nin ortama gelmesi sonucunda ortamdaki yıkanıp uzaklaştırılmadığını göstermektedir.

ZİLAN YÖRESİ POMZA TÜFLERİNDEKİ MANGAN OLUŞUĞU



Şekil 4. Zilan mangan zuhurundaki mangan mineralinin elektron mikroskop spektrumu.

Figure 4. SEM spectrum of the manganese-oxide mineral.

Ancak aynı yorum BaO-Na₂O için geçerli gözükmemektedir. Çünkü bu grafikte her iki element için yüksek değer gösteren bir analiz sonucu çıkarılacak olursa, iki oksit arasında iyi negatif bir ilişkinin görüleceği açıktır. Buna göre de Ba, sodyumun yerine mangan mineral yapısına daha çok tercih edilmektedir. Grafikte gösterilmemekle birlikte aynı yorum Ca için de yapılabilir.

Mangan zenginleşmesini içeren pomza tüfe ait cam, feldspat ve Fe-oksitlerin noktasal analizleri Çizelge 2'de verilmiştir. Mangan mineralinin analiz sonuçlarıyla (Çizelge 1) karşılaştırıldığında, mineralin kimyasının pomza tufün kimyasıyla da ilişkili olduğu söylenebilir. Diğer bir deyişle mangan mineralinin yapısında yer alan

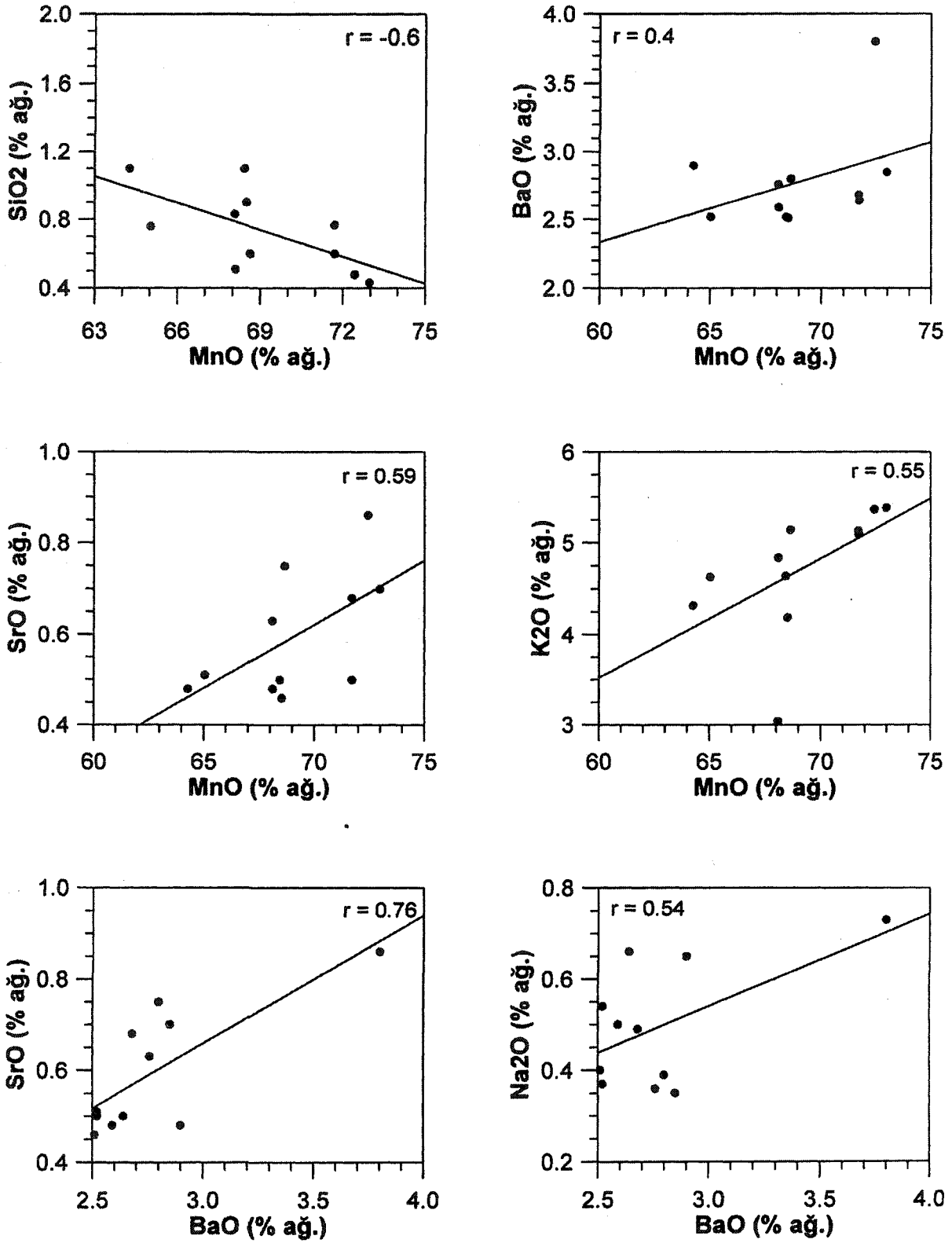
Na, K ve Ca yan kayalardan (pomza tuf) alınmış olmalıdır. Volkanik cam içinde Cr₂O₃, CoO ve NiO konsantrasyonları son derece düşüktür. Bu nedenle mangan mineralinin yapısında bu elementlere rastlanmamaktadır.

Mangan yataklarında cevher örneklerinin kimyasal bileşimleri, yatakların ortamsal ve kökensele yorumunun yapılmasında kullanılmaktadır. Bu amaçla değişik ikili ve üçgen diyagramlar üretilmiştir (Crerar ve diğ., 1982; Choi ve Hariya, 1992). Ancak, Zilan mangan oluşuğunun kimyasal bileşimi nedeniyle, bu diyagramlardan bir çoğu bu çalışmada kullanılmamaktadır. Analiz sonuçları iki diyagrama uyarlanabilmiştir. Crerar ve diğ. (1982) tarafından gerçekleştirilen Al-Si diyagramı mangan yataklarının hidrotermal, detritik veya diyajenetik kökenlerden hangisine ait olduğunu ortaya koymaktadır. Bu diyagramda Zilan yöresi mangan zuhuru ikinci bölgeye düşmektedir (Şekil 6). Ayrıca nokta analizleri de dar bir alanda toplanmakta ve tüm kayacın sonucunu desteklemektedir. Buna göre mangan hidrojenetik-detritik kökenlidir. Aynı veriler Nicholson (1992)'nin Mg-Na diyagramına da uyarlanmıştır. Mangan yataklarını kaynak ve çökeltme ortamına göre tatlı su, sığ denizel ve denizel olarak ayıran bu diyagramda (Şekil 7) Zilan yöresi mangan zuhuruna ait ortalama tüm kayacın verileri tatlı su bölgesi sınırına düşerken prob nokta analiz verileri tatlı su ortamına düşmektedir. Bu nedenle manganın muhtemelen yüzeysel kökenli olduğu ve yüzeysel ayrışmaya

Çizelge 2. Pomza tufü içindeki cam, feldspat ve Fe-Ti oksitlerden seçilmiş prob analizleri, b.d.l. Duyarlılık sınırının altında, tüm kayacın analizi mangan içermeyen pomza tüfe ait verilerin ortalamasıdır.

Table 2. Microprobe analyses of glass, feldspar and Fe-Ti oxide in the pumice tuff. b.d.l. Below detection limit. Whole rock data is the average of chemical analyses of the manganese-barren pumice tuff.

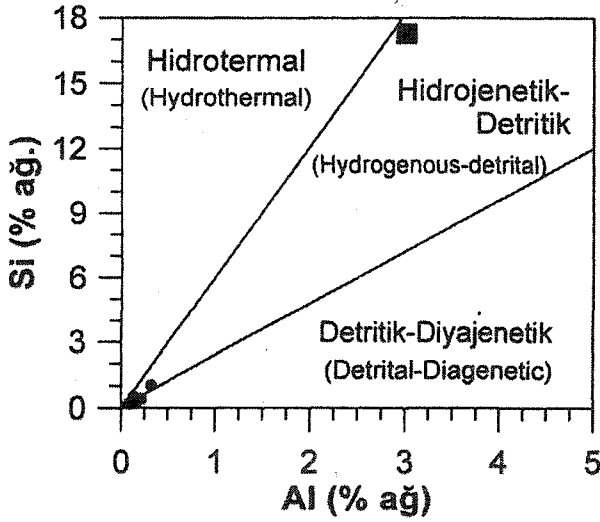
	Tüm Kayacın	Cam	Cam	Cam	Feld.	Feld.	Feld.	Feld.	Feld.	Feld.	Oksit
SiO ₂	72.55	71.92	78.24	71.19	69.78	59.74	56.34	65.67	60.40	63.58	0.24
TiO ₂	0.11	0.09	b.d.l.	0.02	0.35	b.d.l.	0.06	b.d.l.	0.08	0.02	21.86
Al ₂ O ₃	12.22	12.47	13.90	11.95	12.96	23.77	27.40	19.16	24.55	22.68	1.20
FeO	1.42	1.07	0.37	0.89	1.86	0.16	0.54	0.02	0.22	0.17	74.88
MnO	0.10	0.17	0.12	0.08	0.40	0.20	0.08	0.58	n.d	0.09	0.86
MgO	0.31	0.12	0.03	0.17	0.27	0.07	0.17	0.06	0.07	0.07	0.19
CaO	0.45	0.40	0.30	0.38	0.33	5.87	9.87	0.23	6.40	4.01	b.d.l.
Na ₂ O	4.46	2.89	4.19	2.76	2.88	7.38	5.66	3.73	7.20	8.25	0.27
K ₂ O	4.51	4.55	5.96	4.71	5.64	0.78	0.38	11.18	0.66	1.39	0.01
P ₂ O ₅	0.03	0.09	0.15	0.13	0.11	0.06	0.01	b.d.l.	0.03	0.03	b.d.l.
Cr ₂ O ₃	b.d.l.	0.04	b.d.l.	0.08	0.02	b.d.l.	0.03	0.03	0.01	b.d.l.	0.02
CoO	b.d.l.	0.06	b.d.l.	b.d.l.	0.12	b.d.l.	b.d.l.	0.07	b.d.l.	0.01	b.d.l.
NiO	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.01	b.d.l.	0.03	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0.01	b.d.l.
Toplam	96.16	93.98	103.2	92.38	94.73	98.11	100.5	100.7	99.63	100.3	99.54



Şekil 5. Mangan-oksit mineralinin kimyasal bileşiminde yer alan elementler arası ilişkiler.

Figure 5. Binary plots showing relationships between the elements present in the composition of manganese-oxide mineral.

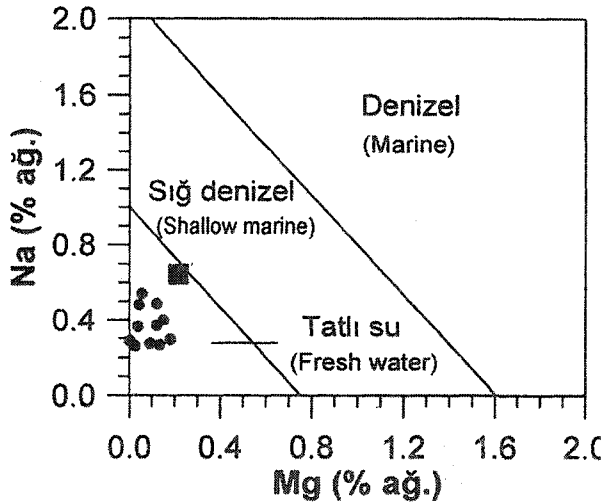
ZİLAN YÖRESİ POMZA TÜFLERİNDEKİ MANGAN OLUŞUĞU



Şekil 6. Zilan mangan zuhuruna ait Al-Si diyagramı (Crerar ve diğ., 1982'den). Siyah dolgulu büyük kare ortalama tüm kayaç değerini göstermektedir.

Figure 6. Al-Si diagram of the Zilan manganese occurrence (after Crerar et al., 1982). The large filled square shows the average whole rock.

bağlı olarak ortama taşınıp çöktüğü belirtilebilir. Elementler arası ilişkiler de bu savı desteklemektedir. Nicholson (1992), Mn ile diğer elementler arasındaki ilişkilerin genellikle bir anlam taşımadığını, fakat bazı elementlerin kökensel yorum amacıyla kullanılabileceğini belirtmektedir. Bunlar Mn-Ba, Mn-As ve Mn-Pb'dür. Mn-As arasındaki iyi pozitif korelasyon hidrotermal kökenli mangan yataklarını ifade ederken, Mn-Ba arasındaki iyi pozitif korelasyon ise tatlı su oksitleri-



Şekil 7. Zilan mangan zuhuruna ait Mg-Na diyagramı (Nicholson, 1992'den). Siyah dolgulu büyük kare ortalama tüm kayaç değerini göstermektedir.

Figure 7. Mg-Na diagram of the Zilan manganese occurrence (after Nicholson, 1992). The large filled square shows the average whole rock.

nin varlığına işaret etmektedir. Zilan mangan zuhuru için MnO-BaO arasında orta derecede iyi bir korelasyon vardır ($r=0.4$; Şekil 5). Bu durum Şekil 7 ile belirlenen sonuçla uyusmaktadır.

TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Depolanma ortamlarından bağımsız olarak, çoğu oksitli mineraller negatif yüzey yüküne sahiptirler ve değişik kanyonları kolaylıkla bünyelerine dahil edebilirler. Ba bu kanyonlardan biridir ve mangan minerallerinin yapısında iz olarak bulunabilir. Özellikle hidrotermal mangan yataklarında bu element % 0.5 gibi yüksek değerlere erişerek mangan minerallerinin yapısına girebilir (Gediköğlü ve diğ., 1985). Zilan mangan zuhurunda (oksit olarak) Ba konsantrasyonu % 7, mangan minerali içinde ise % 2.5-4 arasında değişmektedir (Çizelge 1). Mangan minerali içinde yüksek konsantrasyonlara sahip bir diğer kanyon da K'dür. Bu kadar yüksek Ba ve K içeriği kriptomdan $[(Mj_2MnOj_6.nH_2O)]$, hollandit $[(Ba, K)_{-2}(Mn^{+2}, Mn^{+4})_8O_{16}.nH_2O]$, romanesk $[(Ba, K, Mn^{+2}, Co)_2 Mn_5O_{10}.nH_2O]$ ve vernadit $[(Ba, K)MnO_2.nH_2O]$ de bulunabilir (Roy, 1981; Nicholson, 1992). Ostwald (1992); Ba ve K'un bu minerallerin kristal sistemlerinde bulunan tünel yapılarında yer aldığını ve bu yapıların oluşumuna etki ettiğini belirtmektedir. Bu minerallerden hollandit sadece yüzeysel koşullarda oluşurken, romanesk de çoğunlukla yüzeysel koşullarda, nadiren de hidrotermal yataklarda oluşur. Çizelge 1 de verilen kimyasal bileşim ve kanyon hesabı sonucunda, Zilan mangan zuhurunu oluşturan mangan mineralinin formülü $(Na, K, Ca, Ba, Sr, Mn^{+2})_2 Mn_8O_{10}.xH_2O$ olarak belirlenmiştir. Bu kaba formül romanesk formülüne benzemekle birlikte ona göre daha fazla Mn içermektedir. Ayrıca hesaplanan mineral formülünün kimyasal yük dengesinin sağlamadığı açıktır. Literatürde belirtilen (Nicholson, 1992) mangan minerallerinin çoğu da aynı durumu sergilemektedir.

Zilan mangan zuhuru pomza tüflerin taneleri arasındaki ve/veya taneler içindeki gözenekleri doldurarak, bir çeşit çimento görevi yapmaktadır (Şekil 3). Gerek bu bulunuş şekli ve gerekse mangan zuhurunun jeokimyasal yapısı tatlı su ortamında oluşumu destekleyen verileri oluşturmaktadır. Bu veriler ışığında manganın yüzeysel ayrışma, taşınma ve çökelme şeklinde oluşmuş olması gerekir. Yüzeysel ayrışma ve taşınma manganın çözünürlüğü ile ilgilidir. Mangan özellikle indirgen ve asidik pH şartlarında yüksek derecede hareketli olan bir elementtir (Rose ve diğ., 1979). Bu gibi ortamlarda fiziksel ayrışma sonucunda manganın Mn^{+2} şeklinde çözültüye alınması mümkündür. Ayrıca yer altı suyu da, or-

ta derecede indirgen şartlar altında temasda buldukları kay açların yapısındaki mangani çözebilir. Yeraltı suyu ve yağmur suyu yan kayaç ile reaksiyonları sonucunda, yan kayacı kimyasal olarak ayrıştıracağı gibi, fiziksel olarak da zayıflatır; böylece asit özellikli yer altı sularının kayacın içine girebilmesine ve dolayısıyla onu ayrıştırmasına zemin hazırlar. Mn içeren kayaçların gözenekleri içerisinde bulunan hümit ve fülvik gibi organik asitler mangani yan kayaçtan çözülme işlemini hızlandırıp, mangani organik kompleksler oluşturabilirler (Roy, 1981 ve 1992). Böylece gerek fiziksel ve gerekse kimyasal ayrışma sonucunda Mn^{+2} ve/veya organik kompleksler halinde çözeltiye geçen Mn toprak profilinin alt kesimlerine taşınır (Frakes ve Bolton, 1992). Ortam asidik ve indirgen olduğu sürece mangani çözelti içinde kalacaktır. Bu işlemler esnasında mangani ile birlikte yan kayaçtan Fe de benzer oranlarda çözülür. Ancak Zilan mangani zuhurunun yapısında Fe olmayışı onun taşınma esnasında mangandan daha önce çökelmiş olması gerektiğini ortaya koyar. Bu durum taşınma esnasında demirin Fe-hidroksit halinde çökmesi veya kil mineralleri üzerine emilmesi ile açıklanabilir (Frakes ve Bolton, 1992).

Zilan zuhurunun çevresinde yer alan ve mangani içermeyen pomza tüfler içinde mangani içeriği ortalama % 0.1 olarak belirlenmiştir (Çizelge 2). Buna ilave olarak yakın çevrede bulunan bazik ve ortaç bileşimli volkanik kayaçlar (Şekil 1) Mn açısından çok daha zengin bir yapı sunarlar (Arslan, 1994). Bu nedenle zuhurdaki mangani kaynağı muhtemelen çevredeki volkanik kayaçlar, ve bu kayaçlar içindeki ferro-magnezyen mineraller ve Fe-oksitler olabilir. Çünkü bu mineraller yüzeysel şartlarda yağmur ve yeraltı suyu ile reaksiyon sonucunda kolaylıkla bozuşabilmektedir. Ayrıca çevrede değişik kökenli mangani mineralleri de mangani kaynağına katkıda bulunmuş olabilir. Urban ve diğ. (1992) tarafından gerçekleştirilen mineral yıkama (mineral leaching) deneylerinde kriptomelanın yapısına girmiş olan katyonların büyük bir oranının kolaylıkla çözeltiye alınabildiği ortaya konulmuştur. Asidik pH ve oksitlenme potansiyeli düşük ortamlarda yeraltı suyu içinde taşınan mangani, muhtemelen su tablasının yüzeye yakın ortamlara çıkmasına bağlı olarak çökelmektedir. Zira mangani çözeltiden çökebilmesi için ortamın oksitleyici ve pH'm alkalın olması gerekmektedir (Ostwald, 1992). Mn^{+4} değerlikli mangani oksitlerin çökebilmesi için orta derecede yüksek oksitlenme potansiyeli ($Eh=0.6-1.0$ V) ve nötr-alkalin asidite ($pH=6-12$) gereklidir (Roy, 1981). Zilan yöresindeki mangani zuhuru bir vadi içinde yer almaktadır (Şekil 2A). Böyle ortamlarda yeraltı su

tablası topografyası keserek yüzeye sızabilir (seepage alanları). Böylece çözelti halinde taşınan mangani Eh'daki yükselişe bağlı olarak pomza tüf içerisinde (tüfün yerleşmesinden sonra) çökelmiş olabilir. Mangani minerallerinin tüf içindeki tanelerin etrafında koloidal yapılar oluşturacak şekilde çökelmiş olması bu tür bir oluşumu desteklemektedir. Zira Hem (1972) tarafından hazırlanan duraylılık diyagramına göre pH'nın 4 olduğu bir ortamda $Eh>0.9V$ olduğunda MnO_2 kristallenebilmektedir. Zuhuru içeren pomza tüflerinin çökme anındaki asiditesini tahmin etmek mümkün değildir. Ancak Eh'm yüksek olduğu topoğrafik olarak aşikardır. Tüf yüksek poroziteli bir kayaç olduğundan çökme için uygun boşluklar sağlamaktadır.

Sonuç olarak Zilan mangani oluşuğu karasal ortamlarda oluşmuş, yüzeysel ayrışmaya bağlı olarak gelişmiş bir zuhurdur. Boyutu küçük olsa bile, bu tür bir mangani oluşuğu Gedikoğlu ve diğ. (1985), Öztürk (1993) ve Öztürk ve diğ. (1995) tarafından ortaya koyulan Türkiye'de bilinen mangani oluşuklarına yeni bir tür daha ilave etmektedir.

DEĞİNİLEN BELGELER

- Arslan, M., 1994, Mineralogy, geochemistry, petrology and petrogenesis of the Meydan-Zilan (Erciş-Van, Turkey) area volcanic rocks: Doktora Tezi, Glasgow Üniversitesi, 559s. (yayınlanmamış).
- Arslan, M., 1997, Meydan (Erciş-Van) yöresi pomza tefra çökelmelerinin petrografik, jeokimyasal özellikleri ve oluşumu: I. İsparta Pomza Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 163-172.
- Choi, J.H., ve Hariya, Y., 1992, Geochemistry and depositional environments of Mn oxide deposits in the Tokoro belt, Northeastern Hokkaido, Japan: Economic Geology, 87, 1265-1274.
- Crerar, D.A., Cormick, R.K., ve Barnes, H.L., 1972, Organic controls on the sedimentary geochemistry of manganese: Acta Mineralogica-Petrographica (Szeged), 20, 217-226.
- Crerar, D.A., Namson, J., Chyi, M.S., Williams, L., ve Feigenson, M.D., 1982, Manganiferous cherts of the Franciscan assemblage: I. General geology, ancient and modern analogues, and implications for hydrothermal convections at ocean spreading centers: Economic Geology, 77, 519-540.
- Ercan, T., Fujitani, T., Matsuda, J., Notsu, K., Tokel, S. ve U., T., 1990, Doğu ve Güneydoğu Anadolu Neojen-Kuvaterner volkanitlerine ilişkin yeni jeokimyasal, radyometrik ve izotopik verilerin yorumu: MTA Bült., 110, 143-164.

ZİLAN YÖRESİ POMZA TÜFLERİNDEKİ MANGAN OLUŞUĞU

- Frakes, L. ve Bolton, B., 1992, Effects of ocean chemistry, sea level, and climate on the formation of primary sedimentary manganese ore deposits: *Economic Geology*, 87,1208-1217.
- Gedikoğlu, A., Van, A., Eyüboğlu, I., ve Yalçınalp, B., 1985, Doğu Karadeniz cevherleşmelerine bir örnek: Ocaklı (Maçka-Trabzon) manganez zuhuru: *Jeoloji Mühendisliği*, 25, 23-38.
- Hem, J.D., 1972, Chemical factors that influence the availability of iron and manganese in aqueous systems: *Geol. Soc. America Bull.*, 83,443-450.
- Innocenti, F., Mazzuoli, R., pasquare, G., Radicati di Brozola, F. ve Villari, L., 1976, Evolution of volcanism in the area of interaction between Arabian, Anatolian and Iranian plates (Lake Van, Eastern Turkey): *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 1,103-112.
- Nicholson, K., 1992, Contrasting mineralogical-geochemical signatures of manganese oxides: guides to metallogenesis: *Economic Geology*, 87,1253-1264.
- Ostwald, J., 1992, Genesis and paragenesis of the tetravalent manganese oxides of the Australian continent: *Economic Geology*, 87,1237-1252.
- Öztürk, H., 1993, Türkiye manganez yatakları: Oluşumları ve tipleri: *Jeoloji Mühendisliği*, 43,24-33.
- Öztürk, H., Öztunalı, Ö. ve Frakes, L., 1995, Siyah şeyller içindeki manganez cevherleşmeleri ve anoksik-oksik olayların gelişimi; Ulukent ve Gökçeovacık manganez yatakları, GB Türkiye: Türkiye Jeoloji Kurultayı Bülteni; 10,114-122.
- Pearce, J.A., Bender, J.F., De Long, S.E., Kidd, W.S.F., Low, P.J., Güner Y., Şaroğlu, F., Yılmaz, y., Moorbath, S. ve Mitchell, J.G., 1990, Genesis of collision volcanism in Eastern Anatolia, Turkey: *J. Volcanol, Geotherm. Res.*, 44,189-229.
- Rose, A., Hawkes, H.E. ve Webb, J.S., 1979, *Geochemistry in Mineral Exploration*, Second ed.: Academic Press, London, 657 s.
- Roy, S., 1981, *Manganese Deposits*: Academic Press, Londra, 458 s.
- Roy, S., 1988, Manganese metallogenesis: A review: *Ore Geology Reviews*, 4, 155-170.
- Roy, S., 1992, Environments and processes of manganese deposition: *Economic Geology*, 87,1218-1236.
- Sadıklar, MJ3., Geor U., ve Van, A., 1995, Mineralo ische und geochemische Eigenschaften der terrestrich-hydrogenetischen Fe-Mn-Knollen von der Trabzon Region, NE-Türkei: *Chemie der Erde*, 55,177-188.
- Urban, H., Stribny, B., ve Lippolt, H.J., 1992, Iron and manganese deposits of the Urucum district, Mato Grosso do Sul, Brazil: *Economic Geology*, 87,1375-1392.

Makalenin geliş tarihi: 13.03.1998

Makalenin yayına kabul edildiği tarih: 30.07.1998

Received March 13,1998

Accepted July 30,1998

