

**Türkiye Jeoloji Bülteni** Geological Bulletin of Turkey 65 (2022) 233–254 doi:10.25288/tjb.1067344



# Almus (Tokat) Yöresindeki Akiklerin Jeokimyasal Özelliklerinin Değerlendirilmesi

Evaluation of Geochemical Properties of Agates in Almus (Tokat) Region

# Fetullah Arık<sup>1</sup>, Erhan Turhal<sup>2\*</sup>, Yeşim Özen<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Konya Teknik Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Selçuklu, Konya <sup>2</sup> Şırnak Üniversitesi, MYO Kuyumculuk ve Takı Tasarım Bölümü, Şırnak

Geliş/Received: 02.02.2022
 Düzeltilmiş Metin Geliş/Revised Manuscript Received: 04.08.2022
 Cevrimiçi Yayın/Available online: 22.08.2022
 Baskı/Printed: 31.08.2022
 Araştırma Makalesi/Research Article
 Türkiye Jeol. Bül. / Geol. Bull. Turkey

Öz: Tokat ili Almus ilçesi civarında yer alan çalışma alanındaki akikler Almus formasyonuna ait volkanojenik kumtaşlarının içerisinde yaklaşık D-B doğrultulu bir fay boyunca yumrular şeklinde bulunmaktadır. İnceleme alanında temeli oluşturan Paleozoyik yaşlı Tokat metamorfitlerinin üzerinde metabazik ve ultrabazik kayaçlarla temsil edilen Üst Kretase yaşlı Artova ofiyolitli karışığı tektonik sınırla durmakta ve Orta Eosen yaşlı volkanojenik birimleri içeren Haydaroğlu formasyonu ise daha yaşlı bu birimleri kesmekte ve örtmektedir. Daha yaşlı birimlere ait volkanik malzemeleri içeren kumtaşı, çakıltaşı ve denizel kireçtaşı gibi sedimanter kayaçlar ile birlikte söz konusu akikleri barındıran Alt Miyosen yaşlı Almus formasyonu da tüm birimler üzerinde uyumsuzlukla yer almaktadır.

Almus yöresi akikleri, ortalama %93,4 SiO<sub>2</sub>, %3,59 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %0,03 MgO, %0,72 CaO, 793 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 11,98 ppm Ni, 13,4 ppm Cu, 4,69 ppm Pb ve 35,4 ppm Zn içermektedir. Akikler içerisindeki yüksek Cr ve Ni bölgedeki Artova ofiyolitli karışığı ile ilişkili iken Cu, Pb ve Zn ise volkanizmanın erken evreleri ile ilişkilidir. Akiklerdeki yüksek Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği hematit ve götitlerle ilişkili olup akikler içine SiO<sub>2</sub> yerleşiminden önce taşınmışlardır. Akiklerin içerisindeki CaO, akikleri oluşturan çözeltinin son evresinin ürünü olup MgO ise dolomit varlığı ile ilişkilidir.

Arazi gözlemleri ve akiklerin jeokimyasal değerlendirmeleri, Haydaroğlu formasyonunun kayaç oluşumundan sonra meydana gelen hidrotermal etkinliklere bağlı ana bileşen olan  $SiO_2$ 'in, volkanojenik kumtaşlarının içindeki dolaşımları sonucu akiklerin epijenetik olarak yerleştiğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Jeokimya, Akik, Süstaşı, Almus, Tokat

Abstract: Agates in the study area, located around the town of Almus in Tokat province, are found in the form of nodules along an approximately E-W trending fault within the volcanogenic sandstones of the Almus formation. The Upper Cretaceous aged Artova ophiolite complex, represented by metabasic and ultrabasic rocks on top of the Paleozoic aged Tokat metamorphics forming the basis of the study area, stands at the tectonic boundary, and the Haydaroğlu formation, which includes the Middle Eocene aged volcanogenic units, cuts and covers these older units. Sedimentary rocks such as sandstone, conglomerate and marine limestone containing volcanic materials belonging to older units, as well as the Lower Miocene aged Almus formation, which contains the agates, also unconformably overlie all units.

Almus region agates contain on average  $93.4\%SiO_2$ ,  $3.59\%Fe_2O_3$ , 0.03%MgO, 0.72%CaO,  $793 ppm Cr_2O_3$ , 11.98 ppm Ni, 13.4 ppm Cu, 4.69 ppm Pb, and 35.4 ppm Zn. They are associated with the ophiolite complex, while Cu, Pb and Zn are associated with the early stages of volcanism. The high  $Fe_2O_3$  content in agates is associated with hematite and goethite which were transported into agates before  $SiO_2$  emplacement. The CaO in the agate is the product of the last phase of the solution forming the agate, and MgO is associated with the presence of dolomite.

Yazışma / Correspondence: erhanturhal@gmail.com

Field observations and geochemical evaluations of agates show that agates are epigenetically emplaced as a result of the circulation of  $SiO_2$ , which is the main component due to hydrothermal activities that occurred after the rock formation of the Haydaroğlu formation, within the volcanogenic sandstones.

Keywords: Geochemistry, Agate, Gemstone, Almus, Tokat

## GİRİŞ

Yerkabuğunda bulunup çıkarılarak işlenen ve insanlar tarafından süs ve zivnet esvası olarak kullanılan değisik renklerdeki mineral, tas ve organik malzemelere süstası denilmektedir (Sariiz ve Nuhoğlu, 1992; Kavdu Akbudak vd., 2021). Süstaşları insanlık tarihi boyunca değerli objelerden biri olarak görülmüş ve geçmişten günümüzde kadar tüm sosyal topluluklarda, taşıyan kişiye güç, güzellik ve statü getirisinin etki ve izlerine rastlanmıştır (Schumann, 1998). Tabiatta yaygın olarak var olan süstaşları, karbon, oksijen, alüminyum, kalsiyum, silisyum ve magnezyumdan oluşmaktadır (Vıcıl ve Alp, 2002).

Oldukça farklı renk, desen ve çeşide sahip olan ve süstaşı olarak yaygın bir şekilde kullanılan Akik, bir tür kalsedon olup kriptokristalin SiO<sub>2</sub>'den oluşmaktadır. Akik genellikle epijenetik kökenli olup volkanik yan kayaçların içinde bulunur ve gazca zengin boşlukların silisli çözeltilerle doldurulmasıyla oluşmaktadır (Walger vd., 2009). Yan kayaçların boşluk duvarlarından merkeze doğru lamina veya katmanlar şeklinde çökelen akiklerde boşluk duvarlarında biriken ilk katman, yaygın olarak astar katmanı olarak bilinir. Cözeltinin karakterindeki veya çökelme koşullarındaki değişimler, ardışık laminalar, renk ve desen değişimleri oluşturmaktadır (Walger vd., 2009). Bantlı akik yumrularında bantlar genellikle kalsedon ve kristal kuvars dönüşümü şeklindedir. İçi boş akik yumruları ise boşluğu tamamen dolduracak kadar derine nüfuz etmeyen sıvı bakımından zengin silisli çözeltilere bağlı olup bosluğa doğru en son olusan kristallerin tepe kısmı boşluğun merkezine işaret edebilir (Moxon ve Reed, 2006).

Tokat iline bağlı Turhal, Zile, Almus ve Artova hattında yaygın agat, jasper, kalsedon krizopras ve ağaç opallerinin yanında Tokat iline komşu Yozgat ilinden başlayan kuşakta yaygın yarı kıymetli süstaslarının (kalsedon, ametist, vb.) ekonomik öneme sahip olduğu bilinmektedir (Türeli vd., 2000; Kaydu Akbudak vd., 2016; Başıbüyük vd., 2016; Gürbüz vd., 2016; Kaydu Akbudak vd., 2018; Arık, 2018; Ruşen, 2019; Ruşen ve Arık, 2018; Turhal ve Arık, 2018; Delikan vd., 2019; Arık, 2019; Turhal, 2019; Turhal ve Arık, 2019; Ruşen ve Arık, 2019; Arık ve Özen, 2020; Arık ve Turhal, 2021; Kaydu Akbudak vd., 2021). Tokat bölgesindeki silisleşmiş ağaçlar, damarlar arasına giren çözeltideki C, Fe, Cu, Mn, Cr ve Ni'in miktarına bağlı olarak siyah kırmızı, pembe, yeşil ve mavi renkler alarak (Kaydu Akbudak vd., 2021) oldukça görsel güzelliğe sahip olmaktadır. Özellikle Zile çevresinde birçok taşlaşmış ağaç oluşumu vardır. Turhal -Tokat Merkez ve Almus hattında ise oldukça kaliteli kalsedon ve agat oluşumları bulunmaktadır (Hatipoğlu vd., 2011; Ruşen ve Arık, 2018; Ruşen, 2019). Zile cevresindeki kalsedon kapanımlı kırmızı ve sarı jasper oluşumları süstaşı olarak işlenmeye cok uvgundur (Arık, 2019). Zile-Artova yolu üzerinde Gümüşyurt Köyü civarında yeşilin farklı tonlarında kaliteli krizopras oluşumları vardır (Türeli vd., 2000; Başıbüyük vd., 2016; Delikan vd., 2019).

Tokat ili Almus ilçesine bağlı Kuruseki, Serince ve Görümlü köyleri çevresinde yer alan Almus akikleri, oluştukları boşlukların geometrik özellikleri, ortam koşulları ve oluşumlarını sağlayan çözeltilerin kimyasal bileşiminde meydana gelen değişimler ve farklı element zenginleşmelerine bağlı olarak olağanüstü renk ve desenlere sahip olabilmektedir. Akikler genellikle volkanojenik kumtaşlarının içinde yumrular şeklinde bulundukları için sağlam bir akik yumrusunda kesme ve kırma olmaksızın iç yapısı, rengi ve deseni hakkında tahminde bulunmak oldukça güçtür. Bazı akikler görsel olarak renk ve desen değişimleri ile oldukça etkileyici olabilirken bazıları ise grimsi veya tekdüze bir renge sahip olup süstaşı olarak göze hitap etmemektedir. Bu çalışma ile akikler ve yankayaçlarının jeokimyasal özelliklerinin istatistiki olarak incelenmesi, değerlendirilmesi ve akik - yankayaç ilişkilerinin belirlenerek akiklerin oluşumundaki etkilerinin ortaya konulması amaçlanmıştır.

### **MATERYAL ve YÖNTEM**

İnceleme alanında yer alan akik oluşumları ve yankayaçlardan (19 akik, 4 adet volkanik kayaç) jeolojik ve jeokimyasal analiz (ana oksit, iz element, nadir toprak elementleri) amaçlı olarak örnekler derlenmiştir.

Kuruseki, Serince ve Görümlü (Almus-Tokat) bölgesinde gerçekleştirilen saha çalışmalarında 1/100.000 ölçekli (Tokat H37 ve Tokat H38 paftası) ile 1/25.000 ölçekli (Tokat H37b2, H37b3, H38a1, H38a4) ölçekli topoğrafik ve jeolojik haritalardan vararlanılarak bölgede yüzeyleyen farklı jeolojik birimlerin türleri, yayılım ve konumları tespit edilmiş ve haritalar güncellenmiştir. İnceleme alanında süstası oluşumlarının gözlendiği yerler haritaya işlenmiş gerekli görülen yerlerde jeolojik birim ve yapılarla akik oluşumlarının fotoğrafları çekilmiş ve arazide yüzeyleyen farklı formasyon, kayaç ve akiklerden örnekler derlenmiştir. Boyutları birkaç mm'den 30-35 cm'ye değişen akik yumrularına zarar vermeden, catlak, eklem, dilinim gibi zayıf yüzeylerden yararlanılarak hassas bir şekilde numune alımına özen gösterilmiştir.

Arazi çalışmalarında derlenen kayaç numuneleri üzerinde mineralojik-petrografik

incelemeler, X-Işınları Kırınım analizleri ve jeokimyasal analizler gerçekleştirilirken akik numuneleri üzerinde mineralojik-petrografik incelemeler, X-Işınları Kırınım analizleri ve jeokimyasal analizlere ek olarak gemolojik analizler ve süstaşı işleme çalışmaları yapılmıştır.

İnceleme alanından derlenen 4 kayaç ve 4 akik yumrusu numunesinden Pamukkale Üniversitesi (Denizli) Jeoloji mühendisliği Bölümü İnce kesit Hazırlama Laboratuvarında ince kesitler hazırlanmış ve Konya Teknik Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümünde Nikon marka alttan aydınlatmalı polarizan mikroskopta 2,5x, 4x 10x ve 20x büyütmeli objektifli mikroskopta mineral türleri ve oranları ile yapı-doku özellikleri belirlenerek kayaç türleri tespit edilmiştir.

X-Işınları Kırınım analizleri MTA Genel Müdürlüğü'nde (Ankara) gerçekleştirilmiştir. X-Işını Kırınım yöntemi, her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Almus yöresinden derlenen numunelerden 7 adet akik ve 2 adet yan kayaç olmak üzere toplam 9 adet numuneye kalitatif X-ray difraktometre (XRD) analizi yapılarak mineral tayini gerçekleştirilmiştir.

Kimyasal bileşimlerin belirlenebilmesi için 4 yankayaç ve 19 adet akik numunesi derlenmiş ve 23 numunenin kimyasal analizleri yapılmıştır. Derlenen numuneler analize gönderilmeden önce SÜKOP (Selçuk Üniversitesi-Konya Ovası Projesi Bölge Kalkınma İdaresi) Süstaşı Araştırma ve Uygulama Atölyesinde çekiç ve çeneli kırıcı kullanılarak ince parçalar haline getirilmiştir. Akik numuneleri büyüteç ve binoküler mikroskop saflık durumuna göre altında ayrılmıştır. Numuneler kimyasal analize gönderilmeden önce 90 µ boyutuna inecek şekilde öğütülerek 20-25 gr ağırlığında numuneler hazırlanmıştır. Kayaç ve akik numuneleri ALS Laboratuvar Hizmetleri Limited Sirketi'ne gönderilerek ana oksit, iz element ve nadir toprak elementi (NTE) analizleri

vapılmıştır. ALS Laboratuvarlarında numuneler önce tartılmıs (WEI-1) daha sonra numunelerin %85'i 75 µm'nin altına gelecek sekilde (PUL-PUL-31) öğütülmüştür. OC ve Element analizleri ve Nadir Toprak Elementleri (NTE) ICP-MS (İndüktif olarak eşleştirilmiş plazma kütle spektrometrisi) tüm kavac analiz paketi (MS41L-REE), Peroxide Fusion (ME-ICP81x) ve deteksiyon limiti çok düşük elementler, Super Trace Lowets DL (ME-MS41L) ve Si ise ICP-AES İndüktif olarak eşleştirilmiş plazma atomik emisvon spektroskopisi ile gerçekleştirilen silicon - peroxide fusion paketi (Si-ICP81x) ile analiz edilmistir. Element konsantrasyonları olarak analizleri yapılan major elementler oksit konsantrasyonlarına dönüştürülmüştür. Bi, Cs, Ge, Hf, In, Li, Pd, Pt, Re, Ta, Te, Th ve Tl gibi analizi yapılan bazı elementlerden deteksiyon limitinin altında kalan ve/veya çok küçük değerlere sahip olanlar istatistiksel değerlendirmeye dahil edilmemistir. İstatistiksel analizlerde analizi yapılan numuneler saf akik (n=13), karbonatlı akik (n=6) ve yan kayaç (n=4) olarak gruplanmış ve ayrı ayrı yorumlanmıştır. Kimyasal analizi gerçekleştirilen örneklerin istatististiksel analizleri SPSS 20 programi ile hazırlanmıştır.

## ALMUS YÖRESİ AKİKLERİNİN JEOLOJİK ve MİNERALOJİK ÖZELLİKLERİ

İnceleme alanında temeli Paleozoyik yaşlı kalkşistyeşilşist, fillit, mermer, metatüf, metaaglomera, grafitşist, metadiyabaz ve bunları kesen metaasidik ve metabazik kayaçlarla temsil edilen Tokat metamorfitleri oluşturmaktadır (Sümengen, 2013; Göçmengil vd., 2017; Göçmengil vd., 2018, Şekil 1).

Başlıca yeşil, beyaz, mor, alacalı renkli kırıntılı kayaçlar ile serpantinit, peridotit, piroksenit, gabro, spilit, diyabaz, yastık yapılı spilitik bazalt, andezit, aglomera, kloritşist, glokofanşist, mikaşist, amfibolit, kuvarsit, kalkşist, mermer, radyolarit ve farklı yaş ve türde kireçtaşı blokları ile temsil edilen Artova ofiyolitli karışığı Tokat metamorfitleri üzerinde tektonik sınırla durmaktadır. Orta Eosen yaşlı alt kesimlerinde sığ denizel çökeller; orta ve üst kesimlerinde lav akıntıları ve volkanoklastik birimlerle temsil edilen Haydaroğlu formasyonu daha yaşlı birimleri kesmekte ve örtmektedir. Alt Miyosen yaşlı Almus formasyonu başlıca kumtaşı, çakıltaşı ve denizel kireçtaşı gibi kayaçlardan oluşmaktadır. Kuvaterner – güncel oluşumlu yamaç molozu ve alüvyonlar daha yaşlı birimleri uyumsuz olarak örtmektedir (Bozkurt ve Koçyiğit, 1996; Göçmengil vd., 2017; Göçmengil vd., 2018; Özcan ve Aksay, 1996; Sümengen, 2013; Yılmaz ve ark, 1997; Arık, 2018; Turhal, 2019).

Haydaroğlu formasyonundaki kirectaşlarının kalınlığı birkaç m ile 50 m arasında, türbiditik cökellerin kalınlıkları ise birkac 10 m'den 200 m'ye kadar değişmekte olup volkano sedimanter istifin toplam kalınlığı 1000 m'ye ulaşmaktadır. Birime ait kireçtaşları içerisinde Sphaerogypsina globula (Reuss), Nummulites sp., Alveolina sp., Fabiania sp., Orbitolites sp. ve Assilina sp. bibi fosillere göre birimin yaşı Lütesiyen (Orta Eosen) olarak belirlenmiştir (Güreli Yolcubal vd., 2014). Formasyon icerisinde bulunan kırıntılı ve karbonatlı kayaçlar, fosil toplulukları, volkanoklastik çökeller ve andezitik kayaç türleri formasyonun zaman zaman volkanik çıkışların etkin olduğu kıta yamacı ve derin deniz ortamında göstermektedir. çökeldiğini Haydaroğlu formasyonu içindeki volkanik kayaçlar genellikle bazalt, bazaltik andezit, andezit ve trakit olup, Özcan ve Aksay (1996)'a göre volkanikler başlıca andezit, hornblend piroksen andezit, piroksenhornblend andezit, bazaltik andezit, andezitik lav ve camsı volkanitlerden oluşmaktadır. Göçmengil vd. (2018) ise Almus volkanikleri olarak tanımladıkları bölgedeki volkanik kayaçların iç içe girmiş durumda bazalt, bazaltik andezit, andezit ve trakitik bileşimli dayk ve lav akıntıları, breşik lavlar ve volkanoklastik akma breşlerinden oluştuklarını belirtmektedir.



Şekil 1. İnceleme alanı ve çevresinin jeoloji haritası (Sümengen, 2013'ten düzenlenerek).*Figure 1.* Geological map of the study area and its surroundings (modified from Sümengen, 2013).

Bu çalışmada, Almus Barajı kuzeyinden derlenen andezitlerde yapılan petrografi incelemelerinde hamur fazı ve fenokristal faz içerisinde plajiyoklaz, klinopiroksen, kalsit ve opak mineral tespit edilmiştir (Şekil 2). Holokristalin porfirik dokulu andezitlerin hamur fazında çoğunlukla ikincil kuvars ve çok az miktarda plajiyoklaz mikrolitleri görülmüştür. (Şekil 2). Andezitlerin X-Ray difraktogram (XRD) analizlerinde başlıca sanidin ve kuvars parajenezi belirlenmiştir (Şekil 3).



**Şekil 2.** Holokristalen porfirik dokulu andezitlerde plajiyoklaz (Plj), kalsit (Cal) ve opak (Opk) mineral (a: +N; b: // N).





**Şekil 3.** Andezitlerde gözlenen kuvars ve sanidin (a: + N; b: N). *Figure 3. Quartz and sanidine observed in andesites (a: + N; b: N).* 

Bölgeden derlenen bazalt örneklerinde yapılan petrografik gözlemlerde ise plajiyoklaz, klinopiroksen, olivin, kalsit ve opak mineraller gözlenmiştir (Şekil 4). Çoğunlukla hidrotermal çözeltilerin etkisiyle hamur fazında silisleşme meydana gelmiştir. Holokristalen porfirik dokulu bazalt numunelerinin X Işınları Kırınım analizlerinde piroksen, albit ve kuvars parajenezi belirlenmiştir (Şekil 5). Almus (Tokat) Yöresindeki Akiklerin Jeokimyasal Özelliklerinin Değerlendirilmesi



**Şekil 4.** Bazaltlarda gözlenen plajiyoklaz (Plj), opak (Opk) ve olivin (Ol) mineralleri, (a: + N; b: //N). *Figure 4. Plagioclase (Plj), opaque (Opk) and olivine (Ol) minerals observed in basalts (a: + N; b: //N).* 



**Şekil 5.** Bazaltlarda yapılan X-Ray difraktogramında tespit edilen kuvars, albit ve piroksen. *Figure 5. Quartz, albite and pyroxene detected in the X-Ray diffractogram of basalts.* 

Haydaroğlu formasyonunun üzerinde uyumsuzlukla yer alan ve Terlemez ve Yılmaz (1980) tarafından Almus formasyonu olarak tanımlanan birim alttan üste doğru kırmızı renkli, az tutturulmuş çakıltaşı, kumtaşı, silttaşı, çamurtaşı, marnlar ve üste doğru bej, sarımsı bej renkli kireçtaşları ve yer yer kumlu kireçtaşları ile ardalanmalıdır. Alt kesimlerindeki kırmızı-turuncu çakıltaşları, Haydaroğlu formasyonu gibi daha yaşlı formasyonlara ait karbonat, şist, serpantinit, volkanit, andezit, radyolarit ve kuvarsit çakılları içermektedir. Tabaka kalınlığı orta-kalın olup yer yer çok kalın tabakalanmaya sahip olduğu için masif görünmektedir. Konglomeralar dereceli bir şekilde koyu turuncu, kırmızı, yeşil ve gri kumtaşlarına geçmektedir. Bu kumtaşları tabaka kalınlıkları ince-orta olup dereceli, düz ve çapraz tabakalıdır. Kumtaşlarında üste doğru kirli beyaz renkli kumlu ve siltli kireçtaşı ara tabakaları gözlenmekte olup bu seviyenin üzerinde kırmızı, bej ve yeşil renkli, ince-orta tabakalı silttaşı, çamurtaşı ve marnlar yer almaktadır. İstifin en üst seviyelerinde iri konglomera ve kumtaşları bulunmaktadır. Almus formasyonu daha yaşlı olan birimler üzerine açısal uyumsuz olarak gelmektedir.

Almus yöresindeki akik oluşumları Almus formasyonuna ait volkanojenik kumtaşlarının içerisinde yaklaşık D-B doğrultulu bir fay boyunca yoğunlaşmaktadır. Akik yumrularının boyutları, içerisinde bulunan mineral türü ve sayısını da kontrol etmekte olup küçük yumrular daha homojen iken büyük yumrular farklı renk ve desene sahiptir. Volkanojenik kumtaşlarının içine sonradan yerleştikleri düşünülen çözeltiler bulundukları boşluğun boyutuna bağlı olarak akikleri oluşturdukları için akik yumrularının boyutları oldukça değişkendir. Yumru boyutları birkaç mm'den 30-35 cm'ye kadar değişmektedir (Şekil 6). Bünyesine değişik oranlarda giren Fe, Mn, Cr, Cu, Co ve Ni, yumrular içindeki akiklerin kırmızı, sarı, turuncu, pembe ve yeşil renkler almasını sağlamıştır.



**Şekil 6. a)** *İnceleme alanından derlenen bantlı akik yumrusu (Yer: Almus Baraj Gölü kuzeyi)*, **b)** Volkanojenik kumtaşlarının içinden alınan demir oksit kapanımlı akik yumrusu (Yer: Almus Baraj Gölü kuzeyi), **c)** Karbonat dolgulu akik yumrusu (Yer: Almus Barajı Kuzeyi), **d)** Simetrik akik ve kuvarslı akik yumrusu (Yer: Almus Barajı Kuzeyi)

*Figure 6. a)* Banded agate node collected from the study area (Location: North of Almus Dam Lake), b) Iron oxide inclusions in agate nodule from volcanogenic sandstones (Location: North of Almus Dam Lake), c) Carbonate filled agate nodule (Location: North of Almus Dam), d) Symmetrical agate and quartz agate tuber (Location: North of Almus Dam).

Akiklerden yapılan petrografik incelemelerde kuvars, kalsedon, tridimit, kristobalit, kalsit ve dolomit mineralleri tespit edilmiştir. Tridimitler düsük cift kırma ve belirgin altıgen sekilleriyle gözlenirken, kalsedonlar lifsi kristalleriyle belirgin olup bu lifsi kristaller bazen ışınsal sfelurit yapıları olusturmuslardır. Kristobalitler ise genelde özşekilsiz olup küçük taneli agregalar şeklinde olusmuslardır (Sekil 7). Akiklerin MTA Genel Müdürlüğü Şehit Cuma Dağ Tabiat Tarihi Müze Müdürlüğü'ndeki Gemoloji Laboratuvarında yapılan gemolojik analizleri sonucunda kalsedon, agat, kalsit, kuvars ve hematit minerallerinden oluştuğu belirlenmiş ve akikler içinde yer ver hematit, götit ve limonit kapanımlarına rastlanmıştır (Turhal, 2019; Turhal ve Arık, 2019).

### ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

### Jeokimyasal İncelemeler

Inceleme alanındaki Almus formasyonu içerisinde bulunan volkanojenik kayaçların içinde yer alan akiklerin jeokimyasal özelliklerinin araştırılması için kimyasal analizler yapılmıştır. Kimyasal analizlerde saf akik içeren 13 adet akik yumrusu ve içerisinde kalsit bulunan 6 adet akik yumrusu olmak üzere toplam 19 akik numunesi ile 4 adet volkanik kayaç (andezit ve bazalt) numunesinin ana oksit, bazı iz element ve nadir toprak elementi (NTE) analizleri yapılmıştır.

## Saf akiklerin jeokimyasal özellikleri

Almus akiklerinin jeokimyasal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla derlenen numuneler ortalama %93,42 SiO, içermektedir (Çizelge 1). İncelenen akikler ortalama %3,59 Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub> içeriğine sahip olup istatistiksel olarak bölgeden derlenecek aynı sayıda akik örneğinin ortalama Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub> içeriği %95 anlamlılık düzeyinde %2,78 - %4,41 arasında olacağı ön görülmektedir. Akiklerin Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarı genel agat ortalamalarından yüksek olup gemolojik analizlerde bu akikler içinde yer yer hematit, götit ve limonit kapanımları tespit edilmiştir (Turhal, 2019; Arık, 2019; Turhal ve Arık, 2018; Turhal ve Arık, 2019). Akikleri oluşturan çözeltiler temele ait ofiyolitik kayaçlarla, volkanik kayaçlar içinde hareketleri esnasında yan kayaçlardaki demiri çözerek bünyesine almış ve akik oluşumu ile eş zamanlı olarak Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çökelimi gerçekleşmiştir. Akiklerin kahve, turuncu, sarı ve kırmızı renkler almasındaki temel etkenin içerisinde bulunan Fe oksitlere bağlı olduğu düşünülmektedir.

Akiklerin ortalama MgO içerikleri %0.03, CaO içerikleri ise %0,72 ve MnO miktarı %0,05'tir. Bazı numunelerde %3'ü aşan CaO miktarları akiklerin zenginleştirilmesi esnasında karbonatlı minerallerin yeterince ayrılamadığını göstermektedir. Akik yumruları içinde boşluk dolgusu şeklinde yerleşen kalsit oluşumları akikleri oluşturan çözeltilerin silikatlı minerallerin oluşumundan sonra son evrelerinde kalsiti oluşturduklarını göstermektedir.



**Şekil 7.** Akiklerde yapılan petrografik incelemelerde gözlenen kuvars (Ks), kristobalit (Krs), kalsedon (Kls), tridimit (Trd) (a: +N; b: //N).

*Figure 7. Quartz (Ks), cristobalite (Krs), chalcedony (Kls), tridymite (Trd) (a: +N; b: //N) observed in petrographic examination of agate.* 

Inceleme alanındaki akiklerde ortalama 793 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 77 ppm Ba, 13,4 ppm Cu, 3 ppm Mo, 4,7 ppm Pb, 1,8 ppm Co, 12 ppm Ni, 10 ppm Sr ve 35,4 ppm Zn bulunmaktadır. Cr ve Ni değerlerinin yüksek olması akikleri oluşturan çözeltilerin temelde yer alan Artova ofiyolitli karışığı içindeki reaksiyonlarına bağlanabilmektedir. Cu, Pb ve Zn bu akikleri oluşturan ve muhtemelen SiO<sub>2</sub>'i bölgeye taşıyan çözeltilerin erken evrelerinde taşınmıştır. Analizi ortama gerçekleştirilen diğer iz elementler akiklerde önemli değere ulasmadığından istatistiksel analizlerde değerlendirmeye alınmamıştır. İnceleme alanının batısında Çekerek formasyonu içindeki farklı renkli silislesmis ağaçları araştıran Kaydu Akbudak vd. (2021) silislesmis ağaçlarda siyah rengin karbon (C); yeşil ve mavi renklerin Co, Cr, Cu ve Ni; kırmızı, kahve ve sarı renklerin Fe oksit; pembe, turuncu ve sarı renklerin ise Mn'dan kaynaklandığını belirtmişlerdir. İncelenen akik numunelerindeki renk değişimleri de C, Mn, Fe, Co, Cr, Cu ve Ni tarafından kontrol edilmektedir (Çizelge 1).

Akiklerde toplam 14.2 ppm nadir toprak elementi (NTE) bulunmaktadır. NTE dağılımına bakıldığında hafif NTE (HNTE) miktarı 10,3 ppm olup ağır NTE (ANTE) bunun yaklaşık 1/3'ü kadardır (Çizelge 1). Buna göre akiklerde NTE ihmal edilebilecek kadar düşük miktardadır.

Akiklerde kimyasal analizleri yapılan elementler arasındaki ilişkinin şekli, yönü ve kuvvetinin belirlenmesi amacıyla yapılan basit korelasyon analizlerinde (Çizelge 2) önemli oranda bulunan Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Be, Co, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn ve V ile kuvvetli; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ag, As, Hg, Cu, W ve Sc ile zayıf pozitif korelasyona sahip olup SiO ile kuvvetli negatif korelasyon göstermektedir. Akiklerde Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varlığı makro gözlemlerde gözlenen kırmızı ve sarı renklerin nedeni olan ve gemolojik incelemelerde yaygın olarak gözlenen hematit ve götitlere (Turhal ve Arık, 2019) bağlı olduğu söylenebilir. Bu minerallerin akikler içinde kapanımlar halinde yer almaları SiO<sub>2</sub> yerleşiminden önce ortama taşındıklarını göstermektedir.

Analizi yapılan akiklerde diğer bir önemli bileşen olan CaO; MnO ve Sr ile çok kuvvetli, MgO, HNTE ve Zr ile kuvvetli, Na<sub>2</sub>O, Pb ve Eu ile zayıf pozitif ve SiO<sub>2</sub> ile çok kuvvetli negatif korelasyona sahiptir. CaO akiklerin içindeki boşluğun ortasında bulunan kalsit oluşumları ile ilişkili olup akikleri oluşturan çözeltilerin son evrelerinde oluşmuştur. Sr ile çok kuvvetli pozitif korelasyonu Sr'un kalsitlerle ilişkili olduğunu göstermektedir.

Akiklerde MgO; MnO ve HNTE ile çok kuvvetli,  $Al_2O_3$ , TiO<sub>2</sub>, CaO, Na<sub>2</sub>O, Sr ve ANTE ile kuvvetli, K<sub>2</sub>O, Pb ve Rb ile zayıf pozitif SiO<sub>2</sub> ile kuvvetli negatif korelasyona sahiptir. MgO'in ana bileşenlerle kuvvetli ve çok kuvvetli pozitif korelasyona sahip olması yan kayaçlardan desteklendiğini ve kısmen akik oluşumundan sonra, mineralojik analizlerde de tespit edilen dolomit varlığı ile açıklanabilir (Turhal ve Arık, 2019).

Analizi yapılan akiklerde NTE kendi aralarında çok kuvvetli pozitif korelasyona sahiptir. Ayrıca  $Fe_2O_3$  ve CaO hariç diğer ana bileşenlerle de kuvvetli pozitif korelasyona sahipken SiO<sub>2</sub> ile negatif korelasyon göstermektedir (Çizelge 2). SiO<sub>2</sub>-CaO, SiO<sub>2</sub>-MnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ni, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Co ve MgO-CaO dağılım grafikleri Şekil 8'de gösterilmiştir.

#### Karbonatlı akiklerin jeokimyasal özellikleri

Almus Baraj Gölü çevresindeki volkanojenik kumtaşları içinde bulunan bazı akik yumrularının içlerinde kalsit ve dolomit oluşumları bulunmaktadır. Numune hazırlığı esnasında bazı numunelerde karbonatlı kesim tam olarak ayrılamadığından kırılmış numunelerde CaO ve MgO miktarı %10'un üzerinde olan numuneler karbonatlı akik olarak tanımlanmıştır. Bu yumrulardan derlenen 6 adet karbonatlı akik numunesinin jeokimyasal analizleri Çizelge 3'te verilmistir.

**Çizelge 1.** Saf akiklere ait ana oksit, iz element ve NTE analiz sonuçları ve istatistiksel özetleri (Örnek sayısı: 13, Ort.: Aritmetik ortalama, S.S.: Standart Sapma, S.H.: Standart hata, th: 0,05 hata payı ile hesaplanan t değeri, tt: 2,45, A.S. ve Ü.S.: Anakitle aritmetik ortalamasının alt ve üst sınırı, E.K.: En küçük, E.B.: En büyük, ana oksitler ve S; %, iz elementler; ppm)

**Table 1.** Major element oxides, trace elements and REE analysis results and statistical summaries of pure agate (number of samples: 13, Mean: Arithmetic mean, S.S.: Standard Deviation, S.H.: Standard error, th: t value calculated with 0.05 margin of error, tt: 2.45, A.S. and Ü.S.: Lower and upper limit of the population arithmetic mean, E.K.: minimum, E.B.: maximum, major oxides and S; %, trace elements; ppm)

N.No	E2	E3	E4	E7	E8	E9a	E9b	E10	E11	E14	E16	E17	E18								
Renk	Açık sarı kahve	Yeşilimsi kahve	Yeşilimsi sarı	Grimsi bej	Açık yeşil	Açık kahve	Açık kahve	Sarımsı Pembe	Koyu kırmızı	Açık sarı turuncu	Yeşilimsi sarı	Yeşilimsi kahve	Yeşilimsi kırmızı	Ort	E.K.	E.B.	S.S.	S.H.	th	A.S.	Ü.S.
SiO <sub>2</sub>	94,76	90,78	98,17	96,23	96,23	96,44	96,86	90,99	86,28	93,09	96,02	95,81	82,81	93,42	82,81	98,17	4,56	1,27	73,79	90,66	96,18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04	0,06	0,06	0,09	0,09	0,08	0,08	0,06	0,21	0,08	0,09	0,13	0,08	0,09	0,04	0,21	0,04	0,01	7,26	0,06	0,11
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,98	5,37	3,1	2,94	3,61	2,66	4,2	5,79	5,6	2,56	1,82	2,82	4,27	3,59	1,82	5,79	1,35	0,37	9,62	2,78	4,41
MnÖ	0,06	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,22	0,11	0,02	0,01	0,17	0,05	0,01	0,22	0,07	0,02	2,84	0,01	0,09
MgO	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,08	0,05	0,03	0,03	0,05	0,03	0,02	0,08	0,02	0,01	5,84	0,02	0,04
CaO	1,08	0,1	0,62	0,28	0,13	0,08	0,11	0,11	1,64	1,86	0,14	0,13	3,13	0,72	0,08	3,13	0,95	0,26	2,74	0,15	1,3
Na,O	0,009	0,005	0,003	0,005	0,012	0,011	0,007	0,007	0,03	0,005	0,009	0,007	0,02	0,01	0,003	0,03	0,007	0,002	4,945	0,006	0,014
K,Ō	0,012	0,012	0,012	0,036	0,012	0,024	0,012	0,012	0,048	0,012	0,024	0,048	0,012	0,021	0,012	0,048	0,014	0,004	5,472	0,013	0,03
TiO <sub>2</sub>	0,002	0,002	0,002	0,003	0,005	0,007	0,002	0,003	0,022	0,003	0,015	0,01	0,01	0,007	0,002	0,022	0,006	0,002	3,839	0,003	0,01
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,048	0,205	0,061	0,069	0,077	0,089	0,083	0,099	0,066	0,047	0,063	0,071	0,052	0,079	0,047	0,205	0,041	0,011	6,985	0,055	0,104
$P_2O_5$	0,002	0,007	0,002	0,007	0,007	0,002	0,002	0,011	0,016	0,014	0,032	0,021	0,005	0,01	0,002	0,032	0,009	0,002	4,002	0,004	0,015
S	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0	0	14	0,01	0,01
Ag	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,03	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,03	0,01	0	12,55	0,01	0,02
As	5,47	22,7	2,18	9,06	5,65	6,85	6,41	36	9	3,34	2,4	30,6	16,65	12,02	2,18	36	11,11	3,08	3,9	5,31	18,73
Ba	670	19,1	2,1	7,7	30,2	10,1	6,8	24,8	60,5	33,9	7,6	12,6	120	77,34	2,1	670	180,89	50,17	1,54	-31,97	186,65
Be	1,04	2,37	0,25	1,17	0,91	1,34	1,07	4,8	1,33	1,12	0,48	2,28	1,59	1,52	0,25	4,8	1,15	0,32	4,76	0,82	2,22
Cd	0,05	0,03	0,27	0,04	0,19	0,04	0,23	0,05	0,18	0,07	0,03	0,03	0,1	0,1	0,03	0,27	0,09	0,02	4,12	0,05	0,15
Со	1,38	2,93	1,45	1,43	1,73	1,61	1,61	3,24	2,6	1,73	1,42	1,57	1,24	1,84	1,24	3,24	0,65	0,18	10,28	1,45	2,23
Cu	6,96	7,98	12,3	10,1	22,6	11,45	21,2	24,3	12,2	8,17	10,65	8,09	18,45	13,42	6,96	24,3	6,06	1,68	7,98	9,76	17,08
Ga	0,42	0,79	0,35	0,55	0,45	0,49	0,47	0,45	0,76	0,47	0,41	0,86	0,34	0,52	0,34	0,86	0,17	0,05	11,15	0,42	0,63
Hg	0,37	0,38	0,42	0,24	0,34	0,31	0,42	0,28	0,47	0,2	0,21	0,28	0,3	0,32	0,2	0,47	0,08	0,02	14,05	0,27	0,38
Mo	1,23	6,59	1,71	3,55	2,1	1,95	2,74	5,47	3,64	1,84	1,42	2,34	4,43	3,0	1,23	6,59	1,65	0,46	6,54	2	4
Nb	0,23	0,47	0,21	0,4	0,28	0,46	0,39	0,54	0,36	0,26	0,55	0,33	0,67	0,4	0,21	0,67	0,14	0,04	10,48	0,31	0,48
Ni	7,54	21,1	12,9	9,14	12,45	11,25	18	12,6	15,2	7,41	9,86	10	8,28	11,98	7,41	21,1	4,11	1,14	10,51	9,5	14,46
Pb	2,25	3,85	4,67	3,3	3,11	3,16	5,2	6,59	9,23	3,78	3,29	4,09	7,76	4,69	2,25	9,23	2,02	0,56	8,38	3,47	5,91
Rb	0,18	0,51	0,38	1,24	0,63	1,06	0,25	0,37	2,1	0,71	1,18	2,38	0,5	0,88	0,18	2,38	0,69	0,19	4,59	0,46	1,3
Sb	0,18	1,27	0,2	0,49	0,41	0,67	0,56	1,06	1,02	0,17	0,23	0,75	2,01	0,69	0,17	2,01	0,54	0,15	4,67	0,37	1,02
Se	0,4	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,4	0,3	0,1	0,3	0,2	0,1	0,18	0,1	0,4	0,12	0,03	5,48	0,11	0,26
SII Su	0,4	0,64	0,95	0,30	1,12	0,92	1,13	1,05	2,13	0,38	0,68	0,45	0,79	0,85	0,30	2,13	0,48	0,13	0,38	0,50	1,14
SI U	1 25	2,0	0.12	1.02	5,50 0.74	0.4	1,01	5,94	20	15,95	2,11	2,50	0.41	9,11	1,01	1.52	0.46	0.12	5,20	5,25	0.05
v	1,55	1,25	25	5.8	5.5	12.6	0,43 8 1	28.6	24.6	0.1	0,25	10.3	26.0	12.07	2.5	26.0	10.46	2.0	3,31 4 47	6.65	10.20
w	0.19	3.2	0.39	2.9	1.05	0.8	1 35	26,0	3 02	0.44	0.45	4 07	2 76	1 79	0.19	4 07	1 34	0.37	4 82	0.98	2.6
Zn	27.9	14 5	76.6	17.4	51.8	17.2	76.4	363	48.2	26	13.8	17.7	35.7	35 35	13.8	76.6	22.04	6 11	5 78	22.03	48.66
Zr	3 43	12 35	7 94	9 4 3	9 54	17.6	10.05	7 58	15.85	5 71	5 23	8 27	32.1	11 16	3 43	32 1	7 45	2 07	54	6 66	15.66
Sc	0.34	0.37	0.12	0.23	0.38	0 44	0.33	0.87	5 27	0.82	0.20	0.80	0.40	0.81	0.12	5 27	1 36	0.38	2.16	-0.01	1 64
Y	0.25	0.52	0.12	0.63	0.49	0.28	0.15	1 37	16.20	0.85	1.95	1.63	0.51	1.92	0.12	16.2	4 33	1 20	1 60	-0.70	4 54
La	1.68	0.59	0.26	0.98	1.13	0.68	0.42	1.60	9.79	3.13	3.88	2.71	5.55	2.49	0.26	9.79	2.69	0.75	3.34	0.87	4.12
Ce	2.88	1.19	0.47	1.81	2.12	1.24	0.79	2.80	17.10	6.02	7.59	5.40	11.60	4.69	0.47	17.1	4.93	1.37	3.43	1.71	7.67
Pr	0.32	0.14	0.05	0.22	0.24	0.14	0.08	0.37	2.20	0.66	0.87	0.67	1.40	0.57	0.05	2.2	0.62	0.17	3.27	0.19	0.94
Nd	1,07	0,45	0,15	0,82	0,87	0,50	0,32	1,45	9.36	2,30	3,19	2,52	5,01	2,15	0,15	9,36	2,57	0,71	3,02	0,60	3,71
Sm	0,13	0,07	0,02	0,16	0,15	0,09	0,04	0,29	2,15	0.33	0,55	0,41	0,55	0,38	0,02	2,15	0,56	0,16	2,44	0,04	0,72
Eu	0,04	0,01	0,00	0,02	0,01	0,01	0,01	0,03	0,27	0,04	0,03	0,03	0,08	0,04	0	0,27	0,07	0,02	2,22	0,00	0,09
Gd	0,07	0,07	0,02	0,14	0,11	0,06	0,04	0,26	2,29	0,21	0,43	0,36	0,20	0,33	0,02	2,29	0,60	0,17	1,96	-0,04	0,69
Tb	0,01	0,01	0,00	0,02	0,02	0,01	0,01	0,04	0,34	0,03	0,06	0,05	0,02	0,05	0	0,34	0,09	0,03	1,86	-0,01	0,10
Dy	0,04	0,07	0,02	0,11	0,09	0,05	0,03	0,25	2,08	0,15	0,35	0,29	0,09	0,28	0,02	2,08	0,55	0,15	1,81	-0,06	0,61
Но	0,01	0,02	0,00	0,02	0,02	0,01	0,01	0,05	0,46	0,03	0,07	0,06	0,01	0,06	0	0,46	0,12	0,03	1,70	-0,02	0,13
Er	0,02	0,07	0,01	0,06	0,05	0,02	0,02	0,15	1,45	0,07	0,18	0,18	0,04	0,18	0,01	1,45	0,39	0,11	1,66	-0,06	0,41
Tm	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,02	0,21	0,01	0,02	0,02	0,00	0,02	0	0,21	0,06	0,02	1,54	-0,01	0,06
Yb	0,02	0,11	0,01	0,04	0,04	0,03	0,02	0,16	1,54	0,05	0,11	0,16	0,03	0,18	0,01	1,54	0,41	0,11	1,55	-0,07	0,43
Lu	0,00	0,02	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,02	0,28	0,01	0,02	0,02	0,00	0,03	0	0,28	0,08	0,02	1,47	-0,02	0,08





**Şekil 8.** Akiklerdeki SiO<sub>2</sub>-CaO, SiO<sub>2</sub>-MnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ni, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Co ve MgO-CaO dağılım grafikleri *Figure 8.* SiO<sub>2</sub>-CaO, SiO<sub>2</sub>-MnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ni, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Co and MgO-CaO distribution graphs in agate.

Karbonatlı akiklerde ortalama %34,17 SiO<sub>2</sub> bulunmakta olup aynı bu bölgedeki karbonatlı akiklerden derlenecek örnekte %3,17 ile %65,18 arasında SiO<sub>2</sub> beklenmektedir. Aralığın yüksek olması bazı yumrularda kalsit ve dolomit gibi bazı karbonatlı minerallerin daha baskın olmasına bağlıdır. Kayaçlar içindeki SiO<sub>2</sub>, mineralojikpetrografik ve gemolojik çalışmalardan elde edilen agat, tridimit, kristobalit ve kristal kuvars (Turhal ve Arık, 2019) oluşumlarına bağlıdır.

Karbonatlı akiklerin ortalama CaO içerikleri %25,54 olup ölçümlerde rastlanan en büyük değer deteksiyon limitinin üst sınırı olan %34,98'dir. Akiklerde ortalama %2,78 Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bulunmakta olup akiklerdeki Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği de kayaca kırmızı rengi veren demir oksitler, götit ve hematitten kaynaklanmaktadır. Kimyasal analizi yapılan karbonatlı akiklerde MgO içeriği ortalama %0,57'dir (Çizelge 3). MgO muhtemelen yan kayaçlardaki Mg'lu minerallerle yer yer gözlemlenen dolomitleşmelere bağlıdır. Numunelerde ortalama %0,83 MnO bulunmakta olup MnO değişim aralığı %0,29 ile %2,35

245

arasındadır. MnO, volkanik kayaçların kısmen ayrışmasına neden olan çözeltilerin içinde kolloidal partiküllere adsorbe olarak taşınmış ve psilomelanca zengin Mn dentritleri şeklinde zenginleşmiştir (Gültekin vd., 1998; Tufan, 2014). Akiklerde pembe, turuncu ve yeşil renkler numune içerisinde bulunan MnO'ya bağlıdır. Özellikle turuncu ve pembe renkli bir akik numunesinde MnO miktarı %2,73'e ulaşmaktadır.

Karbonatlı akiklerde ortalama 261 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 4,9 ppm Ni, 4,05 ppm V, 2,02 ppm Co, 16,5 ppm Ba, 391 ppm Sr, 68,8 ppm Cu, 10,5 ppm Pb ve 28,3 ppm Zn bulunmaktadır (Çizelge 3). Bu akiklerde 668 ppm'e ulaşan Sr varlığı doğrudan karbonatlı minerallerle ilişkilidir. Bazı karbonatlı akiklerde; 341 ppm Cu, 28 ppm Pb ve 45 ppm Zn ölçülmüş olup (Çizelge 3) Cu, Zn ve Pb'un bu akikleri oluşturan hidrotermal çözeltilerden düşünülmektedir. kaynaklandığı Karbonatlı akiklerde toplam 96 ppm NTE bulunmakta olup HNTE miktarı 77 ppm'dir. Karbonatlı akiklerde diğer bileşenler ihmal edilebilecek kadar düşük miktarda bulunmaktadır.

**Çizelge 3.** Karbonatlı akiklerde ana oksit, bazı iz element ve NTE analizleri ile istatistiksel özetleri (örnek sayısı: 6, Ort.: Aritmetik ortalama, S.S.: Standart Sapma, S.H.: Standart hata,  $t_h$ : 0,95 anlamlılık düzeyinde hesaplanan t değeri,  $t_t$ : 2,12, A.S.: Anakitle aritmetik ortalamasının alt sınırı, Ü.S.: Anakitle aritmetik ortalamasının üst sınırı, E.K.: En küçük, E.B.: En büyük, ana oksitler ve S; %, iz elementler; ppm)

**Table 3.** Majoe element oxides, some trace elements and REE analyses and statistical summaries of carbonate agates (number of samples: 6, Mean: Arithmetic mean, S.S.: Standard Deviation, S.H.: Standard error, th: t value calculated at 0.95 significance level, tt: 2.12, A.S.: Lower limit of population arithmetic mean, Ü.S.: Upper limit of population arithmetic mean, E.K.: Minimum, E.B.: Maximum, major oxides and S; %, trace elements; ppm).

										~~~	~ ~~		-	. ~	* ~
N.No	<u>E5</u>	<u>E1</u>	El2a	E12b	E13	E15	Ort	E.K	<u>E.B.</u>	<u>S.S.</u>	<u>S.H.</u>	Aralık	th	A.S.	<u>U.S.</u>
SiO <sub>2</sub>	64,57	1,26	25,37	0,63	65,2	48,01	34,17	0,63	65,2	12,06	29,55	64,57	2,83	3,17	65,18
$AI_2O_3$	0,11	0,04	0,04	0,02	0,21	0,02	0,07	0,02	0,21	0,03	0,08	0,19	2,36	-0,01	0,15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,67	3,36	3,03	1,63	2,73	2,28	2,78	1,63	3,67	0,3	0,75	2,05	9,15	2	3,57
MnO	0,74	0,58	0,41	2,35	0,6	0,29	0,83	0,29	2,35	0,31	0,76	2,06	2,67	0,03	1,63
MgO	1,26	0,55	0,4	0,85	0,18	0,22	0,57	0,18	1,26	0,17	0,41	1,08	3,4	0,14	1,01
CaO	13,25	34,98	34,98	34,98	10,63	24,42	25,54	10,63	34,98	4,63	11,33	24,35	5,52	13,65	37,43
Na <sub>2</sub> O	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0	0	0,01	17,35	0,01	0,02
K <sub>2</sub> O	0,05	0,01	0,01	0,01	0,06	0,01	0,03	0,01	0,06	0,01	0,02	0,05	2,89	0	0,05
TiO <sub>2</sub>	0,005	0,002	0,002	0,002	0,013	0,002	0,004	0,002	0,013	0,002	0,005	0,012	2,179	-0,001	0,009
$Cr_2O_3$	0,047	0,003	0,039	0,004	0,044	0,02	0,026	0,003	0,047	0,008	0,02	0,044	3,187	0,005	0,047
$P_2O_5$	0,011	0,011	0,009	0,002	0,039	0,005	0,013	0,002	0,039	0,005	0,013	0,037	2,399	-0,001	0,027
S	0,04	0,01	0,01	0,03	0,01	0,01	0,018	0,01	0,04	0,005	0,013	0,03	3,379	0,004	0,032
Ag	0,28	0,01	0,01	0,03	0,01	0,01	0,06	0,01	0,28	0,04	0,11	0,27	1,33	-0,05	0,17
As	7,16	0,35	1,11	0,5	6,5	0,81	2,74	0,35	7,16	1,3	3,19	6,81	2,1	-0,61	6,08
Ba	37,4	4,6	8,1	17,1	27,3	4,2	16,45	4,2	37,4	5,53	13,54	33,2	2,97	2,24	30,66
Be	2,59	2,18	2,47	0,44	1,93	0,76	1,73	0,44	2,59	0,37	0,91	2,15	4,66	0,77	2,68
Cd	0,18	0,18	0,12	0,71	0,15	0,14	0,25	0,12	0,71	0,09	0,23	0,59	2,65	0,01	0,49
Со	4,01	1,85	2,17	0,67	2,19	1,25	2,02	0,67	4,01	0,46	1,14	3,35	4,36	0,83	3,22
Cu	341	2,98	7,73	46	10,65	4,46	68,8	2,98	341	54,83	134,31	338,02	1,25	-72,15	209,75
Ga	1,03	0,15	0,21	0,21	0,86	0,15	0,43	0,15	1,03	0,16	0,4	0,88	2,67	0,02	0,85
Hg	0,38	0,46	0,35	0,51	0,4	0,28	0,4	0,28	0,51	0,03	0,08	0,23	11,98	0,31	0,48
Mo	1,35	0,3	0,53	0,3	1,55	0,72	0,79	0,3	1,55	0,22	0,54	1,25	3,61	0,23	1,36
Nb	0,19	0,13	0,14	0,11	0,49	0,11	0,2	0,11	0,49	0,06	0,15	0,39	3,21	0,04	0,35
Ni	7,9	2,17	5,46	1,94	7,35	4,56	4,9	1,94	7,9	1,03	2,52	5,96	4,77	2,26	7,54
Pb	11,2	4,37	7,75	27,6	9,08	3,24	10,54	3,24	27,6	3,62	8,86	24,36	2,91	1,24	19,84
Rb	2,36	0,17	0,23	0,19	2,93	0,12	1	0,12	2,93	0,53	1,29	2,81	1,91	-0,35	2,35
Sb	0,2	0,05	0,09	0,05	0,32	0,08	0,13	0,05	0,32	0,04	0,11	0,28	2,92	0,02	0,25
Se	0,1	0,4	0,5	0,4	0,2	0,1	0,28	0,1	0,5	0,07	0,17	0,4	4,03	0,1	0,46
Sn	0,55	0,67	0,37	0,71	0,44	0,37	0,52	0,37	0,71	0,06	0,15	0,34	8,53	0,36	0,67
Sr	116,5	668	601	568	118	273	390,75	116,5	668	102,63	251,38	551,5	3,81	126,94	654,56
U	1,89	0,64	0,52	0,13	0,28	2,77	1,04	0,13	2,77	0,43	1,05	2,64	2,42	-0,07	2,14
$\mathbf{V}$	6,7	2	3,2	0,7	10,5	1,2	4,05	0,7	10,5	1,56	3,82	9,8	2,6	0,04	8,06
W	0,56	0,05	0,16	0,06	0,89	0,14	0,31	0,05	0,89	0,14	0,34	0,84	2,22	-0,05	0,67
Zn	29.8	26,6	19.6	44,7	23.7	25,1	28,25	19.6	44,7	3,56	8,73	25,1	7,93	19.09	37,41
Zr	7,04	54,6	45	2,27	14,35	9.29	22,09	2,27	54,6	8,99	22,02	52,33	2,46	-1.02	45.2
Sc	0,123	0.023	0,016	0,044	0.13	0,005	0.057	0,005	0.13	0,023	0.055	0,125	2,509	-0,001	0,115
Y	11.9	3.95	3.79	1,755	2,71	0,647	4,125	0,647	11.9	1,636	4,008	11,253	2,521	-0,081	8,331
La	19,05	1,545	4,89	57,8	19,8	1,455	17,423	1,455	57,8	8,761	21,46	56,345	1,989	-5,098	39,945
Ce	34,4	2,37	7,14	84,9	32,2	2,2	27,202	2,2	84,9	12,974	31,781	82,7	2,097	-6,15	60,553
Pr	3,88	0,27	0,876	8,76	3,53	0,233	2,925	0,233	8,76	1,339	3,281	8,527	2,184	-0,518	6,368
Nd	16	1,19	3,5	31,1	12,45	0,926	10,861	0,926	31,1	4,778	11,704	30,174	2,273	-1,422	23,144
Sm	3,61	0.239	0.599	2,8	1,45	0.12	1,47	0,12	3.61	0.59	1,445	3,49	2,491	-0,047	2,986
Eu	0.532	0,023	0,032	0,501	0,137	0,009	0,206	0,009	0,532	0,1	0,245	0,523	2,054	-0,052	0,463
Gd	2.87	0.338	0.543	1.06	0.784	0.089	0.947	0.089	2.87	0.409	1.001	2.781	2.319	-0.103	1,998
Tb	0.354	0.048	0.069	0.067	0.084	0.013	0.106	0.013	0.354	0.051	0.124	0.341	2.09	-0.024	0.236
Dv	1.73	0.33	0.402	0.257	0.456	0.07	0.541	0.07	1.73	0.244	0.598	1.66	2.216	-0.087	1.168
Ho	0.292	0.078	0.084	0.034	0.081	0.013	0.097	0.013	0.292	0.041	0.1	0.279	2.38	-0.008	0.202
Er	0.787	0.237	0.228	0.076	0.25	0.046	0.271	0.046	0.787	0.109	0.268	0.741	2,477	-0.01	0.552
Tm	0.08	0.031	0.029	0.007	0.026	0.005	0.03	0.005	0.08	0.011	0.027	0.075	2,682	0.001	0.058
Yb	0.515	0,181	0.19	0.037	0.158	0.038	0.187	0.037	0.515	0.071	0.175	0.478	2.61	0.003	0.37
Lu	0,073	0,031	0,031	0,005	0,024	0,005	0,028	0,005	0,073	0.01	0,025	0.068	2,763	0,002	0,054

Karbonatlı akiklerde yapılan korelasyon analizlerinde SiO<sub>2</sub>; CaO ve Sr ile çok kuvvetli, Hg, Se ve Sn ile kuvvetli negatif korelasyona sahiptir (Çizelge 4). SiO, ayrıca Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mo ve Ni ile çok kuvvetli, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, As, Ba, Co, Ga, Nb, Rb, Sb, V, W ve Sc ile kuvvetli, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ag, Cu, U ve ANTE ile zayıf pozitif korelasyon göstermektedir (Çizelge 4). SiO<sub>2</sub>'in CaO ve Sr ile gösterdiği çok kuvvetli negatif korelasyon silisyumun kökensel olarak karbonatlı bileşenlerden farklı bir kaynaktan geldiğini göstermekte olup doğrudan volkanik faaliyetlerle ilişkili olduğu ortaya çıkmaktadır. Ana bileşenlerin büyük bir çoğunluğu ile gösterdiği kuvvetli ve çok kuvvetli pozitif korelasyon ise SiO<sub>2</sub>'in bu bileşenlerle benzer bir çözeltiden türediğini ancak kristalleşme sırasının farklı olduğunu ortaya koymaktadır.

Ana bileşenlerden Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; CaO ile çok kuvvetli ve Sr ile kuvvetli negatif korelasyona sahip iken K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub> P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, As, Mo, Nb, Rb, Sb, V, W ve Sc ile çok kuvvetli SiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ba ve Ni ile kuvvetli pozitif korelasyona sahiptir (Çizelge 4). Buna göre karbonatlı akiklerde Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; CaO dışındaki diğer ana bileşenlerle ortak hareket etmiş olup akiklerin içinde bulundukları volkanojenik kumtaşı ve çamurtaşlarından kaynaklanmaktadır. Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ise, MnO<sub>2</sub> Cd, Pb ve Sc ile kuvvetli Zn zayıf negatif korelasyon gösterirken Be ve Co ile çok kuvvetli, ANTE ile kuvvetli pozitif korelasyona sahiptir (Çizelge 4). Bu durum Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in yalnızca hidrotermal çözeltilerle değil aynı zamanda yankayaç içinde bulunan demirli minerallerle ilişkili olduğunu göstermektedir.

Karbonatlı akiklerin ana bileşeni olan CaO; Sr ile sahip olduğu çok kuvvetli pozitif korelasyon dışında ana bileşenler ve iz elementlerin çoğunluğuyla negatif korelasyon göstermektedir. CaO; SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, As, Ga, Mo, Ni, Rb, Sb, V, W ve Sc ile çok kuvvetli ve TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ba, Co ve Nb ile kuvvetli negatif korelasyona sahiptir (Çizelge 4). Buna göre karbonatlı minerallerin ana bileşeni olan CaO'un silikatlı bileşenlerden bütünüyle farklı davrandığı görülmektedir. Bu durum silikatlı bileşenleri ortama getiren çözeltilerin yan kayaçlar içinde dolaşımları esnasında karbonatlı kayaçları bir miktar çözdükleri ve silikatlı bileşenlerin yerleşiminden sonra karbonatlı bileşenlerin çökeldiğini göstermektedir.

Karbonatlı akiklerde NTE farklı korelasyonlara sahiptir. Sc ve Y dahil ANTE kendi içlerinde birbirleri ile çok kuvvetli ve kuvvetli pozitif korelasyona sahiptir. NTE aynı zamanda S, Ag, As, Ba, Be, Co, Cu, Ga, Mo, Ni ve Rb ile anlamlı pozitif korelasyonlara sahip olup sadece CaO ile negatif korelasyon göstermektedir. Buna göre karbonatlı akiklerdeki NTE varlığının karbonatlı minerallerden çok silikatlı minerallerle ilişkili olduğu söylenebilir.

Saf akikler, karbonatlı akikler ve yan kayaçların ortalama ana oksit, iz element ve nadir toprak elementi (NTE) değerlerinin logaritmik diyagramına bakıldığında; saf akiklerde SiO, miktarının karbonatlı akiklere ve yan kayaçlara göre oldukça yüksek olduğu, karbonatlı akiklerdeki CaO miktarının saf akiklerden daha yüksek olduğu ve saf akiklerle volkanik yan kayaçların oldukça benzer nadir toprak elementi desenine sahip oldukları görülmektedir (Şekil 9). Buna göre akiklerin kökeninin volkanikleri oluşturan kaynağa bağlı olduğu söylenebilir.

## Almus bölgesi volkanik kayaçlarının jeokimyasal özellikleri

Akiklerin içinde bulundukları yan kayaçların kimyasal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla Almus formasyonunun taban kesimindeki çakıltaşları içinde Haydaroğlu formasyonundan türeme volkanik kayaçlardan alınan 2 adet bazalt, 1 adet ayrışmış bazalt ve 1 adet bazaltik andezit numunesinin kimyasal analizleri gerçekleştirilmiştir (Çizelge 5).









Şekil 9. Saf akikler, karbonatlı akikler ve volkanik yan kayaçların ortalama ana oksit, iz element ve nadir toprak elementi değerlerinin logaritmik diyagramı

*Figure 9.* Logarithmic diagram of mean major element oxides, trace elements and rare earth element values of pure agates, carbonate agates and volcanic host rocks.

Volkanik kayaçlarda ortalama %48,74 SiO<sub>2</sub> bulunmakta olup bu kayaçların ait oldukları volkanik kayaçlarda istatistiksel olarak %95 anlamlılık düzeyinde ortalama %35,78 ile %61,71 aralığında SiO<sub>2</sub> beklenmektedir. Bu bileşime göre oldukça ayrışmış olan bu kayaçlar bazalt, ayrışmış bazalt ve andezit olarak değerlendirilmiştir (Çizelge 5). Almus akiklerinin, yöredeki volkanizmadan kaynaklanan çözeltilerin volkanojenik kumtaşları içinde hareket etmeleri sonucunda yan kayaçların oluşumundan sonra yerleştikleri ortaya çıkmaktadır.

Volkanik kayaçlarda ortalama %2,82 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bulunmakta olup istatistiksel olarak bu kayaçların ait oldukları bölgeden derlenecek herhangi bir volkanik kayaç örneğinde %6,44'e kadar Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bulunması beklemektedir (Çizelge 5). Numunelerdeki farklı Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği standart sapmayı da oldukça genişletmiş olup uygulanan student t (anakitleye uyum) testinde %95 anlamlılık düzeyinde sonuçların yorumlanması anlamlı görülmemektedir. Kayaçlardaki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği petrografik incelemelerde de gözlenen feldispatlara bağlıdır.

Kayaçlarda ortalama %5,68 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bulunmakta olup istatistiksel olarak bu kayaçların ait oldukları volkanik kayaçlardan derlenecek herhangi bir örnekte %95 ihtimalle %2,48 - %8,88 arasında Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bulunması olasıdır (Çizelge 5). Kayaçlardaki Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> daha çok olivine yer yer klinoproksen gibi mafik mineraller ve demir minerallerine bağlıdır.

Volkanik kayaçlarda ortalama %0,98 MgO bulunmakta olup numunelerdeki MgO içeriği oldukça değişkendir. Bazı numunelerdeki %2,67 MgO miktarı bu kayaçlardaki olivin ve piroksen gibi mafik minerallerden kaynaklanmaktadır.

Volkanik kayaçlarda ortalama %2,69 CaO bulunmakta olup bu kayaçlardan alınacak herhangi bir örnekte %5 hata payı ile %1,11 -%4,28 aralığında CaO beklenmektedir (Çizelge 5). Volkanik kayaçlarda CaO kayaç oluşturan bileşenlerden plajioklazlarla, çoğunluğu ayrışan klinopiroksenlerden itibaren oluşan kalsitlere bağlıdır. **Çizelge 5**. Volkanik kayaçlardan alınan numunelere ait ana oksit, bazı iz element ve NTE analizleri (örnek sayısı: 4, Ort.: Aritmetik ortalama, S.S.: Standart Sapma, S.H.: Standart hata,  $t_h$ : 0,95 anlamlılık düzeyinde hesaplanan t değeri,  $t_t$ : 2,32, A.S.: Anakitle aritmetik ortalamasının alt sınırı, Ü.S.: Anakitle aritmetik ortalamasının üst sınırı, E.K.: En küçük, E.B.: En büyük, ana oksitler ve S %, iz elementler ppm).

**Table 5.** Major element oxides, some trace elements and REE analyses of samples taken from volcanic rocks (number of samples: 4, Mean: Arithmetic mean, S.S.: Standard Deviation, S.H.: Standard error, th: t value calculated at 0.95 significance level,  $t_i$ : 2.32, A.S.: Lower limit of population arithmetic mean, Ü.S.: Upper limit of population arithmetic mean, E.K.: minimum, E.B.: maximum, major oxides and S %, trace elements ppm).

Bileşen	18TK05	18TK02	18TK06	18TK03									
Kayaç	Ayrışmış	Bazalt	Bazalt	Bazaltik	Ort	E.K.	<b>E.B.</b>	S.S.	S.H.	Aralık	th	A.S.	Ü.S.
SiO	<u>Bazait</u> 37.05	18.85	50.53	Andezit 57.65	48 74	37.95	57.65	8 1 5	4 07	19 71	11 97	35.78	61 71
	4 42	0.94	5 12	0.77	2.82	0 77	5 12	2,28	1 14	4 35	2.47	-0.81	6 44
Fe O	7 16	3,92	7.66	3 97	5.68	3.92	7.66	2.01	1.01	3.74	5.64	2.48	8.88
MnO	0.15	0.09	0.06	0.11	0.10	0.06	0.15	0.04	0.02	0.09	5.36	0.04	0.16
ΜσΟ	2 67	0.28	0.78	0.18	0.98	0.18	2.67	1.16	0.58	2.49	1.69	-0.86	2.82
CaO	3 58	1.87	3 53	1 79	2.69	1.79	3.58	0.99	0.50	1.79	5.42	1.11	4.28
Na O	0.32	0.07	0.48	0.08	0.23	0.07	0.48	0.20	0.10	0.41	2.38	-0.08	0.55
KO	0.13	0.14	0.06	0.13	0.12	0.06	0.14	0,04	0,02	0,08	6,09	0,06	0.18
TiO	0.47	0.07	0.20	0.08	0.20	0.07	0,47	0,19	0,09	0,41	2,16	-0,10	0,50
Cr.O.	0.02	0.03	0.10	0.02	0,04	0,02	0,10	0,04	0,02	0,08	2,15	-0,02	0,11
<b>P.O.</b>	0.25	0.22	0.22	0.24	0,24	0,22	0,25	0,02	0,01	0,03	31,37	0,21	0,26
$\mathbf{Ag}^{2-5}$	0.02	0.02	0.04	0.03	0,02	0,02	0,04	0,01	0,01	0,02	4,44	0,01	0,04
As	9.50	4.42	10.70	3.33	6,99	3,33	10,70	3,65	1,83	7,37	3,82	1,17	12,80
Ba	104.00	15.60	107.50	55.90	70,75	15,60	107,50	43,66	21,83	91,90	3,24	1,28	140,22
Be	0,74	1,74	0.55	1.02	1,01	0,55	1,74	0,52	0,26	1,19	3,88	0,18	1,84
Cd	0,05	0,04	0,09	0,11	0,07	0,04	0,11	0,03	0,02	0,07	4,32	0,02	0,13
Со	22,60	3,80	14,15	2,52	10,77	2,52	22,60	9,45	4,73	20,08	2,28	-4,27	25,81
Cu	63,60	26,50	68,90	82,50	60,38	26,50	82,50	23,95	11,97	56,00	5,04	22,27	98,48
Ga	8,78	2,48	5,77	1,97	4,75	1,97	8,78	3,17	1,59	6,82	2,99	-0,30	9,80
Hg	0,52	0,30	0,45	0,92	0,55	0,30	0,92	0,26	0,13	0,62	4,16	0,13	0,97
Mo	0,78	2,29	1,48	2,06	1,65	0,78	2,29	0,67	0,34	1,51	4,90	0,58	2,73
Nb	0,18	0,41	0,22	0,51	0,33	0,18	0,51	0,16	0,08	0,33	4,16	0,08	0,58
Ni	8,05	3,95	20,20	4,98	9,30	3,95	20,20	7,48	3,74	16,25	2,49	-2,60	21,19
Pb	13,70	9,23	9,49	10,80	10,81	9,23	13,70	2,05	1,02	4,47	10,55	7,55	14,06
Rb	3,73	6,44	1,52	5,00	4,17	1,52	6,44	2,09	1,04	4,93	3,99	0,85	7,49
Sb	0,41	0,39	0,74	0,41	0,49	0,39	0,74	0,17	0,08	0,35	5,84	0,22	0,75
Se	0,10	0,10	0,20	0,10	0,13	0,10	0,20	0,05	0,03	0,10	5,00	0,05	0,20
Sn	1,10	1,43	1,21	1,86	1,40	1,10	1,86	0,34	0,17	0,76	8,33	0,87	1,93
Sr	151,00	21,70	289,00	22,90	121,15	21,70	289,00	127,29	63,64	267,30	1,90	-81,40	323,70
U	1,25	0,83	1,25	1,11	1,11	0,83	1,25	0,20	0,10	0,42	11,27	0,80	1,42
V	226,00	43,00	143,50	40,30	113,20	40,30	226,00	89,23	44,61	185,70	2,54	-28,78	255,18
W	0,43	0,61	0,38	0,63	0,51	0,38	0,63	0,12	0,06	0,25	8,22	0,31	0,71
Zn	82,00	48,80	41,60	57,60	57,50	41,60	82,00	17,60	8,80	40,40	6,54	29,50	85,50
Zr	25,30	11,30	19,55	13,85	17,50	11,30	25,30	6,24	3,12	14,00	5,61	/,5/	27,43
Sc	22,40	6,60	6,36	2,65	9,50	2,05	22,40	8,79	4,39	19,75	2,10	-4,48	23,48
Y	14,10	16,90	11,40	14,75	14,29	11,40	10,90	6.24	1,13	5,50	12,01	10,68	17,89
La	27,50	32,60	26,40	40,30	51,70	20,40	40,30	0,34	5,17	13,90	0.41	21,02 42.04	41,/8
Ce D	55,90	70,00	51,70	81,90	6 05	5 24	01,90	15,79	0,89	2 50	9,41	42,94	0.49
Pr NJ	0,12	28.20	5,24	8,83	25.80	5,24 10.25	0,05 22 20	1,39	0,79	3,39	0,74	4,42	9,40 24.76
INU Sm	25,90	28,20	2 19,23	52,20	4 28	2 1 9	5 20	0.87	2,79	2.02	9,29 10.11	2 00	5 75
SIII E.,	4,57	4,75	5,10	5,20	4,58 0.51	0.30	0.84	0.24	0,43	0.54	4 27	0.13	0.90
Eu Cd	0,64	0,57	0,33	2.81	3 47	2 57	3.87	0,24	0,12	1 30	11 40	2 50	4 44
Gu Th	0.40	0.52	0.35	0.50	0.46	0.35	0.52	0.08	0,04	0.17	11,40	0.34	0.59
Dv	2.63	2.96	2.03	2,50	2 57	2 03	2 96	0.39	0.20	0.93	13 18	1.95	3,19
Но	0.48	0.56	0.37	0.50	0.48	0.37	0.56	0.08	0.04	0.19	12.44	0.36	0.60
Er	1 27	1 53	1.08	1 29	1.29	1.08	1.53	0.18	0.09	0.45	13,99	1.00	1.58
Tm	0.14	0.18	0.13	0.15	0,15	0.13	0,18	0,02	0,01	0,06	12.65	0,11	0,19
Yh	0.86	1.12	0.79	0.87	0.91	0,79	1,12	0,14	0,07	0.33	12.64	0,68	1,14
Lu	0.12	0.16	0.11	0.12	0,13	0,11	0,16	0,02	0,01	0,05	11,88	0,09	0,16

Kayaçların toplam NTE miktarı 41 ppm, HNTE miktarı ise 28 ppm'dir (Çizelge 5). Karbonatlı akiklerde gözlenen NTE varlığının bu volkanik kayaçlarla ilişkili oldukları düşünülmektedir. Volkanik kayaçlarda ayrıca 7 ppm As, 71 ppm Ba, 11 ppm Co, 60 ppm Cu, 9 ppm Ni, 11 ppm Pb, 121 ppm Sr, 113 ppm V ve 58 ppm Zn bulunmaktadır (Çizelge 5).

#### SONUÇLAR

Almus yöresi akikleri, Almus formasyonu içinde yaklaşık D-B doğrultulu bir fay boyunca uzanan volkanojenik kumtaşlarının içerisinde yaygın olarak yumrular şeklinde bulunmaktadır.

Tokat ili süstaşları bakımından oldukça zengin olup jasper, kalsedon, ağaç opali, agat, krizopras, kuvars, akik gibi süstaşı oluşumları yer almaktadır. Bu çalışma ile Almus akikleri de bu listeye eklenmiştir.

Saf akiklerde ortalama %93,4 SiO<sub>2</sub>, %3,59 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> %0,03 MgO, %0,72 CaO, 793 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 77 ppm Ba, 13,4 ppm Cu, 3 ppm Mo, 4,7 ppm Pb, 12 ppm Ni, 10 ppm Sr, 35,4 ppm Zn ve toplam 14,2 ppm NTE bulunmaktadır. Akiklerdeki Cr ve Ni değerlerinin yüksek olması akikleri oluşturan çözeltilerin temelde yer alan Artova ofiyolitli karışığı içindeki reaksiyonlardan kaynaklandığını göstermektedir. Akikler içindeki Cu, Pb ve Zn'nun akikleri oluşturan ve muhtemelen SiO<sub>2</sub>'i bölgeye taşıyan çözeltilerin erken evrelerinde ortama taşındığını göstermektedir. Akiklerdeki kahverengi ve kırmızı renklerin sebebi olan hematit ve götitlere bağlı Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, akikler içine SiO<sub>2</sub> yerleşiminden önce gelmişlerdir. Akiklerde yeşil ve mavi renkler Cr, Cu, Co ve Ni, pembemsi renkler ise MnO ile ilişkilidir. Akiklerin içindeki boşluğun ortasında bulunan kalsit oluşumları ile ilişkili olan CaO, akikleri oluşturan çözeltilerin son evrelerinde gelişmiş olup MgO ise dolomit varlığına bağlıdır.

Arazi gözlemleri ve akiklerin ana bileşen, iz element ve NTE verilerine göre yöredeki volkanizmadan beslenen silis içeriği yüksek hidrotermal çözeltilerin, volkanik kayaçların oluşumundan sonra yankayaçlar içinde hareket ederek volkanojenik kumtaşlarına epijenetik olarak yerleştiğini göstermektedir. Buna göre inceleme alanındaki akikler, kayaç oluşumundan sonra meydana gelen hidrotermal etkinliklere bağlı olarak ana bileşen olan SiO<sub>2</sub>'in yankayaçların içindeki boşlukları doldurması ile oluşmuştur.

#### **EXTENDED SUMMARY**

This study aims to statistically investigate the geological and geochemical properties of agates and their bedrocks found in the vicinity of Almus (Tokat province). The Paleozoic Tokat metamorphics form the basis of the study area. The Upper Cretaceous Artova ophiolite complex overlies the Tokat metamorphics with a tectonic border. The Middle Eocene Haydaroğlu formation, represented by volcanogenic units, cuts, and covers the older units. The Lower Miocene Almus formation, consisting mainly of sandstone, conglomerate and marine limestone, rests unconformably over older units. Current Quaternary alluviums unconformably cover all units.

Agates in the Almus formation are commonly observed as nodules in the volcanogenic sandstones along an approximately E-W trending fault. The size of the agate nodules formed by solutions thought to have settled in the volcanogenic sandstones are quite variable, starting from less than 1 cm to 30-35 cm.

In pure agates, on average,  $93.4\% SiO_2$ , 3.59%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.03%MgO, 0.72%CaO, 793 ppm Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 77.3 ppm Ba, 13.4 ppm Cu, 3 ppm Mo, 4.69 ppm Pb, 11.98 ppm Ni, 9.77 ppm Sr, 35.4 ppm Zn and a total of 14.2 ppm REE were determined. High Cr and Ni values in the agate indicate that the solutions forming the agate originate from reactions in the Artova ophiolite complex, which is located at the base of the study area. This shows that Cu, Pb and Zn in the agates were transported to the environment in the early stages of the solutions that formed the agate and probably carried SiO<sub>2</sub> to the region.  $Fe_2O_3$ , bound to hematite and goethite in agates, preceded SiO<sub>2</sub> emplacement in the agates. CaO, which is associated with the calcite formations in the middle of the cavity in the agate, developed in the last stages of the solutions forming the agate, and the MgO presence originated from dolomite.

According to the results of geochemical analyses; the agates were emplaced due to the solutions resulting from the volcanic activity that continued after the formation of the volcanosedimentary Haydaroğlu formation. Accordingly, agates were epigenetically formed as a result of the circulation of solutions originating from this volcanism in the volcanogenic sandstones.

## KATKI BELİRTME

Bu çalışma yazarlardan Erhan TURHAL'ın Yüksek Lisans Tez'inin bir kısmını kapsamakta olup Konya Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (BAP Proje No: 18201114) tarafından desteklenmiştir. Saha çalışmalarında destek veren MTA Genel Müdürlüğü'nden Jeoloji Yük. Müh. Sn. Ali ERGEN ile saha ve atölye çalışmalarında yardımlarını gördüğümüz Jeoloji Yük. Müh. Sn. Abdurrahman RUŞEN'e katkılarından dolayı teşekkür ederiz.

#### ORCID

*Fetullah Arık* (**b** https://orcid.org/0000-0003-0833-7778 *Erhan Turhal* (**b** https://orcid.org/0000-0002-6443-8103 *Yeşim Özen* (**b** https://orcid.org/0000-0003-2302-1958

#### KAYNAKLAR / REFERENCES

- Arık, F. (2018). Almus (Tokat) Yöresindeki Jasper Oluşumlarının Jeolojik ve Gemolojik Özellikleri. International Congress on Engineering and Architecture (ENAR-2018) Alanya / Turkey, Proceedings, 1(1), 1892-1901.
- Arık, F. (2019). Kuruseki, Serince, Görümlü (Almus-Tokat) Yöresinin Jeolojik Özellikleri ve Süstaşı Potansiyeli (Proje no: 18201114). Konya Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü Projesi, 74 s.
- Arık, F. ve Özen, Y. (2020). Tokat Yöresi Jasper Oluşumlarının Mineralojik-Petrografik, Jeokimyasal Özellikleri ve Süstaşı Olarak Kullanılabilirliği. Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 9(1), 451-460 https://doi.org/10.28948/ngumuh.558199
- Arık, F. ve Turhal, E. (2021). Kuruseki, Serince, Görümlü (Almus-Tokat) Yöresindeki Akiklerin Jeolojik ve Jeokimyasal Özellikleri. O. Parlak, K. Sayıt, B. L. Mesci, H. Akıllı, M. Akyıldız (Ed. ler), Uluslararası Katılımlı 73. Türkiye Jeoloji Kurultayı (Çevrimiçi) Bildiri Özleri ve Tam Metin Bildiriler Kitabı, (s. 242-246.). https://www.jmo. org.tr/resimler/ekler/02d915fa0bf0f11 ek.pdf
- Başıbüyük, Z., Kaydu Akbudak, İ. ve Gürbüz, M. (2016). Artova Krizoprasının Mineralojik, Jeokimyasal ve Gemolojik İncelemesi (Proje no: MMF.A3.16.010, 9). Tokat-Türkiye, T.C. Ahi Evran Üniversitesi Araştırma Proje Önerisi.
- Bozkurt, E., Holdsworth, B. & Kocyigit, A. (1997=. Implications of Jurassic chert identified in the Tokat Complex, northern Turkey. *Geological Magazine* 134(1): 91-97.
- Delikan, A., Arık, F. & Özen, Y. (2019). Geological and Gemological Properties of The Gümüşyurt Chrysoprase (Artova-Tokat). International Turkic World Congress on Science and Engineering (UTUFEM 2019) (p. 1096-1102), 17-18 June 2019, Niğde – Turkey, Proceedings, ISBN:978-975-8062-32-4, 1096-1102.
- Göçmengil, G., Karacık, Z., Genç, Ş. C. & Billor, Z. (2017). <sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar geochronology and petrogenesis of postcollisional trachytic volcanism along the İzmir-Ankara-Erzincan suture zone (NE, Turkey). *Turkish Journal of Earth Sciences, 27*(1), 1-31. https://doi.org/10.3906/yer-1708-4

- Göçmengil, G., Karacık, Z. & Genç, Ş. C. (2018). Volcano Stratigraphic Investigation of the Post-Collisional Middle Eocene Magmatism Around İzmir-Ankara-Erzincan Suture Zone (NE, Turkey). *Türkiye Jeoloji Bülteni (Geological Bulletin of Turkey)* 61(2), 131-162. https://doi.org/10.25288/ tjb.414013
- Gültekin, A. H., Örgün, Y. ve Yavuz, F. (1998). Tumanpınarı (Balıkesir-Dursunbey) Fe-Mn cevherleşmesinin jeolojik, mineralojik ve jeokimyasal özellikleri. *Türkiye Jeoloji Bülteni*, 41(2), 13-30. http://tjb.jmo.org.tr/detail-article. php?articlekod=821
- Gürbüz, M., Kaydu, Akbudak, İ. K. ve Ulus, Ü. (2016). Tokat Agatlarının Mineralojik Petrografik Jeokimyasal İncelenmesi, Türkiye. Uluslararası Katılımlı 7. Jeokimya Sempozyumu, Ankara Üniv, Antalya, Bildiri Özleri, 124-125.
- Güreli Yolcubal, H., Akyazı, M., Sezen, T. F., Toprak, Ö., Canbolat, M. Y., Koçak, F. ve Özkan, A. (2014). Turhal-Pazar- Zile (Tokat) Üst Mesozoyik Stratigrafisi. *Türkiye Jeoloji Bülteni*, 57(1), 73-112. https://doi.org/10.25288/tjb.298762
- Hatipoğlu, M., Kibici, Y., Buzlu, H.B., Helvacı, C. ve Kırıkoğlu, M.S. (2011). Türkiye'de Bulunan Mavi Kalsedonlar. *64. Türkiye Jeoloji Kurultayı*, 25-29 Nisan, Ankara, 202-203.
- Kaydu Akbudak, İ., Gürbüz, M., Başıbüyük, Z. ve Ulus,
  Ü. (2016). Aydıncık (Yozgat) Kalsedonlarının Mineralojik, Jeokimyasal ve Gemolojik İncelemesi (Proje No: PYO- MÜH.4001.15.002). T.C. Ahi Evran Üniversitesi.
- Kaydu Akbudak, İ., Başıbüyük, Z. ve Gürbüz, M. (2018). Yozgat "Aydıncık" kalsedonametist oluşumlarının mineralojisi-petrografisi ve ekonomikliliğinin incelenmesi. DÜMF Mühendislik Dergisi, 9(1), 313-324.
- Kaydu Akbudak, İ., Başıbüyük, Z. & Gürbüz, M. (2021). Silicified woods consist with malachite, azurite, and hematite in the Middle Eocene Çekerek Formation, Tokat—Turkey. *Lithology* and Mineral Resources, 56(6), 548–558. https:// doi.org/10.1134/S002449022106002X
- Moxon, T. & Reed S. J. B. (2006), Agate and chalcedony from igneous and sedimentary hosts aged from 13 to 3480 Ma: a cathodoluminescence

study. *Mineralogical Magazine*, 70 (5): 485–498. https://doi.org/10.1180/0026461067050347

- Özcan, A. ve Aksay, A. (1996). *Tokat-Turhal-Almus-Çamlıbel Dolayının Jeolojisi* (Rapor No: 9972). Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü.
- Ruşen, A. ve Arık, F. (2018). Gümenek (Komana) ve Döllük Köyleri (Tokat) Civarındaki Kalsedonların Petrografik ve Gemolojik İncelenmesi. *Değerli* ve Yarı Değerli Taşlar Çalıştayı-2, 19-20 Aralık 2018 (s. 58-60), Bildiriler. JMO, İstanbul Ticaret Üniversitesi.
- Ruşen, A. (2019). Gümenek ve Döllük Köyleri (Tokat) Civarindaki Kalsedonların Petrografik ve Gemolojik İncelenmesi [Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi]. Konya Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı.
- Ruşen, A. & Arık, F. (2019). Geological and Gemological Properties of the Döllük and Gümenek (Tokat) Chalcedonies. *International Turkic World Congress on Science and Engineering (UTUFEM* 2019) (p. 1087-1095), 17-18 June 2019, Niğde – Turkey, Proceedings, ISBN:978-975-8062-32-4.
- Sarıiz, K. Ve Nuhoğlu, İ. (1992). *Endüstriyel Hammadde Yatakları ve Madenciliği*. Anadolu Üniversitesi. Yayın No:636, Eskişehir.
- Schumann, W. (1998). *Gemstones of the world*. New York, Sterling Publishing Co., Inc., 272 p.
- Sümengen, M. (2013). 1:100.000 ölçekli Türkiye Jeoloji Haritaları, No.188, Tokat- H37 paftası. Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü, Jeolojik Etüdler Daire Başkanlığı, Ankara, Türkiye.
- Terlemez, İ. ve Yılmaz, A. (1980). Ünye-Ordu-Koyulhisar-Reşadiye arasında kalan bölgenin stratigrafisi. *Türkiye Jeoloji Bülteni*. 23(2), 179-191. https://www.jmo.org.tr/resimler/ekler/ eacf7a18a32812d\_ek.pdf
- Tufan, E. A. (2014). Ni-Lateritlerin Oluşumu ve Özellikleri. Balikesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 16 (2), 68-78. https://dergipark. org.tr/tr/pub/baunfbed/issue/23850/254082
- Turhal, E. (2019). Kuruseki, Serince, Görümlü (Almus-Tokat) Yöresinin Jeolojik Özellikleri ve Süstaşı Potansiyeli [Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi]. Konya Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı.

- Turhal, E. ve Arık, F. (2018). Kuruseki, Serince, Görümlü (Almus-Tokat) Yöresindeki Akiklerin Petrografik ve Gemolojik Özellikleri. Değerli ve Yarı Değerli Taşlar Çalıştayı-2, 19-20 Aralık 2018 (s. 61-64), Bildiriler. JMO, İstanbul Ticaret Üniversitesi.
- Turhal, E. & Arık, F. (2019). Geological and Gemological Investigation of the Agates Around the Kuruseki, Serince, Görümlü (Almus-Tokat) Region. *International Turkic World Congress on Science and Engineering (UTUFEM 2019)* (p. 1078-1086), 17-18 June 2019, Niğde – Turkey, Proceedings, ISBN:978-975-8062-32-4.
- Türeli, K., Teşrekli, R., Çelebioğlu, N., Bektur, Z., Besbelli, A., Erdem, E., Sayılı, S. Lüle, Ç., Atakay, E., Kadirioğlu, T., Özcan, H. ve Esat, K. (2000). *Türkiye'nin Kıymetli ve Yarı Kıymetli Taşlarının Araştırılması Projesi*. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, s.62.

- Vıcıl, M. ve Alp, İ. (2002). Gümüşhane Yöresinde Bulunan Altın Yataklarındaki Altın Tanelerinin Özelliklerinin Karşılaştırılması. Gümüşhane ve Yöresi Kalkındırma Sempozyumu, Gümüşhane, Bildiriler Kitabı 1, 413-422.
- Walger, E., Matthess, G., Seckendorff, V. V, Liebau, F. (2009). The formation of agate structures: models for silica transport, agate layer accretion, and for flow patterns and flow regimes in infiltration channels. *Neues Jahrbuch Fur Mineralogieabhandlungen*, 186, 113-152.
- Yılmaz, Y., Serdar, H.S., Genç, C., Yiğitbaş, E., Gürer, Ö.F., Elmas A., Yıldırım, M., Bozcu M. & Gürpınar, O. (1997). The Geology and Evolution of The Tokat Massif, South-Central Pontides, Turkey. *International Geological Review*, 39, 365-382.