



Cihanpaşa (Yozgat) Bölgesinin Güney Kesimindeki Manganez Cevherleşmesinin Jeokimyasal Özellikleri ve Kökeni

The Genesis and Geochemical Characteristics of Manganese Mineralization in the Southern Part of the Cihanpaşa (Yozgat) Area

M. Selman Aydoğan

Balıkesir Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Balıkesir

• Geliş/Received: 30.07.2021 • Düzeltilmiş Metin Geliş/Revised Manuscript Received: 28.08.2021 • Kabul/Accepted: 01.09.2021
• Çevrimiçi Yayın/Available online: 30.09.2021 • Baskı/Printed: 20.01.2022

Araştırma Makalesi/Research Article

Türkiye Jeol. Bül. / Geol. Bull. Turkey

Öz: Türkiye’de Neotetis Okyanusu’nun kuzey kolunun kalıntısı olan İzmir-Ankara-Erzincan kenet zonunun (İAESZ) ofiyolitik melanj kompleksleri birçok manganez oksit yataklarına ev sahipliği yapmaktadır. Bu yataklar, melanj ünitelerine ait olan kırmızı-menekşe renkli radyolaryalı çört blokları içerisinde gözlenmektedir. Bu melanj birliklerinden, Artova melanjı Kırşehir Masifi (Orta Türkiye)’nin kuzey kesiminde İAESZ boyunca yayılım sunmaktadır ve aynı zamanda altere serpantin ve radyolaryalı çört blokları, yastık lav, pelajik kireçtaşı bloklarından meydana gelmektedir. Cihanpaşa (Yozgat, İç Anadolu) bölgesinden Mn-oksit cevherleşmeleri, bu oluşumların kökeni, paleoredoks özellikleri ve depolanma ortamlarını ortaya koymak için analiz edilmiştir. Cevherleşmelerinin mineral parajenezi yaygın olarak braunit, pirolusit, psilomelan ve kuvars minerallerinden oluşmaktadır. Jeokimyasal olarak, yüksek Mn/Fe (60,2), düşük Σ NYE (15,75 ppm), Cu+Ni+Co (730 ppm), negatif Ce anomalisi ve hafif negatif Y/Y* anomalisi (0,87) Cihanpaşa manganez cevherleşmelerinin denizaltı bir hidrotermal sistem ile oluştuğunu ortaya koymaktadır. Negatif Ce/Ce* anomalisi (0,33), düşük Ce_{anom} değerleri ($< -0,54$), redoks göstergeler $[V/(V + Ni) = 0,43; Ni/Co = 0,51, V/Mo = 6,15]$ çalışılan manganez cevherleşmelerinin hidrotermal sistem tarafından oksijenli bir sedimanter ortamda oluştuğuna işaret etmektedir. Dahası, hafif pozitif ve negatif Eu anomalisi (0,84), yüksek La_{sn}/Ce_{sn} (3,96), düşük Al/(Al + Fe) (0,34) ve Σ NYE/Fe ($30,7 \times 10^{-4}$) oranları Cihanpaşa manganez oksit cevherleşmelerinin Neotetis Okyanusu’nun yaklaşık yayılma sırtına nispeten yakın düşük sıcaklıklı hidrotermal sistemin etkisi ile şekillenmiş olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Cihanpaşa, Hidrotermal, İç Anadolu, manganez oksit cevherleşmesi, radyolaryalı çört, Yozgat.

Abstract: Late Cretaceous ophiolitic mélange complexes of the İzmir-Ankara-Erzincan Suture Zone (İAESZ) that is the remnant of the northern branch of the Neotethys Ocean host numerous manganese oxide deposits in Turkey. These deposits are observed within the red-violet radiolarian chert blocks belonging to mélange units. Of these mélange units, the Artova mélange is observed along the İAESZ in the northern part of the Kırşehir Massif, central Turkey, and is made up mainly of pelagic limestone, pillow basalt, radiolarian-chert blocks, and highly altered serpentinite. Mn-oxide mineralizations from Cihanpaşa (Yozgat, central Anatolia) region were analysed in order to determine their depositional conditions, paleo-redox signatures, origin and source. These mineralizations are composed mainly of an alternation of radiolarian cherts and mudstones that overlie altered pillow basalt in an overturned fold. Based on petrographic studies, the mineral paragenesis of the manganese oxide mineralizations is comprised predominantly of braunite, pyrolusite, psilomelane and quartz. Geochemically, high Mn/Fe (60.2), low Σ REE (15.75 ppm) and Cu+Ni+Co (730 ppm), and a negative Ce anomaly and weakly negative Y/Y* anomaly (0.87)

suggest that the Cihanpaşa manganese mineralizations formed in a submarine hydrothermal system. A negative Ce/Ce* anomaly (0.33), low Ce_{anom} values (< -0.54), and redox-sensitive tracers [$V/(V + Ni) = 0.43$, $Ni/Co = 0.51$, $V/Mo = 6.15$] indicate that the manganese mineralization was formed by a hydrothermal system in an oxygenated marine sedimentary environment. Further, a weakly positive and negative Eu anomaly (0.84), high La_{sn}/Ce_{sn} (3.96), low $Al/(Al + Fe)$ (0.34) and $\Sigma REE/Fe$ (30.7×10^{-4}) ratios highlighted that the Cihanpaşa manganese mineralizations were formed via impact of a low-T hydrothermal system, which is relatively close to the spreading ridge of the Izmir-Ankara-Erzincan Ocean.

Keywords: Central Anatolia, Cihanpaşa, hydrothermal, manganese oxide mineralization, radiolarian chert, Yozgat.

GİRİŞ

Manganez, demir-çelik, kimya, elektronik ve batarya endüstrisindeki kullanımlarından dolayı ekonomi için önemli ham maddelerden biridir. Son zamanlarda endüstride manganez kullanımının birçoğu çelik endüstrisinde manganez bileşiklerinin (ferromanganez, silikomanganez) yapımında tüketilmektedir. Son yıllarda, manganez cevher üretimi dünya genelinde yüksek oranda artmıştır (Li vd., 2019). Günümüzde, mangan dünya genelinde yayılım sunan ve farklı kayaç litolojileri içerisinde yer alan yataklardan elde edilmektedir (Petersen vd., 2016). Dünya’da farklı jenetik tiplerde gözlenen manganez yatakları Güney Afrika, Ukrayna, Brezilya, Avustralya, Gabon, Çin, Hindistan, Gana, Meksika, Kazakistan ve Malezya’da bulunmaktadır. Güney Afrika, Ukrayna, Brezilya global rezervin %60’ına karşılık gelmektedir. Bu rezervlerden, Güney Afrika, Avustralya, Brezilya ve Gabon yüksek tenörlü ($Mn > \%44$); Hindistan, Kazakistan, Meksika orta tenörlü ($Mn \%30-40$); Ukrayna ve Gana düşük tenörlü ($Mn < \%30$) manganez cevherleşmelerine ev sahipliği yapmaktadır (Li vd., 2019; USGS, 2019; Şaşmaz vd., 2020; 2021).

Doğal metal kaynakları, dünya yüzeyinin 1/3’ün den daha az kısmını temsil eden karalardaki cevher yataklarından elde edilmektedir. Bununla birlikte, tüketilen cevherleşmelerin yerine yüksek tenör değerlerine sahip cevher alanlarının tespit edilmesi zorlaştığından (Petersen vd., 2016), modern okyanus havzalarında gelecekteki metallerin ana kaynağı olarak düşünülen farklı

tipteki manganez nodülleri ve kobalt bakımından zengin ferromanganez kabukları üzerine güncel araştırmalar devam etmektedir (Hein vd., 2010). Okyanus ortası yayılma sırtlarına yakın bölgeler, deniz altı sülfid yatakları ile birlikte zengin metal içeriğine sahip sedimanter kayaçlar içermektedirler. Bu sedimanter kayaçlar yüksek metal içeriğinin (Co, Cu, Ni, Mo, Te, Li) yanısıra, zengin nadir yer elementleri (NYE) potansiyeline de sahiptir (Hein vd., 2010; 2014). Günümüzde modern yayılma sırtları boyunca zengin metal içeriğine sahip olan ferromanganez kabuklar, mangan nodülleri ile birlikte sülfid yatakları üzerinde önemli çalışmalar gerçekleştirilmektedir. Modern okyanuslardaki araştırmalar ile birlikte derin deniz madenciliği de tartışılmaya başlanmıştır. Derin deniz madenciliği, okyanuslarda 200 m’nin altında denizden madenlerin çıkarılması işlemi olarak bilinmektedir (IUCN, 2018). Son zamanlarda, metal fiyatlarındaki artış ve karasal ortamlardaki metalik cevher yataklarının tüketimiyle birlikte derin deniz madenciliğine olan ilgi artmaktadır. Bu büyük ölçüde, Cu, Ni, Al, Mn, Zn, Li ve Co gibi metallerin karasal ortamlardaki tüketiminden ve bu metaller için yüksek teknoloji uygulamalarındaki talebin artmasından kaynaklanmaktadır (Petersen vd., 2016). Derin deniz madenciliğinde 40 yılı aşkın süredir yapılan büyük yatırım ve araştırmalara rağmen, denizel metal (Ni, Co, Zn) içeren nodüller ticari ölçekte yüzeye çıkarılamamıştır. Bu nedenle, derin deniz manganez ve Co-zengini Mn kabuklarının yeterli oranda gelecekte ticari ölçekte çıkarılamayacağı öngörülmektedir. Minimum düzeyde ekonomik olabilmesi için, nodüllerin yıl boyunca günde

yaklaşık 5.000 tonluk bir oranda çıkarılması gerekmektedir ve nodüllerin Ni + Cu + Co içeriğinin %2,5'dan fazla olması gerekmektedir (Glasby vd., 2015).

Farklı tipte manganez oluşumları, modern yada eski okyanusları içeren sedimanter ortamlarda oluşmakta (Roy, 1997; Polgari vd., 2012; Zarasvandi vd., 2013, 2016) ve yeryuvarının okyanus havzaları hakkında kıymetli bilgiler sunmaktadır (Hein vd., 1997; Nicholson vd., 1997). Manganez yatakları, mineraloji, kimyasal bileşim, tektonik ve depolanma ortamı temelinde, hidrotermal, hidrojenetik, diyajenetik ve biyojenetik (bakteri kökenli) yataklar olmak üzere dört ana grup içerisinde incelenmektedir (Bolton vd., 1988; Hein vd., 1997; 2008; Öksüz 2011a, b; Polgári vd., 2012). Bu yataklar arasında, hidrojenetik manganez yatakları, oksijenli ortamda deniz suyundan yavaş bir kimyasal çökelim (2-10 mm/my) ile oluşmaktadır (Glasby vd., 1987, 2015; Glasby, 2006). Ferromanganez yatakları (polimetalik yataklar, Co-zengini ferromanganez kabuklar) metal içerikleri bakımından oldukça zengindir. Polimetalik nodüller, bir çekirdek civarında düzensiz şekilde bantlı konsantrik mikro-tabakalar ile karakteristiktir (Halbach vd., 1981; Wegorzewski ve Kuhn, 2014). Co-zengini ferromanganez kabuklar sedimanter veya volkanik kayalar ile temsil edilmektedir ve pelajik ortamlarda Fe-Mn oksihidroksitlerin yavaş çökelişi ile oluşmaktadır (Dubinin vd., 2018). Diyajenetik yataklar, erken diyajenez süresince manganın direk olarak çökelişi ile oluşmaktadır. Fe-Mn bakımından zengin diyajenetik nodüller sediment-su yüzeyi yakınında veya yarı oksik sediment boşluk suyundaki metal iyonları ile meydana gelmektedirler (Wegorzewski ve Kuhn, 2014; Bau vd., 2014). Yarı oksijenli ortamdaki diyajenetik nodüller hemipelajik sedimanter ortamda bulunurken, oksijen bakımından zengin ortamda oluşan nodüller derin deniz ortamındaki oksik sedimentlerde gözlenmektedir (Dymond vd., 1984; Takematsu vd., 1989). Hidrotermal yataklar,

hidrotermal solüsyonlardan Mn-oksit ve/veya Fe-oksihidroksitlerin çökelişi ile oluşmaktadır (Hein, 2004; Hein vd., 1997, 2008). Bu yataklar, ada yayı sistemleri, plaka içi denizdağları, okyanus ortası sırt bölgeleri gibi farklı tektonik ortamlarda meydana gelmektedirler (Roy 1997).

Ülkemizde, manganez oksit yatakları Triyas'tan Oligosen dönemine kadar geniş bir yaş aralığında oluşmuştur ve farklı tektonik ortamlarda gözlenmektedir (Kuşçu ve Gedikoğlu, 1989; Öztürk, 1997; Öztürk ve Hein, 1997; Öksüz 2011a ve b; Şaşmaz vd., 2014; Gültekin ve Balcı, 2018; Öztürk vd., 2019). Bu yataklar, 4 grup içerisinde sınıflanabilmektedir: 1) radyolaryalı çört birimleri içerisinde gözlenen yataklar (Paleo-Tetis Karakaya Kompleksi, Neotetis kenet zonları), 2) şeyl içerisindeki yataklar (batı Toridler), 3) volkanik yay ile ilişkili kayalar içerisindeki yataklar (doğu Pontidler), 4) sedimanter kayaların ev sahipliği yaptığı yataklar (Trakya havzası). Bu manganez yataklarının birçoğu Tetis Okyanusu'nun evrimi ile ilişkilidir. Anadolu, Tetis Okyanusları'na ait kolların kapanması ile birçok mikro kıtasal parçaların birleşiminden meydana gelmiştir. Türkiye, kuzeyde Lavrasya ve güneyde Gondwana arasındaki çarpışma ile sonuçlanan Geç Kretase'de şekillenen Alp-Himalaya orojenik sistemin doğu-batı gidişli önemli bir bileşenidir (Şengör ve Yılmaz 1981; Okay, 1986). Bu çarpışma, kuzeyde Pontidler ve güneyde Anatolid-Torid bloğu arasında İzmir-Ankara-Erzincan Kenet Zonu (İAESZ) boyunca gelişmiştir. İAESZ, birçok ofiyolitik melanj birliklerinden meydana gelen, doğu Akdeniz bölgesindeki önemli kenet zonlarından biridir ve Neotetis Okyanusu'nun kuzey kolunu temsil etmektedir (Şengör ve Yılmaz 1981). Manganez oksit yataklarının büyük bir çoğunluğu İAESZ boyunca ya da yakınında bulunan ofiyolitik melanj birliklerinde (Artova melanjı, Ankara melanjı, Dağköplü melanjı, Dağardı melanjı gibi) irili-ufaklı bloklar şeklinde gözlenen radyolaryalı çört litolojileri içerisinde mostra vermektedir. Bu yataklar açık

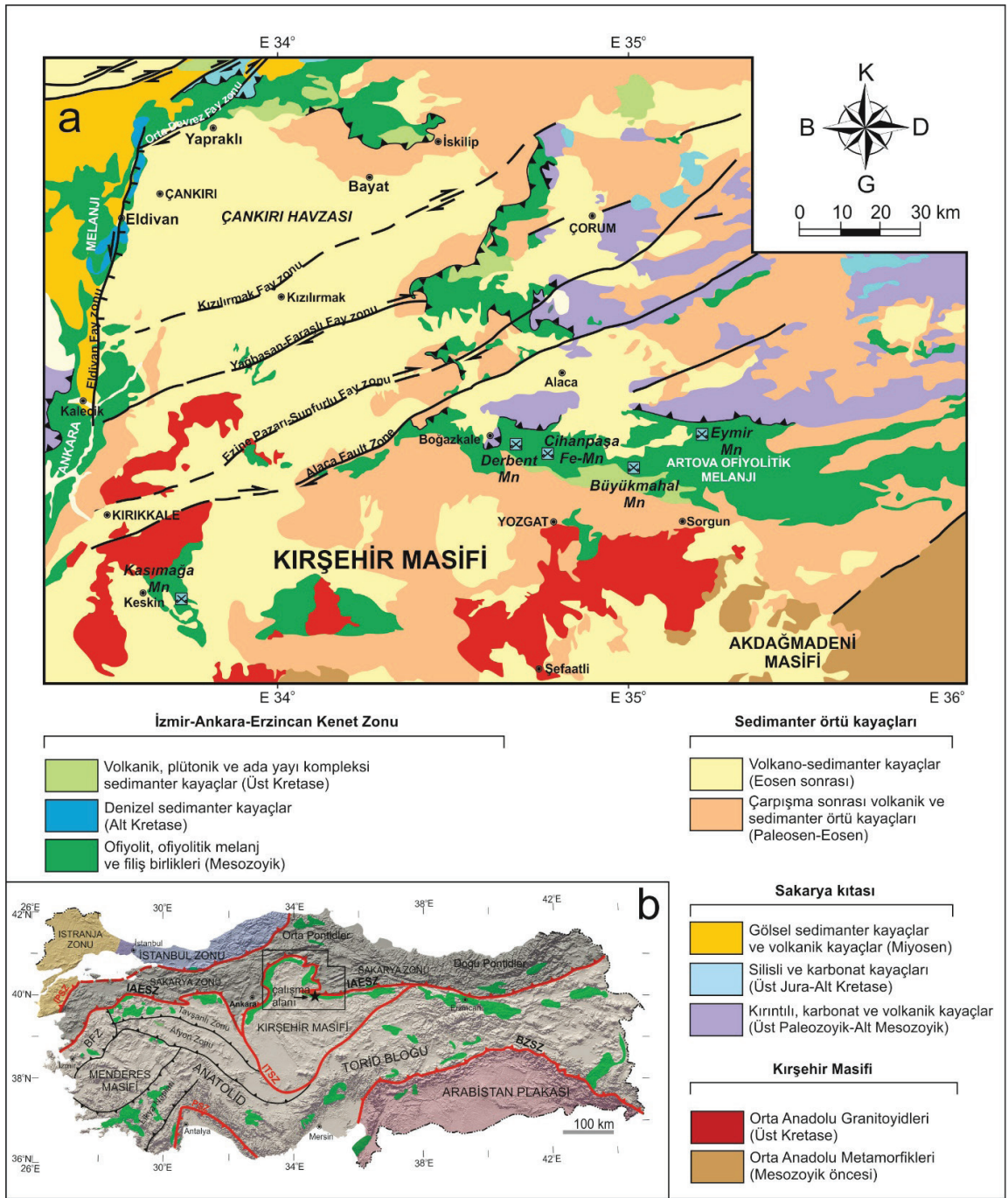
ocak işletme metodu ile işletilmektedir ve yaygın olarak yüksek silisyum (%30) ve mangan (%30) içeriklerine sahiptir. Bu zon boyunca işletilen yatakların rezervleri 5.000 - 30.000 ton arasında değişmektedir (Öztürk vd., 2019). Radyolaryalı çörtlere ile ardalanmalı şekilde ve/veya bazen bu kayaçlar içerisinde çeşitli boyutlarda merccekler şeklinde gözlenen manganez oksit yatakları üzerinde bugüne kadar gerçekleştirilen detaylı mineralojik ve jeokimyasal çalışmalar kapsamında, bu yatakların İzmir-Ankara-Erzincan Neotetis okyanusunun denizaltı bir hidrotermal sistemi ile ilişkili olduğunu ortaya koymaktadır (Oygür, 1990; Koç vd., 2000; Karakuş vd., 2010; Öksüz 2011a, b; Öksüz ve Okuyucu, 2014; Kılıç vd., 2018; Öztürk, 1997; Öztürk vd., 2019).

Bu çalışma, Cihanpaşa (Yozgat) yöresinin güney kesiminde radyolaryalı çörtlere ile ilişkili mangan cevherleşmeleri üzerine gerçekleştirilmiştir. Bölgede yastık lavlar ile pelajik kayaçlar arasında mangan nodülleri bulunmaktadır. Geçmiş zamanlarda işletilmiş olan ve mangan bakımından zengin nodüller ile ilgili toplamda 10 adet numunenin jeokimyasal analizleri yapılmıştır (~%MnO: 70,4, %SiO₂: 9,9, %BaO: 1,5, Cu+Co+Ni: %0,15, ΣNYE: 113 ppm; yayımlanmamış veri) ve detay mineraloji üzerine çalışmalar Aarhus Üniversitesi (Danimarka)'nde devam etmektedir. Diğer taraftan, bölgedeki radyolaryalı çörtlere ev sahipliğini yaptığı Fe-Mn cevherleşmeleri çoğunlukla yüksek Fe₂O₃ (~%16), ve düşük MnO (~%9) değerlerine sahiptir (yayımlanmamış veri). Bu cevherleşmeler İzmir-Ankara-Erzincan Okyanusu havzasındaki yayılma sırtına yakın şekilde oluşmuştur. Dolayısıyla, bölge detaylı bir şekilde incelendiğinde bu oluşumların sırt kısmına yakın olması ile birlikte

bölgedeki Artova ofiyolit melanjı içerisinde farklı kayaç litolojilerinde metalik sülfid cevherleşmelerinin bulunma olasılığının arttığı ve maden aramalarının bölgede yoğunlaştırılması gerekliliğini ortaya konmuştur. Sonuç olarak, bu çalışma bölgedeki mangan cevherleşmelerinin jeokimyasal karakterinin ortaya konulması ve kökenine yaklaşımda bulunmak amacıyla gerçekleştirilmiştir.

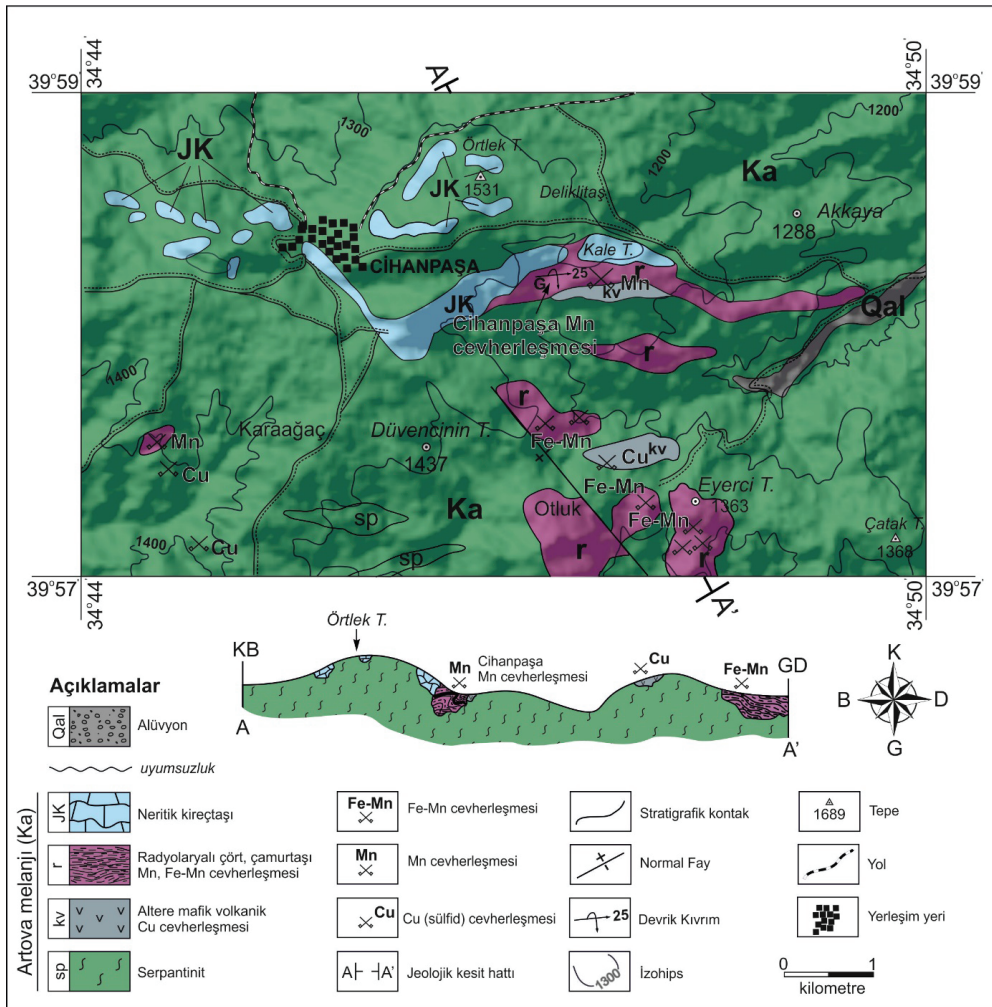
JEOLJİ

İAESZ, Türkiye'nin kuzey kesiminde batıdan doğuya doğru yaklaşık olarak 2000 km uzunluğu olan birçok ofiyolitik melanj birimlerinden meydana gelen bir zondur. Bu kenet zonu boyunca zonu temsil eden melanj birlikleri, en iyi gözlemlendiği lokasyonlarda isimlendirilmiştir (örn: Bornova melanjı, Dağköplü melanjı, Ankara melanjı, Artova melanjı, Tekelidağ melanjı, Şahvelet melanjı). Bunlardan Artova melanjı, kuzeyde Sakarya Kıtası ile güneyde Kırşehir Masifi arasında yer almaktadır ve Ankara melanjının devamı şeklinde gözlenmektedir (Şekil 1a, b). Artova melanjının kuzey kesiminde Sakarya Kıtasına ait olan Tokat Masifi bulunmaktadır. Bu masif, Triyas yaşlı Karakaya Kompleksi'nden ve Jura-Kretase yaşlı karbonat örtüden meydana gelmektedir (Okay ve Göncüoğlu, 2004) ve Artova melanjının birimleri üzerine önemli bir bindirme fayı ile itilmektedir (Yılmaz vd., 1997; Bortolotti vd., 2013, 2018; Akçay ve Beyazpirinç, 2017). Artova melanjının belirli bir kısmını temsil eden Jura yaşlı radyolaryalı çörtlere tektonik dilimleri, bölgede Eosen sonrası sıkışma rejimi süresince Karakaya Kompleksi'nin epimetamorfik kayaçları ile üst üste binmiş şekilde gözlenmektedir (Bozkurt vd., 1997).



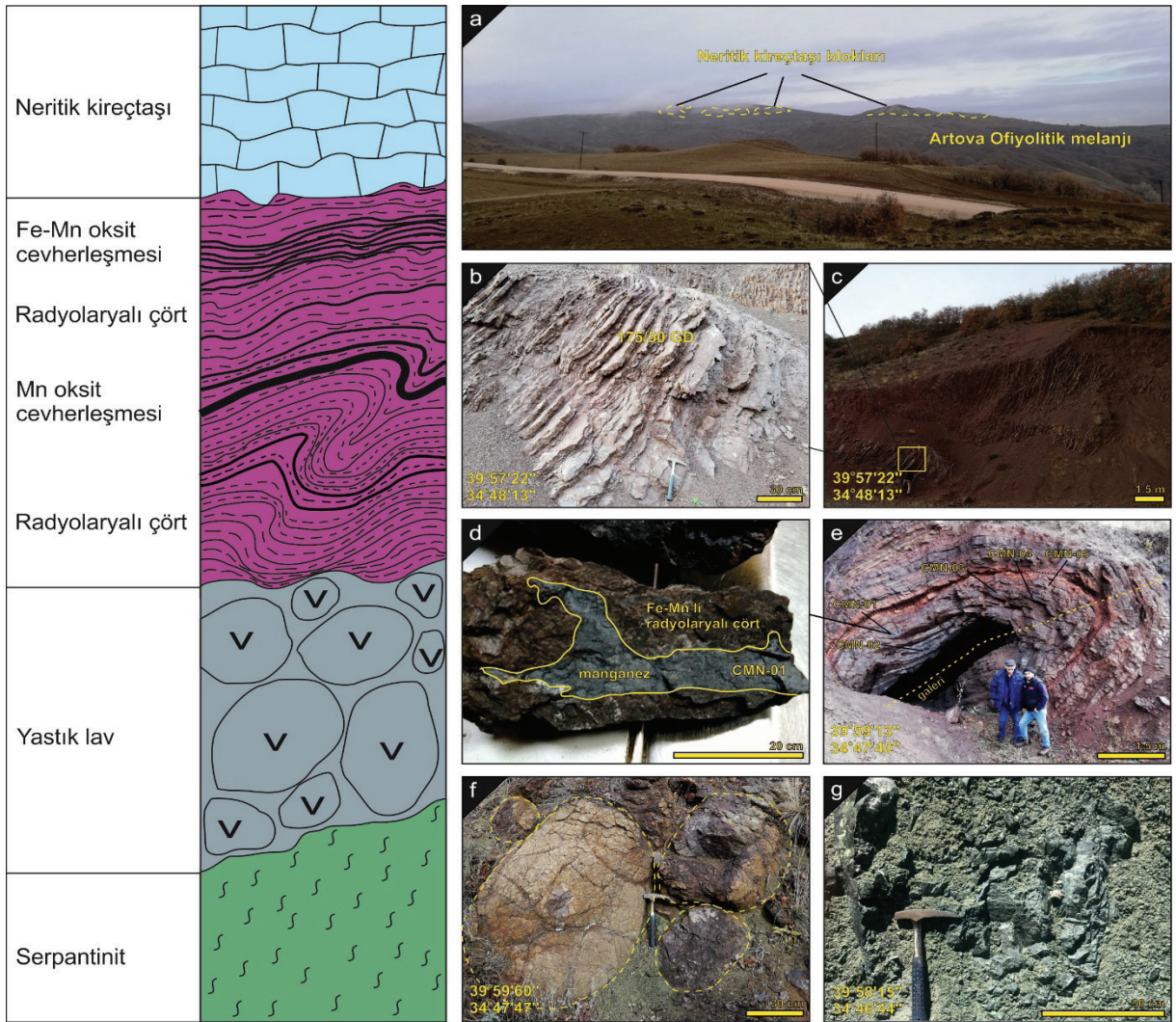
Artova melanjı, Kırşehir Masifi'nin temel kayaları üzerinde allokton konumda bulunmaktadır. Bölgede radyolaryalı çörtler, İzmir-Ankara-Erzincan okyanusal litosfer ve dalma batma eklenir prizmanın farklı üyelerine ait olan ofiyolitik kayalar ile birlikte bloklar şeklinde bulunmaktadır. Melanj, irili ufaklı birçok radyolaryalı çört, neritik kireçtaşı, mafik volkanik ve serpantinit bloklarından meydana gelmektedir (Şekil 2). Kahverengimsi, kırmızımsı renkli derin deniz pelajik kayaları bazaltik karakterli

yastık lavlar üzerinde gözlenmektedir (Şekil 3a-g). Cihanpaşa bölgesinde, bu kayalar düzgün tabakalı ve bazı lokasyonlarda oldukça güçlü kıvrımlanmalara sahiptir. İAESZ boyunca, farklı lokasyonlardan radyolaryalı çörtler ve mikritik kireçtaşlarından elde edilen paleontolojik yaşlar Orta Triyas ve Geç Kretase yaşları vermektedir (Bragin and Tekin, 1996; Tekin vd., 2002; Rojay vd., 2004; Göncüoğlu vd., 2006a, 2006b, 2010; Tekin vd., 2012; Sarıfakıoğlu vd., 2017; Bortolotti vd., 2018; Özkan vd., 2020).



Şekil 2. Cihanpaşa (Yozgat) ve civarının jeoloji haritası (Akçay vd., 2007'den düzenlenmiştir) ve A-A' hattından geçen jeoloji enine kesiti.

Figure 2. Geological map of Cihanpaşa (Yozgat) and its surroundings (modified after Akçay et al., 2007) and cross-section along A-A' line.



Şekil 3. Cihanpaşa (Yozgat) bölgesinde Artova ofiyolitik melanjının birimlerini gösteren basitleştirilmiş kolon kesit ve arazi fotoğrafları. **a)** Artova ofiyolitik melanjı ve içerisindeki kireçtaşı blokları **b, c)** çalışma alanının güney kesiminde gözlenen ince tabakalı radyolaryalı çört tabakaları **d)** manganez cevherleşmesi ve ana kayacımı içeren el örneği, **e)** İşletilmiş bir manganez galerisi ve radyolaryalı çörtü içeren devrik kıvrım **f)** eski galeri yakınında yastık lavlar, **g)** melanj içerisinde gözlenen serpantinit mostrası.

Figure 3. Simplified columnar section and field photos from units of Artova ophiolitic melange in Cihanpaşa (Yozgat) region. **a)** Panoramic photo showing Artova ophiolitic melange and limestone blocks. **b, c)** Thin-bedded radiolarian chert layers exposed in south of studied area. **d)** Hand specimen including manganese mineralization and host rock. **e)** Overturned folding of radiolarian chert and pre-operated Mn gallery. **f)** Pillow lava near the old gallery. **g)** Serpentinite outcrop observed within the melange.

Yozgat ili genelinde, özellikle Artova ofiyolit melanjı içerisinde irili ufaklı birçok Mn-oksit yatakları bulunmaktadır. Bunlardan; Derbent, Büyükmahal ve Eymir cevherleşmeleri bilimsel

anlamda çalışılmıştır (Şekil 1; Öksüz, 2011a ve b; Öksüz ve Okuyucu, 2014). Cihanpaşa Mn cevherleşmesi (39°59'7,60"K, 34°47'38,21"D, 1371 m; Şekil 2), Yozgat iline yaklaşık olarak

35 km kuzeyinde yer almaktadır ve lokasyon olarak Kale Tepe'nin güneybatı kesiminde bulunmaktadır (Şekil 2). Cevherleşme, derin deniz kökenli radyolaryalı çört birimleri ile uyumlu bir şekilde gözlenmektedir. Bu çalışmada, devrik kıvrım içerisinde radyolaryalı çört birimleri ile ardalanmalı olarak gözlenen manganez cevherleşmeleri üzerine örnekleme çalışması gerçekleştirilmiş ve analizleri yapılarak yorumlanmıştır (Şekil 3e).

MATERYAL VE YÖNTEM

Toplam 5 adet temsili numune, Cihanpaşa bölgesinin güney kesimindeki devrik bir antiklinal yapısı sunan radyolaryalı çörtler içerisindeki manganez cevherleşmelerinden alınmıştır. Örneklerin analizleri, ACME Analiz Laboratuvarları (Vancouver, Kanada)'da gerçekleştirilmiştir. Kimyasal analizler için örnekler, 700 mesh'den geçecek şekilde öğütülmüştür. Ana elementler (SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, MnO, MgO, CaO, K₂O, Na₂O, P₂O₅) ICP-AES yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Herbir örnek Ateşte Zayıt ölçümü için 1000 °C'de ısıtılmıştır. Eser elementler ve nadir

toprak elementleri ICP-MS ile analiz edilmiştir. Dedeksiyon limitleri eser elementler için 0,1-8 ppm, ana elementler için %0,01-0,1 ve nadir yer elementleri için 0,1-0,01 ppm'dir. Analizler Çizelge 1'de verilmiştir. Analiz kalitesi standart referans materyalleri temelinde (<http://acmelab.com/services/method-descriptions/soiltill-and-sediment/>) gerçekleştirilmiştir (Öztürk vd., 2016). Veriler, literatürde verilen diyagramlar üzerinde değerlendirilmiş ve gerekli yorumlamalar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada bazı yorumlamalar için farklı hesaplamalar yapılmıştır. Şeyl, nadir yer elementleri içerikleri PAAS (McLennan, 1989) ve NASC (Gromet vd., 1984)'dan alınmıştır. Ce anomalisi, şeyl (PAAS, Post Archean Australian Shale), (NASC, North America Shale Composite)'e göre normalize edilerek hesaplanmıştır. $Ce/Ce^*_{PAAS} = 2 \times Ce_{PAAS} / (La_{PAAS} + Pr_{PAAS})$; $Pr/Pr^* = 2 \times Pr_{PAAS} / (Ce_{PAAS} + Nd_{PAAS})$; $Ce/Ce^*_{NASC} = (Ce_{samp} / Ce_{NASC}) / (2 \times Pr_{samp} / Pr_{NASC} - Nd_{NASC})$; $Y/Y^* = 2 \times Y_{PAAS} / (Dy_{PAAS} + Ho_{PAAS})$; $Eu/Eu^* = Eu_{PAAS} / (0,67 \times Sm_{PAAS} + 0,33 \times Tb_{PAAS})$ (Murray, 1994; Murray vd., 1990, 1991; Bolhar vd., 2004; Bau ve Dulski, 1999).

Çizelge 1. Cihanpaşa (Yozgat, orta Türkiye) manganez cevherleşmelerinin ana, eser ve nadir toprak element içerikleri.

Table 1. Major, minor, and rare-earth element compositions of the Cihanpaşa (Yozgat, central Turkey) manganese mineralizations.

Örnek	CMN-01-A	CMN-01-B	CMN-01-C	CMN-01-D	CMN-01-E	En az	En fazla	Ortalama
SiO ₂	45,30	32,25	60,99	81,21	60,19	32,25	81,21	55,99
Al ₂ O ₃	1,02	0,19	0,25	0,30	0,27	0,19	1,02	0,41
Fe ₂ O ₃	1,17	0,50	0,57	0,58	0,60	0,50	1,17	0,68
MgO	0,73	0,10	0,06	0,08	0,07	0,06	0,73	0,21
CaO	0,63	0,86	0,32	0,21	0,32	0,21	0,86	0,47
Na ₂ O	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
K ₂ O	0,10	0,07	0,10	0,05	0,07	0,05	0,10	0,08
TiO ₂	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,01
P ₂ O ₅	0,02	0,04	0,02	0,03	0,03	0,02	0,04	0,03
MnO	43,32	51,06	31,94	14,43	32,93	14,43	51,06	34,74
A.Z.	7,50	9,00	5,60	3,00	5,40	3,00	9,00	6,10
Toplam	99,83	94,09	99,87	99,91	99,9	94,09	99,91	98,72
Ni	223,1	268,5	222,3	158,5	223,8	158,50	268,50	219,24
Co	525	423,9	465,2	436,9	339,1	339,10	525,00	438,02
Sc	1	1	1	1	1	1	1	1
Ba	4543	3598	3660	3031	3083	3031,00	4543,00	3583,00

Çizelge 1. (Devamı)

Table 1. (Continuation)

Cs	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,10	0,20	0,12
Ga	6,7	3,4	4,4	1	0,7	0,70	6,70	3,24
Nb	0,4	0,1	0,3	0,4	0,2	0,10	0,40	0,28
Rb	2,7	0,2	0,3	0,1	0,3	0,10	2,70	0,72
Sr	397,5	562,2	421,8	263,4	358,7	263,40	562,20	400,72
Zr	30,5	14,2	19,4	13	13,5	13,00	30,50	18,12
Hf	0,4	0,2	0,1	0,1	0,1	0,10	0,40	0,18
Th	0,6	0,2	0,2	0,2	0,2	0,20	0,60	0,28
U	1,8	4,5	2,6	1,4	3,1	1,40	4,50	2,68
V	153	244	176	107	160	107,00	244,00	168,00
Y	7,3	2,4	2,4	2,1	3,2	2,10	7,30	3,48
Mo	18,2	75,4	32,8	10,7	42,9	10,70	75,40	36,00
Cu	208,2	48,7	43,9	24,4	42,2	24,40	208,20	73,48
Pb	24,5	7,8	9,3	6,5	4,1	4,10	24,50	10,44
Zn	83	151	93	50	99	50,00	151,00	95,20
As	18,3	16,3	12	6,8	13,3	6,80	18,30	13,34
Tl	4	8,1	9,3	4,4	5,7	4,00	9,30	6,30
La	11,1	3,5	3,9	3,6	4	3,50	11,10	5,22
Ce	8,1	2,1	1,7	1,8	2,1	1,70	8,10	3,16
Pr	1,91	0,5	0,46	0,44	0,62	0,44	1,91	0,79
Nd	7,5	1,9	1,9	1,9	2,5	1,90	7,50	3,14
Sm	1,47	0,33	0,35	0,3	0,41	0,30	1,47	0,57
Eu	0,38	0,02	0,07	0,08	0,12	0,02	0,38	0,13
Gd	1,4	0,51	0,45	0,46	0,54	0,45	1,40	0,67
Tb	0,21	0,07	0,07	0,06	0,08	0,06	0,21	0,10
Dy	1,36	0,52	0,52	0,43	0,49	0,43	1,36	0,66
Ho	0,26	0,14	0,11	0,11	0,11	0,11	0,26	0,15
Er	0,86	0,41	0,39	0,32	0,41	0,32	0,86	0,48
Tm	0,11	0,07	0,06	0,05	0,06	0,05	0,11	0,07
Yb	0,71	0,62	0,47	0,31	0,5	0,31	0,71	0,52
Lu	0,11	0,09	0,09	0,05	0,08	0,05	0,11	0,08
ΣREE	35,48	10,78	10,54	9,91	12,02	9,91	35,48	15,75
Mn/Fe	40,79	111,75	60,98	26,85	60,51	26,85	111,75	60,18
Y/Ho	28,08	17,14	21,82	19,09	29,09	17,14	29,09	23,04
Co/Ni	2,35	1,58	2,09	2,76	1,52	1,52	2,76	2,06
Co/Zn	6,33	2,81	5,00	8,74	3,43	2,81	8,74	5,26
Fe/Ti	39,00	50,00	57,00	58,00	60,00	39,00	60,00	52,80
Al/(Al+Fe)	0,47	0,28	0,30	0,34	0,31	0,28	0,47	0,34
Al/(Al+Mn+Fe)	0,02	0,00	0,01	0,02	0,01	0,00	0,02	0,01
Ce _{anom.}	-0,43	-0,49	-0,62	-0,57	-0,57	-0,62	-0,43	-0,54
Ce/Ce* _{PAAS}	0,41	0,37	0,29	0,33	0,31	0,29	0,41	0,34
Ce/Ce* _{NASC}	0,41	0,37	0,29	0,33	0,31	0,29	0,41	0,34
Pr _{PAAS} /Pr _{PAAS} *	1,34	1,37	1,35	1,27	1,40	1,27	1,40	1,35
Eu/Eu* _{PAAS}	1,32	0,27	0,90	1,20	1,33	0,27	1,33	1,00
La _{PAAS} /Ce _{PAAS}	2,94	3,57	4,92	4,29	4,09	2,94	4,92	3,96
Y _{PAAS} /Ho _{PAAS}	1,03	0,63	0,80	0,70	1,07	0,63	1,07	0,85
ΣREE/Fe x10 ⁻⁴	43,36	30,83	26,44	24,43	28,65	24,43	43,36	30,74
Ti/V	1,18	0,25	0,34	0,56	0,37	0,25	1,18	0,54
Lu _{PAAS} /La _{PAAS}	0,68	1,75	1,57	0,95	1,36	0,68	1,75	1,26

ANALİTİK BULGULAR

Ana Elementler

Cihanpaşa (Yozgat) bölgesinden derlenen 5 adet manganez örneğinin jeokimyasal analiz sonuçları Çizelge 1’de verilmiştir (ortalama değerler ~ ile gösterilmiştir). Analiz edilen örnekler, yüksek MnO %14-51 (~%34,7) ve SiO₂ %32-81 (~%55,9) içeriklerine sahiptir. Her iki element arasında, oldukça güçlü negatif bir ilişki gözlenmektedir ($r_{Mn-Si} = -0.99$). Mn ve Si, çalışılan cevherleşmelerde ana bileşenler olduğundan, ana mineral fazları da bu elementleri yansıtacak mineralden oluşmaktadır. Oksit fazlar çıkartıldığında, toplam Mn (TMn) değeri, %10,9 ile %39 (~%26,6) arasında değişmektedir.

İncelenen tüm örnekler önemli oranda düşük Fe₂O₃ %0,5-1,1 (~%0,68), Al₂O₃ %0,19-1,02 (~%0,4) ve TiO₂ (%0,01-0,03) içeriğine sahiptir. Bu elementlerden alüminyum sedimenter kayaçların kırıntılı fonksiyonu ile ilişkilidir ve depolanma ortamına ilksel kırıntılı katkısı işaret etmektedir (Murray vd., 1992; Ganno vd., 2017). Al ve Ti depolanma ortamına nehirlere ile solid partiküllerin taşındığı oldukça düşük çözülebilir özelliğe sahip elementlerdir. Bu şekilde, her iki elementin düşük ya da yüksek olması, depolanma ortamına o kadar kırıntılı fazların az ya da çok giriş yaptığını göstermektedir.

MgO (%0,06-0,73), CaO %0,21-0,86 (~%0,47) ve toplam alkali (Na₂O+K₂O) %0,06-0,11 (~ %0,09) düşük içerikleri, çalışılan cevherleşmelerde silikat minerallerinin oldukça düşük miktarlarda olduğunu ifade etmektedir. Ateşte zayıf değerleri, %3 ile 7,5 arasında değişmektedir ve CaO ile ateşte zayıf değerleri arasında gözlenen pozitif anomali ($r_{AZ-CaO} = 0,91$) manganez oksit cevherleşmelerindeki karbonatlı mineral fazları ile ilişkilidir. Çalışılan cevherleşmeler, düşük P₂O₅ değerleri (%0,02-0,04) içermektedir.

Eser Elementler

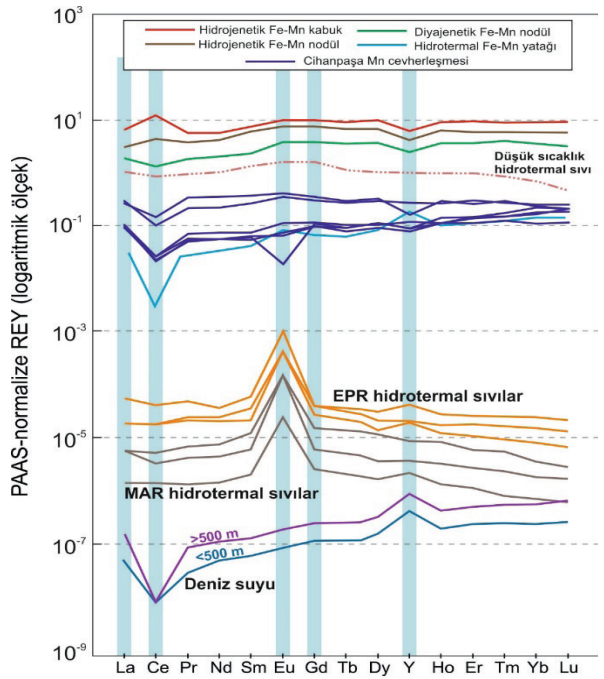
Cihanpaşa (Yozgat) manganez cevherleşmelerinin ana kaya, eser ve nadir yer element içerikleri Çizelge 1’de verilmiştir. Eser elementler ve nadir yer elementleri, PAAS (Post Archean Australian Shale)’e göre normalize edildiğinde, düşük değerler sunmaktadır. Çalışılan manganez cevherleşmelerinin Ni içerikleri 158-268 ppm, Co içerikleri 339-525 ppm, Ba içerikleri 3.031-4.543 ppm, Sr içerikleri 263-562 ppm arasında değişmektedir. Co/Ni oranı ortalama 2,09 ppm, Co/Zn oranı ise ortalama 5,26’dir ve bu değerler Co zenginleşmesinden dolayı hidrotermal manganez yatakları için literatürde verilen değerlerden yüksektir. Bununla birlikte, bu cevherleşmelerin Cu+Co+Ni içerikleri ortalama 730 ppm’dir ve hidrojenetik yatakların içeriklerinden daha düşüktür. Farklı genetik tipler ile karşılaştırıldığında, hidrojenetik yataklar düşük Mn/Fe oranı (<1), yüksek Ni+Cu (>3.000 ppm) değerlerine sahiptirler (Bonatti vd., 1972). KB Pasifik’teki hidrojenetik yataklar, yüksek Ni+Cu (4.028 ile 6.478 ppm) ve düşük Mn/Fe (0,81 ile 1,63 ppm) oranına sahiptir (Usui ve Someya 1997). Aynı bölgeden hidrotermal yataklar ile ilgili düşük Cu (228 ppm), Ni (287 ppm) ve Co (72,3 ppm) element içerikleri Usui ve Someya (1997) tarafından rapor edilmiştir. Çalışılan manganez cevherleşmelerinin düşük Ni+Cu değerlerine (182-431 ppm, ~292 ppm) ve yüksek Mn/Fe (26-111 ppm, ~60,18 ppm) oranına sahip olması hidrotermal yatakların değerleri ile uyum sağlamaktadır. Yüksek Co, Ce ve Tl içerikleri, hidrojenetik kabukların oldukça yavaş soğurma ve oksidasyon işlemleri ile oluştuğunu gösteren hidrojenetik oksihidroksit materyallerin en tipik özelliklerinden biridir (Dubinin vd., 2008). Cihanpaşa manganez cevherleşmelerinin Co (~438 ppm), düşük Ce (~3,2 ppm) ve Tl (~6,3 ppm) içerikleri bu oluşumların hidrojenetik oluşumlar ile ilişkili olmadığını, aksine hidrotermal kökenli manganez cevherleşmelerine benzerlik gösterdiğini ifade etmektedir.

Y/Ho oranı manganez oluşumlarında ortamın yorumlanmasına kullanılabilir. Lan vd. (2019)'ye göre, bu oranın 26'dan yüksek olması kırıntılı getirimi ile kirlenmenin egemen olduğunu göstermektedir. Cihanpaşa manganez oluşumlarının Y/Ho oranı ortalama 23 olması kirlenmeden etkilenmediğini ya da kısmen etkilendiğini göstermektedir (Çizelge 1). Kırıntılı getiriminin egemen olup olmadığını ortaya koymak için Zr ile Y/Ho oranlarının korelasyonu güçlü bilgi verebilmektedir. Cihanpaşa Mn cevherleşmelerinin Zr-Y/Ho arasındaki pozitif ilişkinin (0,48) güçlü olmaması, ortama kırıntılı getiriminin kısmi olduğunu göstermektedir.

Nadir Yer Elementleri

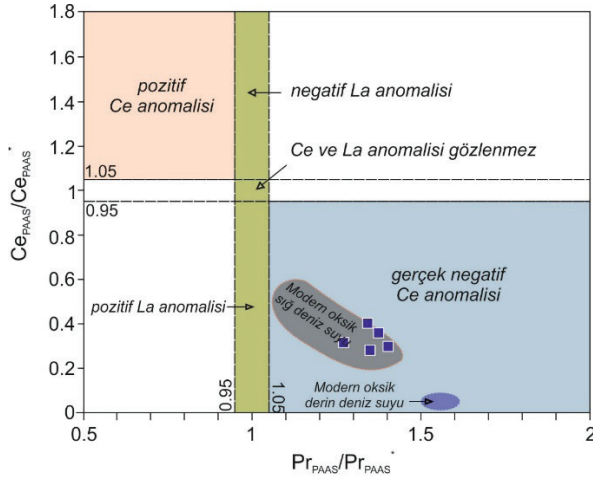
Hidrojenetik yataklar (>1.000 ppm) ile karşılaştırıldığında, hidrotermal yataklar düşük ΣNYE içeriklerine (<100 ppm) sahiptir. Cihanpaşa Mn cevherleşmelerinin ΣNYE içerikleri 9,91-35,48 ppm (~15,75 ppm) arasında değişmektedir ve düşük ΣNYE içerikleri, hidrotermal yataklar için uyumludur. Diyajenetik-tip manganez yatakları Mn/Fe oranı (>2,5), yüksek Cu-Ni ve düşük Co değerleri göstermektedir (Hein ve Koschinsky, 2014). Cihanpaşa Mn cevherleşmeleri PAAS'a göre normalize edildiğinde, negatif Ce anomalisi, hafif negatif ve pozitif Eu anomalisi göstermektedir (Şekil 4). Cihanpaşa Mn cevherleşmeleri, ağır nadir toprak elementlerine göre hafif nadir toprak elementleri ve orta nadir toprak elementlerinin fakirleşmesi ile karakteristik özelliklere sahiptir ($Gd_{PAAS}/Yb_{PAAS} < 1$ (~0,76); $La_{PAAS}/Yb_{PAAS} < 1$ (~0,73)). Çalışılmış cevherleşmeler, düşük sıcaklıklı hidrotermal yataklara benzer olarak negatif Ce ve 1,12 ile 1,36 arasında değişen pozitif Gd anomalisi sunmaktadır ve düşük sıcaklık hidrotermal sıvılara benzerlik göstermektedir. Şekil 4'te gösterildiği gibi, EPR ve MAR yüksek sıcaklık hidrotermal sıvılar oldukça güçlü Eu anomalisi ve pozitif Y/Y* anomalisi sunmaktadır. Oksijen bakımından zengin modern

deniz suyu önemli negatif Ce anomalisi, pozitif La, Y, Gd sunarken (Şekil 4), yarı oksik ve anoksik sular negatif Ce anomalisinden yoksundurlar (German ve Elderfield 1990). Cihanpaşa Mn cevherleşmeleri, pozitif La ve negatif Ce anomalisi ile modern deniz suyuna ve hidrotermal yatakların nadir toprak element desenlerine benzerlik göstermektedir. Cevherleşmelerde gözlenen negatif Ce anomalisinin gerçek olup olmadığını test etmek için $Ce_{PAAS}/Ce_{PAAS}^* - Pr_{PAAS}/Pr_{PAAS}^*$ diyagramı kullanılmıştır (Bau vd., 1996; 1997). Bu diyagrama göre, Cihanpaşa Mn cevherleşmeleri gerçek negatif Ce anomalisi alanına düşmektedir (Şekil 5).



Şekil 4. PAAS (Post-Archean Australian shale)-normalize edilmiş NYE desenleri (McLennan, 1989). Düşük sıcaklık hidrotermal sıvı, hidrojenetik Fe-Mn kabuk, nodüller, diyajenetik Fe-Mn nodül ve hidrotermal Fe-Mn yatağı verileri (Bau ve Dulski, 1999)'den alınmıştır. Doğu Pasifik Sırtı (EPR) hidrotermal sıvılar (Douville vd., 1999); Atlantik Ortası Sırtı (MAR) hidrotermal sıvılar (Bau ve Dulski, 1999); ortalama deniz suyu (>500 ve <500 m derinlik) (Alibo ve Nozaki, 1999).

Figure 4. PAAS (Post-Archean Australian shale)-normalized REE patterns (normalized after McLennan, 1989). The low-temperature hydrothermal fluid, hydrogenetic Fe-Mn crust, nodules, diagenetic Fe-Mn nodule and hydrothermal Fe-Mn deposit are adapted from Bau and Dulski (1999). Data on East Pacific Ridge (EPR) hydrothermal fluids (Douville et al., 1999); hydrothermal fluids from the Mid-Atlantic Ridge (MAR) (Bau and Dulski, 1999); and average seawater (>500 and <500 m depth, Alibo and Nozaki, 1999) taken from named sources.



Şekil 5. Ce ve La anomalileri için Ce_{PAAS}/Ce_{PAAS}^* - Pr_{PAAS}/Pr_{PAAS}^* ayırım diyagramı (Bau ve Dulski, 1999). Cihanpaşa manganez cevherleşmelerine ait tüm örnekler oksik depolanma ortamını ifade eden gerçek Ce anomalileri göstermektedir ve modern oksik sığ deniz suyu alanına düşmektedir. Modern derin deniz suyu Alibo ve Nozaki (1999) ve sığ oksik deniz suyu Nothdurft vd. (2004)'den alınmıştır.

Figure 5. Ce_{PAAS}/Ce_{PAAS}^* vs Pr_{PAAS}/Pr_{PAAS}^* discrimination diagram for Ce and La anomalies (Bau and Dulski, 1996). Note that all analyzed samples of the Cihanpaşa Fe-Mn ores display true negative Ce anomalies, indicative of oxic conditions, and plot within the field of modern oxic shallow water. The fields for modern deep and shallow oxic seawater are from Alibo and Nozaki (1999) and Nothdurft et al. (2004), respectively.

TARTIŞMA

Manganez oksit yatakları deniz suyundan kimyasal ve sedimanter işlemler ile çökelim yaparak oluşurlar ve farklı tipler altında incelenmektedirler. Bunlardan, hidrotermal-tip manganez oksit yatakları, farklı jeotektonik ortamlarda (denizaltı yayılma merkezlerinde, plaka içi deniz dağlarında, ada yaylarında) oluşan düşük sıcaklık hidrotermal solüsyonların çökelişi ile oluşmaktadır (Roy, 1997; Fitzgerald ve Gillis, 2006). Bu yatakların oluşumunda, sedimanter ortamdaki hidrotermal etkinliğin ve bu ortama volkanik etkinin olup olmadığını ortaya koymak önemlidir. Al ve Ti elementleri, kökeni ortaya koymak ve yorumlamak için kullanılmaktadır (Crerar vd., 1982). Al, genellikle kil içeriği bakımından zengin kayalarda zenginleşmektedir ve bu elementin yüksek değerleri mangan çökelişi süresince ortama sedimanter bir katkının olup olmadığını ifade etmektedir (Maynard, 2010). Ti, hidrotermal solüsyonlarda duraylı bir element olarak düşünülmektedir (Sugisaki, 1984). Manganez yataklarının kökenini ortaya koymada, her iki elementin düşük değerleri ortama kırıntılı malzeme girişi ile çok az katkının olduğunu göstermektedir. Al_2O_3/TiO_2 oranı, ayrışma, sedimanter taşınım ya da diyajenez gibi olayların aksine (Hayashi vd., 1997; Sugitani vd., 1996), volkanik etki ile etkilenmektedir (Gao vd., 2018). İzmir-Ankara-Erzincan okyanusunun okyanusal kabuğundan şekillenmiş olan farklı tip mafik volkanik kayaların (N-MORB, E-MORB, OIB, SSZ) Al_2O_3/TiO_2 oranı 8 ile 18 arasında değişmektedir (Aldanmaz vd., 2008). Cihanpaşa manganez cevherleşmelerinin Al_2O_3/TiO_2 oranı 19-34 arasında (~27) arasında değişmektedir ve mafik volkanik kayalardan daha yüksek Al_2O_3/TiO_2 değerlerine sahip olması, cevherleşmelerin volkanik faaliyetlerinden etkilenmediğini göstermektedir. Buna ek olarak, çalışılan cevherleşmelerin Al_2O_3/TiO_2 oranları, Fanerozoik sedimanter kayaların (Condie 1993; Hayashi vd., 1997; Sugitani vd., 1996) değerleri arasında (20-30) yer alması, bu görüşü desteklemektedir.

Diğer taraftan, bazı denizel Fe-Mn kabuklarda Ga zenginleşmeleri literatürde rapor edilmektedir. Örneğin; Sakhno (2008), Belyaevsky Seamount (Japon Denizi)'daki ferromanganez kabuk oluşumlarının 300 ppm'e kadar Ga zenginleşmelerine sahip olduğunu ve yüksek Ga içeriklerinin sedimanter çökelim ortamına volkanik kül materyallerin taşınması ile ilişkili olduğunu ortaya koymuştur. Cihanpaşa Mn cevherleşmelerinin düşük Ga değerleri 0,7-6,7 (~3,2), bu cevherleşmelerin oluşumlarında volkanik etkinin olmadığını gösteren verilerden biridir. İnceleme alanına yakın bölgede bulunan Eymir (Yozgat, İç Anadolu) manganez cevherleşmeleri, yüksek Ga içeriklerine (~89,15 ppm) sahiptir (Öksüz, 2011a). Batı Anadolu'da Kula bölgesi Mn cevherleşmelerinin yüksek Ga değerlerine (~51,17) sahip olması, bu cevherleşmelerin oluşumlarında felsik volkanik materyalin etkin olduğunu göstermektedir ki bu volkanik materyaller radyolaryalı çörtler ile birlikte Kula (Manisa) bölgesinde gözlenebilmektedir (Kılıç vd., 2008).

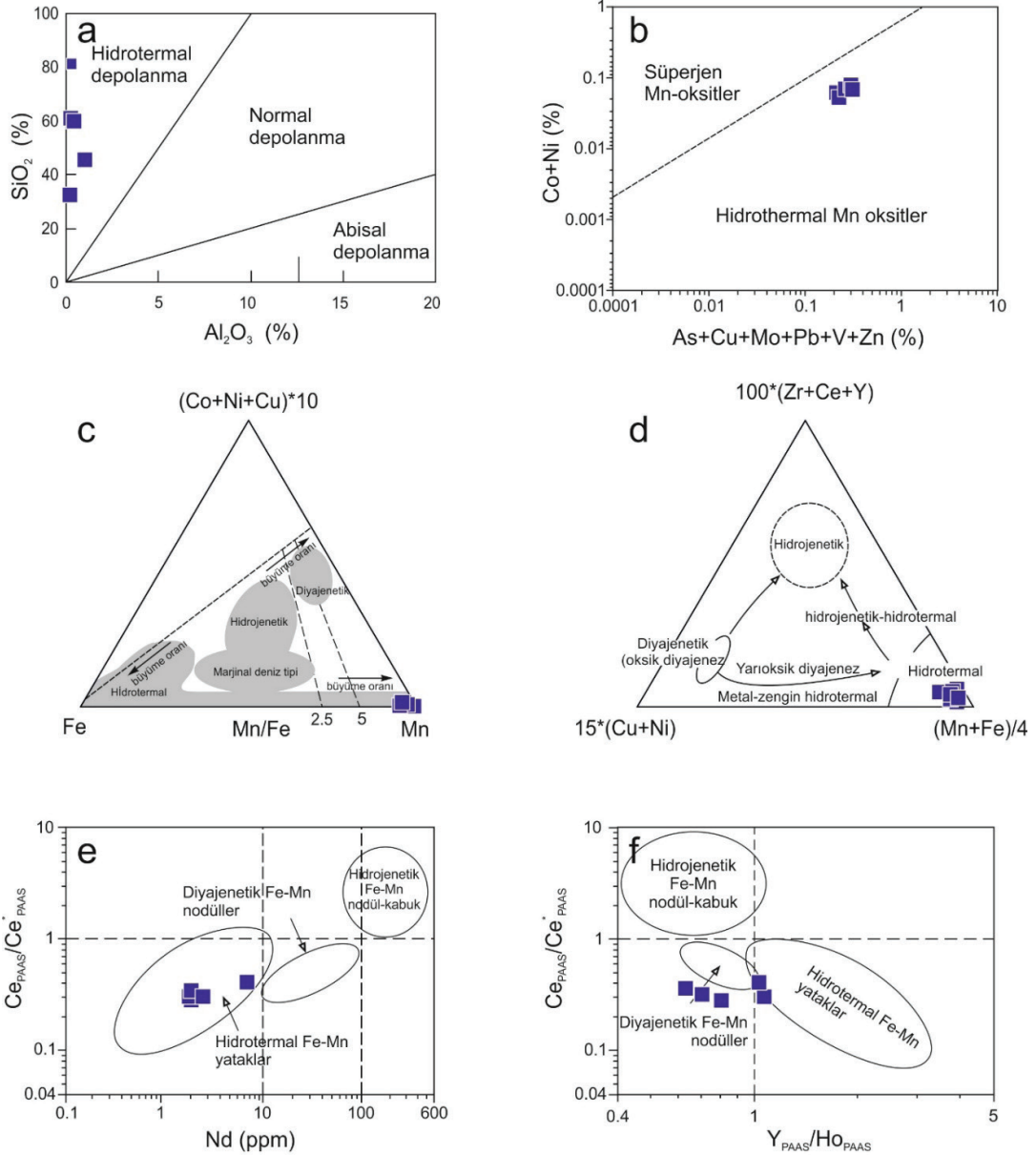
Cihanpaşa manganez cevherleşmelerinin kökenini ortaya koymak amacıyla literatürden bazı diyagramlardan yararlanılmıştır. Bu diyagramlardan, SiO₂-Al₂O₃ diyagramı, mangan içeren sedimanter kayaların kökenini ortaya koymaktadır (Bonatti, 1975). Bu diyagramda, Cihanpaşa cevherleşmeleri hidrotermal depolanma alanı içerisinde toplanmaktadır (Şekil 6a). Si/Al oranı hidrojenetik, hidrotermal, kırıntılı materyallerin kökeninin aydınlatması açısından önemlidir (Crear vd., 1982). Yüksek Si/Al oranı hidrotermal getirimi desteklerken, düşük Si/Al oranı kırıntılı materyaller ile karışmış bir hidrotermal kökeni ifade etmektedir (Holtstam ve Mansfield, 2001). Hidrojenetik ferromanganez nodüllerde Si/Al oranı yaklaşık 3 civarındayken, ferromanganez kabuklarda 5,1 ve Fe-zengini hidrotermal kabuklarda bu oran oldukça yüksektir ve 600-900 arasında değişmektedir (Alvi ve Shaif, 2020). Çalışılan cevherleşmelerde

yüksek Si/Al oranı (~190), hidrotermal getirimi desteklemektedir. Diğer taraftan, hidrojenetik yataklar ile karşılaştırıldığında, hidrotermal yataklar düşük Co ve Ni içeriklerine sahiptir. Böylece, her iki kökeni birbirinden ayıran (Co + Ni)-(As + Cu + Mo + Pb + V + Zn) diyagramında Cihanpaşa Mn-cevher örnekleri düşük Co ve Ni içeriklerine sahiptir ve hidrotermal alana düşmektedir (Şekil 6b). Bonatti vd. (1972) tarafından geliştirilen Fe-Mn-(Ni+Co+Cu) x 10 üçgen diyagramında, çalışılan manganez cevherleşmeleri hidrotermal yataklar alanına düşmektedir (Şekil 6c). Buna ek olarak, klasik diyagramların haricinde son zamanlarda Josso vd. (2017) tarafından geliştirilen (Mn+Fe)/4-100*(Zr+Ce+Y)-15*(Cu+Ni) üçgen diyagramda da aynı şekilde cevherleşmeler hidrotermal köken alanında toplanmaktadır (Şekil 6d). Benzer şekilde, Bau vd. (2014) tarafından $Y_{PAAS}/Ho_{PAAS}-Nd$ (Şekil 6e) diyagramında cevher örnekleri hidrotermal alana düşerken, $Ce_{PAAS}/Ce_{PAAS}^*-Y_{PAAS}/Ho_{PAAS}$ (Şekil 6f) diyagramında kısmen hidrotermal alana düşmektedir. Bu diyagramda, Bau vd. (2014)'e göre, hidrotermal yataklar pozitif Y anomalisi ve negatif Ce anomalisi sunarken, hidrojenetik yataklar pozitif Ce anomalisi ve negatif Y anomalisi sunmaktadır. Diyajenetik yataklar ise negatif Ce ve Y anomalisi ile tipiktir.

Önceki okyanus ortamlarının depolanma koşullarını anlayabilmek için redoks element göstergeleri paleocoğrafyanın doğru bir şekilde ifade edilmesinde kullanılmaktadır. Naeher vd. (2013)'e göre, Fe ve Mn bir sedimanter ortamda belirli redoks davranış göstermektedir. Demirin oksidasyonu mangandan daha hızlıdır ve mangan demir ile karşılaştırıldığında yüksek redoks dinamiklerine sahiptir (Engstrom ve Wright, 1984). Böylece, sedimanter ortamın redoks özelliklerini ortaya koymada Fe/Mn oranı güçlü ipuçları ortaya koyabilmektedir. Sedimanter ortam okside veya indirgen olduğu zaman, Fe ve Mn birlikte depolanma eğilimi gösterebilmektedir. Ancak, sedimanter ortam orta derecede okside olduğunda,

her iki element birbirinden ayrılabilir (Zhu vd., 2013; Gao vd., 2018). Bu nedenle, farklı jenetik tiplere ait oluşumların (manganez yatakları veya ferromanganez kabukları) Fe/Mn oranı, bu

oluşumların redoks özelliklerini ortaya koymak için kullanılabilir (Lu vd., 2006; Zhang vd., 2013).



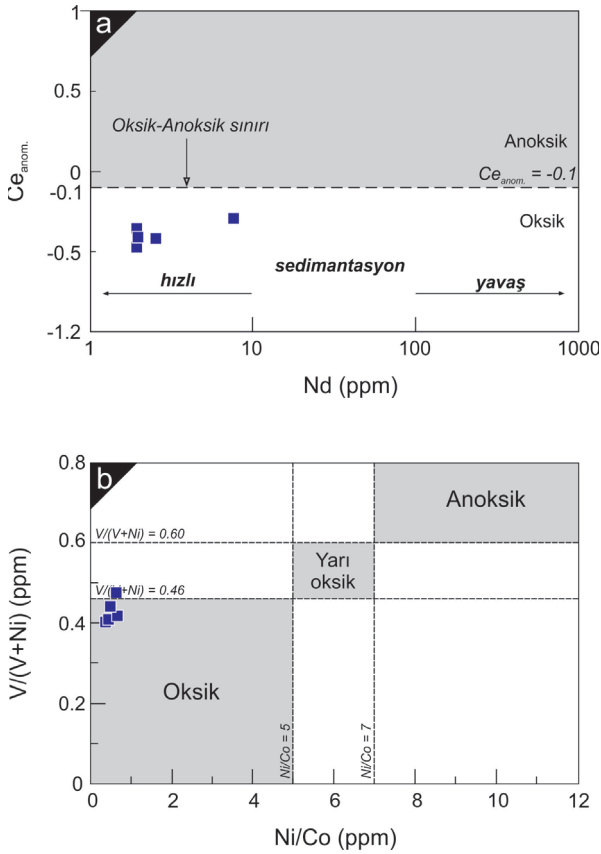
Şekil 6. Cihanpaşa manganez cevherleşmelerinin hidrotermal bileşimlerini ayıran üçgen ve iki değişkenli diyagramları. **a)** Hidrotermal, normal ve abisal depolanma ortamını gösteren SiO₂-Al₂O₃ diyagramı (Toth, 1980; Wonder vd., 1988). **b)** Süperjen ve hidrotermal Mn-oksitlerin alanlarını ayıran diyagram (Nicholson, 1992). **c)** Ferromanganez yataklarının jenetik modelleri için (Co + Ni + Cu)*10-Fe-Mn üçgen diyagram (Bonatti vd., 1972). Tüm datarlar % şeklinde çizilmiştir. **d)** Majör (Fe, Mn), eser (Cu ve Ni), ve HFS ve NYE (Zr, Y, Ce) içerikleri temelinde hazırlanmış üçgen diyagram. **e)** Cihanpaşa manganez cevherleşmelerinin kökeni için Ce_{PAAS}/Ce*_{PAAS}

anomalisi- Nd, ve f) $Ce_{PAAS}/Ce_{PAAS}^* - Y_{PAAS}/Ho_{PAAS}$ (Bau vd., 2014) diyagramı.

Figure 6. Triangular and bivariate diagrams discriminating the hydrothermal components of the Cihanpaşa manganese mineralizations. **a)** SiO_2 vs. Al_2O_3 plot showing fields of hydrothermal, normal, and abyssal deposition (Toth, 1980; Wonder et al., 1988). **b)** Diagnostic plot discriminating fields of supergene and hydrothermal Mn-oxides (Nicholson, 1992). **c)** $(Co + Ni + Cu) \cdot 10 - Fe - Mn$ ternary diagram for genetic models of ferromanganese deposits, adapted from Bonatti et al. (1972). All data plotted as wt.%. **d)** Ternary discriminative diagram on the basis of the concentration of major (Fe and Mn), trace (Cu and Ni), and HFS and REEs (Zr, Y, Ce) (Josso et al., 2017). **e)** Plot of (Ce_{PAAS}/Ce_{PAAS}^*) anomaly vs Nd concentrations. **f)** Ce_{PAAS}/Ce_{PAAS}^* vs Y_{PAAS}/Ho_{PAAS} diagrams (Bau et al., 2014) for origin of Cihanpaşa manganese mineralizations.

Cihanpaşa Mn cevherleşmelerinde 0,01-0,07 arasında (~0,02) değişen düşük Fe/Mn oranları, bu cevherleşmelerin okside bir sedimanter ortamda oluştuğunu göstermektedir. Depolanma ortamlarının redoks özelliklerini belirleyen diğer bir parametre Ce anomalisidir (Ce_{anom} ; Wright vd. (1987) ($[Ce_{anom}] = [\log (3 \times Ce_{örnek}/Ce_{şeyl} (2 \times La_{örnek}/La_{şeyl}) + (Nd_{örnek}/Nd_{şeyl})]$). Şeyl (Post-Archean Average Australian Shale, Taylor ve McLennan, 1985). Bu parametreye göre, $Ce_{anom} > -0,1$ ise, sedimanter depolanma ortamında Mn cevherleşmelerinin oluştuğu veya depolandığı ortamdaki suyun oksijen bakımından yetersiz olduğunu, $Ce_{anom} < -0,1$ ise ortamdaki sedimanter suyun oksijen bakımından zengin olduğunu göstermektedir. Cihanpaşa Mn cevherleşmelerinin Ce_{anom} değerleri -0,43 ile -0,67 arasında değişmektedir ve ortalama -0,54 ile bu oluşumların oksijen bakımından zengin bir ortamda ve düşük Nd değerleri temelinde hızlı çökelim ile oluştuğunu ifade etmektedir (Şekil 7a). Bazı eser elementler (Ni, Cr, V, Mo, Cd, Th, U) redoks şartlarını belirlemede işaretleyicidir (Morford ve Emerson, 1999). Bu elementlerin birbirine göre oranları (Ni/Co, V/(V+Ni), V/Ni,

V/Mo) paleoredoks durumları ortaya koymak için kullanılabilir (Hatch ve Leventhal, 1992; Jones ve Manning, 1994). Bu indislerden, V/(V+Ni) oranı 0,54-0,82 arasında anoksik ortamı, 0,46-0,60 arasında disoksik ve <0,46 ise oksik depolanma ortamını ifade etmektedir. Cihanpaşa Mn cevherleşmelerinin V/(V+Ni) oran değerleri 0,40-0,48 (~0,43) ile oksik depolanma ortamını ifade etmektedir. Buna ek olarak, Ni/Co değerleri 5'ten küçük ise oksik, 5 ile 7 arasında ise yarı oksik ve 7'den büyük ise anoksik ortam koşullarını göstermektedir. 0,42-0,66 arasında değişen Ni/Co oranları ile Cihanpaşa Mn cevherleşmeleri, oksijen bakımından zengin bir depolanma ortamında oluşmuştur. V/(V+Ni)-Ni/Co diyagramı Cihanpaşa Mn cevherleşmelerinin oksijenli bir ortamda depolandığını göstermektedir (Şekil 7b). V/Ni oranı anoksik ortamda çökelim yapan sedimanter kayalarda 3'ten büyük, yarı oksik ortamlarda 1,9-3 arasında, oksik depolanma ortamlarında ise bu değer 1,9'da küçüktür (Galarraga vd., 2008). Buna göre, cevherleşmelerin V/Ni oranı 0,68-0,91 arasında (~0,76) değişmektedir ve bölgedeki manganez cevherleşmelerinin oksik ortamda depolandığını göstermektedir. Gallego-Torres vd., (2010)'e göre, V/Mo oranı depolanma ortamının redoks özellikleri hakkında bilgi vermektedir. V/Mo <2 ise anoksik, bu oran 2 ile 10 arasında ise yarı oksik ortam koşullarını ve yüksek V/Mo oranı (10-60) ise oksik ortamda depolanmış sedimentleri göstermektedir. Cihanpaşa Mn cevherleşmelerinin V/Mo oran değerleri 3,24-10 arasında değişmektedir ve ortalama V/Mo değeri 6,15'dir. Bu değerler, yarı oksijenli bir depolanma ortamını ifade etmektedir. Diğer bir parametre, uranyum ile ilişkili kırıntılı fazlar için toryumun düzeltme şeklinde kullanıldığı U_{aut} ($U_{aut} = U_{total} - (Th/3)$) değeri $5 <$ ise oksik ortamı, >5 ise anoksik ortamı ifade etmektedir (Wignall ve Myers, 1988). Cihanpaşa Mn cevherleşmelerinin U_{aut} değeri 1,33-4,43 (~2,59) ile oksik depolanma ortamını işaret etmektedir.



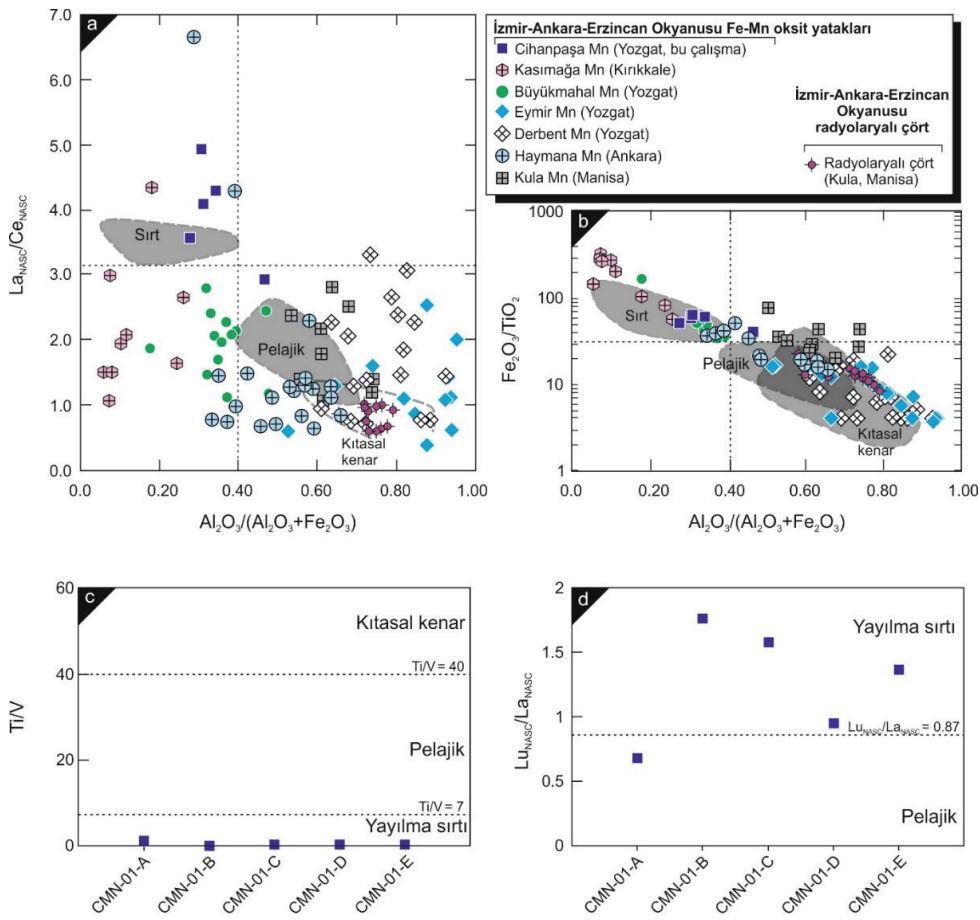
Şekil 7. Oksik, yarı oksik, anoksik ile redoks koşulları gösteren **a)** $Ce_{anom.}$ -Nd (ppm) ve **b)** $V/(V+Ni)$ -Ni/Co diyagramı (Wright vd., 1987; Hatch ve Leventhal, 1992; Jones ve Manning, 1994)

Figure 7. a) $Ce_{anom.}$ vs. Nd, and **b)** $V/(V + Ni)$ vs Ni/Co diagrams showing redox conditions as oxic, dysoxic, and anoxic environments (Wright et al., 1987; Hatch and Leventhal, 1992; Jones and Manning, 1994).

Denizel sedimanter çökelimler ile oluşan manganez oluşumlarında, depolanma ortamı 3 farklı alan bazında incelenmektedir: 1) Yayılma sırtına yakın ortamlar, 2) Pelajik (açık okyanus) ortam, 3) Kıtasal kenar ortamı (Murray vd., 1990). Çört, radyolaryalı çört, şeyl ve/veya bu birimler ile ilişkili olan manganez oluşumlarının depolanma ortamlarını yorumlayabilmek

amacıyla jeokimyasal olarak farklı element oranlı parametrelerden yararlanılmaktadır. MnO/TiO_2 oranı okyanusal fasiyesleri gösteren bir indikatördür (Sugisakivd., 1982; Kunimaru vd., 1998). MnO/TiO_2 oranı $< 0,5$ kıtasal kenar sedimantasyon ortamını, $> 0,5$ ise pelajik ortamı göstermektedir. Cihanpaşa Mn cevherleşmelerinin MnO/TiO_2 oranı ortalama 2,862 ile açık okyanus (pelajik) ortamı işaret etmektedir. $Al_2O_3/(Al_2O_3 + Fe_2O_3)$ oranı 0,35'den küçük ise yayılma sırtına yakın ortamı, 0,35-0,70 ise pelajik (açık okyanus) ortamını ve 0,55-0,90 ise kıtasal kenar ortamını ifade etmektedir. Çalışılan Mn cevherleşmeleri 0,28-0,47 arasında değişen, ortalama 0,34 ile yayılma sırtı ile pelajik ortam arasında kalan bir lokasyonu göstermektedir. Buna ek olarak, çörtlerin depolanma ortamını ortaya koymak amacıyla kullanılan $(La_{SN}/Ce_{SN})-Al_2O_3/(Al_2O_3 + Fe_2O_3)$ ve $Fe_2O_3-Al_2O_3/(Al_2O_3 + Fe_2O_3)$ diagramlarında (Murray vd., 1990) (Şekil 8a ve b), Cihanpaşa örneklerinin sırt kısmına yakın alanda toplandığı gözlenebilmektedir.

Ti/V ve V/Y oranları depolanma ortamlarında kullanılan oldukça yararlı göstergelerdir. Bunlardan, Ti/V oranı ≥ 40 ve V/Y ≤ 2 kıtasal kenar ortamlarını işaret etmektedir. Bununla birlikte Ti/V ≤ 7 ve V/Y ≥ 2 yayılma sırtına yakın depolanma ortamları işaret etmektedir (Murray vd., 1991; Li 2000; Kang vd., 2011; Kemkin ve Kemkina, 2020). Pelajik ortam, 7 ile 40 arasında değişen Ti/V değerine sahiptir. Cihanpaşa Mn cevherleşmelerinin Ti/V oranı 0,25 ile 1,18 ($\sim 0,54$) arasında değişmektedir (Şekil 8c). V/Y oranı ise 20,96 ile 101,67 arasında ($\sim 59,38$) oldukça geniş aralık sunmaktadır. Diğer taraftan, Cihanpaşa manganez cevherleşmelerinin Lu_{SN}/La_{SN} oranı 0,68 ile 1,75 ($\sim 1,26$) ile yayılma sırtına yakın ortamlara karşılık gelmektedir (Şekil 8d, Murray vd., 1991).



Şekil 8. a) La_{NASC}/Ce_{NASC} - $Al_2O_3/(Al_2O_3 + Fe_2O_3)$ diyagramı. **b)** Fe_2O_3/TiO_2 - $Al_2O_3/(Al_2O_3 + Fe_2O_3)$. Sirt, pelajik ve kıtasal kenar ortamları Murray (1994)'dan alınmıştır. **c)** Ti/V, **d)** Lu_{NASC}/La_{NASC} oranlarının ayırım diyagramları (Murray vd., 1991; Murray, 1994).

Figure 8. a) La_{NASC}/Ce_{NASC} vs $Al_2O_3/(Al_2O_3 + Fe_2O_3)$ diagram. **b)** Plots of Fe_2O_3/TiO_2 vs $Al_2O_3/(Al_2O_3 + Fe_2O_3)$. Fields of the ridge, pelagic, and continental margin, taken from Murray (1994). Discrimination diagrams of ratios **c)** Ti/V, and **d)** Lu_{NASC}/La_{NASC} (Murray et al., 1991; Murray, 1994).

Nadir Yer Elementleri (özellikle Ce, Eu) sedimanter sistemlerde günümüz modern ve geçmiş manganez yataklarının depolanma ortamlarını yorumlamada oldukça kuvvetli göstergeler sunmaktadır (Murray vd., 1990; Wright vd., 1987; Piepgras ve Jacobsen, 1992; Owen vd., 1999; Chen vd., 2006). Bu elementlerden, seryum Ce^{3+} ve Ce^{4+} şeklinde iki oksidasyon durumuna sahiptir. Oksitleyici denizel ortamlarda, Ce^{4+} egemendir ve oksik deniz suyunda Fe-Mn-oksihidroksitler seryumun fakirleşmesine yol açmaktadır (Elderfield ve Greaves, 1982; De Baar

vd., 1988; Gadd vd., 2016). Modern okyanusal ortamlarda, Ce anomalisinin varlığı, su derinliğine bağlıdır. Ce yüzey suyunda yaklaşık 1'dir, ancak deniz suyunun derin kısımlarında hareketli Fe-Mn oksit/hidroksit partikülleri nedeniyle tüketildiği için pozitif Ce anomali gösterirken Ce-bakımından zayıf kalan deniz suyundan çökelimlerde negatif Ce anomalisi sunmaktadır (Gadd vd., 2016). Dolayısıyla, negatif Ce anomalisi oksijen bakımından zengin deniz suyundan çökelişi ifade etmektedir (Laurilla vd., 2014).

Murray vd. (1990, 1991, 1992), Ce anomalisi temelinde şeyl ve çört formasyonları için 3 farklı depolanma ortamı tanımlamıştır (hesaplama NASC standart şeyl ortalamalarına göre yapılmıştır, Gromet vd., 1984). Bunlar: 1) yayılma sırtına yakın alanlar ($Ce/Ce^* = \sim 0,29$), 2) okyanus havzası tabanı veya pelajik ortam ($Ce/Ce^* = \sim 0,55$), 3) kıtasal kenar ortamları ($Ce/Ce^* = \sim 0,90-1,30$). Cihanpaşa Mn cevherleşmelerinin Ce/Ce^* anomalisi değerleri 0,29 ile 0,41 arasında değişmektedir ($\sim 0,34$). Bu değerler, çalışmanın konusunu oluşturan cevherleşmelerin daha çok yayılma sırtına yakın, yayılma sırtı ile pelajik ortam arasında bir depolanma kısmında çökeltim yaptığını göstermektedir. Bu, $\Sigma NYE/Fe$ oranları ile de desteklenebilmektedir. Doğu Pasifik Sırtına (East Pacific Ridge, EPR) oldukça yakın olan hidrotermal sedimentlerde $\Sigma NYE/Fe$ oranı $6,2 \times 10^{-4}$ civarındadır. Bununla birlikte, EPR'den 802 km uzaklıkta olan hidrotermal sedimentlerde bu oran $28,28 \times 10^{-4}$ 'tür (Olivarez ve Owen, 1989). Cihanpaşa Mn cevherleşmelerinin $\Sigma NYE/Fe$ oranı $24,4 \times 10^{-4}$ - $43,3 \times 10^{-4}$ arasında değişmektedir. Ortalama $\Sigma NYE/Fe$ oranı $30,7 \times 10^{-4}$ ile Büyükmahal (Yozgat) Fe-Mn yatağına ($\Sigma NYE/Fe = 30,26 \times 10^{-4}$; Öksüz ve Okuyucu, 2016) oldukça benzer değerler sunmaktadır ve bu değer, Olivarez ve Owen (1989) tarafından verilen çalışma konusu cevherleşmelerin İzmir-Ankara-Erzincan okyanusunun yayılma sırt kısmına çok uzak olmayan bir lokasyonda depolandığını göstermektedir.

Nadir yer element kompozisyonları, denizaltı ortamda bazaltik karakterli okyanusal kabuğun yüksek sıcaklıklı hidrotermal sıvılar ile alterasyona uğrayıp uğramadığı ya da bu ortamlarda çökeltimle Mn ve Fe gibi yatakların oluşumunda düşük ya da yüksek sıcaklık hidrotermal sıvıların etkin olup olmadığı ile ilgili güçlü bilgiler vermektedir. Bu bağlamda, Eu anomalisi bazaltik okyanusal kabuğun düşük ya da yüksek sıcaklık hidrotermal alterasyonunun aydınlatılmasında kullanılmaktadır. Pozitif ya da negatif Eu

anomalisi solüsyon sıcaklığı ile ilişkili hidrotermal aktiviteleri ortaya koymada önemlidir. Yaygın olarak, yüksek sıcaklık ($>350^\circ C$) hidrotermal sıvılar tipik olarak okyanus ortası sırt ve yay gerisi yayılma merkezlerinde gelişmektedir ve oldukça güçlü pozitif Eu anomalileri göstermektedir. Oysa, negatif yada oldukça zayıf Eu anomalisi tipik olarak düşük sıcaklık ($<350^\circ C$; Bau and Dulski, 1999) hidrotermal sistemler ile ilişkilidir. Oksijen bakımından zengin derin deniz suları (>2000 m) ortalama bir negatif Eu anomalisi göstermektedir, ancak yayılma sırtı boyunca gözlenen yüksek sıcaklık hidrotermal sıvılar oldukça güçlü Eu anomalisi (~ 70) sunmaktadır (Douville vd, 1999). Kato vd. (2006), yüksek sıcaklık koyu buğu (black smoker) sıvılarında tespit edilen Eu anomalilerinin 7,2 ile 15,1 arasında değiştiğini rapor etmiştir. Negatif ve oldukça zayıf pozitif Eu anomalileri, Cihanpaşa manganez cevherleşmelerinin düşük hidrotermal sıvıların etkileri ile oluştuğunu göstermektedir. Alexander vd. (2008)'ne göre, deniz altı sedimentlerdeki bazı nadir yer element içeriklerinin oranları, bu sedimentlerdeki nadir toprak elementlerinin dağılımı üzerine hidrotermal sıvı girişinin katkısı ve deniz suyu ile yüksek sıcaklık hidrotermal sıvıların karışımını tanımlamaktadır. Bu çalışmada, hidrotermal sıvı ve deniz suyunun karışımını gösteren bazı nadir yer element oranları (Sm/Yb , Eu/Sm , Y/Ho) kullanılmıştır. Yüksek sıcaklık hidrotermal sıvılar yüksek Eu/Sm (>2) ve Sm/Yb (>4) oranına sahiptirler, ancak düşük sıcaklık hidrotermal sıvılar bu değerlerden daha düşük Sm/Yb ve Eu/Sm oranı göstermektedirler (Alexander vd., 2008). Cihanpaşa Mn cevherleşmelerinde düşük Eu/Sm ($\sim 0,22$) ve Sm/Yb (1,03) oranları deniz suyu ile düşük sıcaklık hidrotermal sıvıların değerleri arasındadır. Dolayısıyla, elde edilen değerler yüksek sıcaklık hidrotermal sıvılardan ayrılmakla birlikte düşük sıcaklık hidrotermal sıvılar ile deniz suyunun bir karışımını ifade etmektedir (Lei vd., 2020).

Denizel sedimantasyon ortamlarında deniz suyunun tuzluluğu çökelimle yakından ilişkilidir ve Sr değerleri tuzluluk ile doğru orantılıdır (Klein vd., 1996, s. 4217). Güncel okyanus tuzluluk değerleri ile Sr ilişkisi bunu kanıtlar niteliktedir. Genel olarak, denizin tuzluluğunun artmasına paralel olarak Sr yoğunlaşması da artmaktadır (Klein vd., 1996). Bu bilgiler ışığında eski okyanusların tuzluluğu hakkında Sr değerleri incelenerek göreceli bilgi edinilebilmektedir. Çizelge 2’de ve Şekil 9’da, bazı manganez oksit yataklarının Sr içeriklerine göre karşılaştırılması verilmiştir. Bu çalışmada elde edilen düşük Sr içerikleri (~401 ppm) bu cevherleşmelerin normal tuzluluğa sahip bir ortamda çökelim yaptığını işaret etmektedir. Xie vd. (2013)’e göre, Guichi (Çin) manganez örneklerinde tespit edilen yüksek Sr içerikleri (1.500 ppm’den daha yüksek), bu cevherleşmelerin yüksek tuzluluğa sahip bir sedimenter ortamda oluştuğunu göstermektedir. Türkiye’den örnek olarak, Kula (Manisa) bölgesindeki, Vezirler melanjına ait radyolaryalı çörtler içerisinde gözlenen manganez yatağında tespit edilen oldukça yüksek Sr (20.178 ppm’e kadar, ~4.491 ppm) içerikleri, bu manganezlerin oldukça tuzlu bir depolanma ortamında oluştuğunu işaret etmektedir (Kılıç vd., 2018). Cihanpaşa bölgesinde tespit edilen korunmuş Mn nodülleri, yüksek Sr (~2.471 ppm) içeriklerine sahiptir (yayımlanmamış veri). Buna ek olarak, Triyas yaşlı Tavşanlı Zonu (KB Türkiye) mavi şistlerin içinde metamorfizmaya uğramış manganez oluşumlarında ilksel verilere göre Kula bölgesindeki manganez oluşumlarına benzer şekilde, yüksek Sr (7.860 ppm’e kadar, ~3.727 ppm) içerikleri tespit edilmiştir (yayımlanmamış veri; Şekil 9). Büyükorhan (Bursa) bölgesi metamorfizmaya uğramış manganez yatağı, Neotetis Okyanusu’na ait ilk kabuğun kırılmadan önceki bir zaman diliminde oluşmuş olabileceği tahmin edilmektedir. İAESZ boyunca radyolaryalı çört istifi içerisinde gözlenen mangan yataklarının, Nasirabad ve Esfandaghe (İran) bölgesi mangan

yataklarının ve Dounan (Çin) mangan yataklarının Sr içerikleri ise oldukça düşüktür (Şekil 9). Duan vd. (2019), Dounan (Çin) bölgesindeki manganez yatağında elde ettikleri negatif Ce anomalisi (0,74-1,23, ~0,96) değerlerinin bölgedeki cevherleşmelerin kıtasal kenar ortamında şekillendiğini ve otojenik komponentlerdeki düşük Sr (96,2 ile 743 ppm) içeriklerinin normal tuzluluğa sahip bir depolanma ortamını işaret ettiğini belirtmişlerdir. Yazarlar, sahada kurak bir iklimde oluşan jips oluşumlarına rastlanmamasını, manganez cevherleşmelerinin sığ-denizel bir ortamda bir kıtasal kenar boyunca normal tuzlu ortam koşulları ile ılık-hafif sıcak iklim koşulları altında oluştuklarını ifade etmişlerdir.

Dünya genelinde Mesozoyik’te eski okyanus suyu tuzlulukları incelendiğinde, Geç Triyas (%39,78-44,16) - Erken Jura (%39,81-44,32), tuzluluğun en fazla olduğu dönemdir ve Kretase döneminde deniz tuzluluğu kademeli olarak düşmektedir (Şekil 10b; Hay vd., 2006). Devam eden evaporasyon ile birlikte deniz suyunun tuzluluğu da artmaktadır. Akdeniz bölgesinde ve Türkiye’de denizel evaporitik oluşumlar bazı yazarlar tarafından çalışılmış ve yaygın olarak bu oluşumların Üst Triyas’dan Orta Jura’ya kadar değişen yaşlara sahip oldukları rapor edilmiştir (Patacca vd., 1979; Gündoğan vd., 2008; Escavy vd., 2012; Santantonio vd., 2013). Akdeniz bölgesindeki Triyas yaşlı evaporitler Fransa, Almanya, İspanya, Tunus, Suriye ve İsrail’de gözlenmektedir (Gündoğan vd., 2008). Türkiye’de, Honaz (Denizli, Türkiye)’da özellikle yüksek tuzluluğa işaret eden denizel evaporitler, bir tektonik dilim şeklinde Triyas yaşlı koyu renkli dolomitik karbonatlar içerisinde gözlenmektedir (Gündoğan vd., 2008). Dahası, Kozan (Adana) bölgesi, Seyhan nehri üzerinde sığ karbonatlar içerisinde 30 m’den daha fazla kalınlığa sahip Triyas yaşlı anhidrit bakımından zengin evaporitler Baraj bent kısmında tespit edilmiştir (Helvacı, 2021, sözlü görüşme).

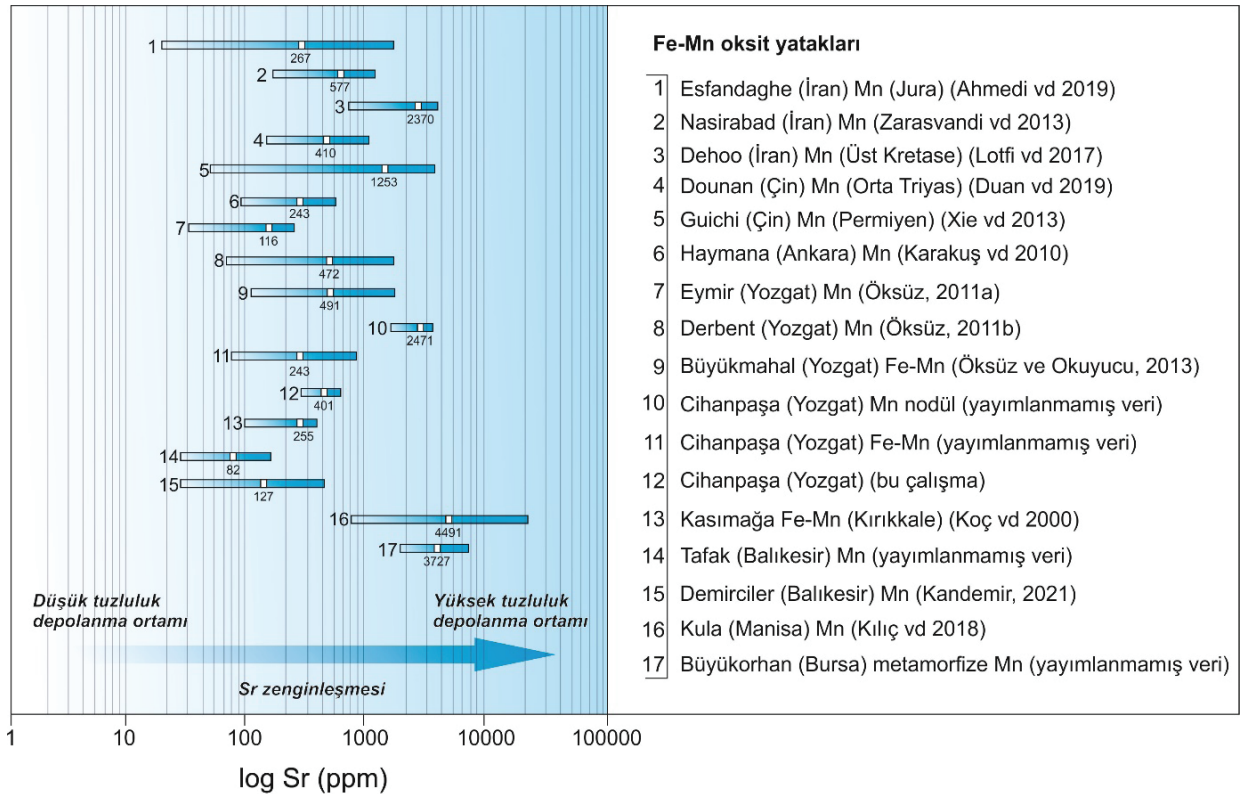
Çizelge 2. Mn-oksit yatakların farklı tipleri ve ortalama Sr (ppm) içerikleri.**Table 2.** Average Sr concentrations of different types of Mn-oxide deposits.

Bölge	Yatak	Ana kayaç	Sr (ppm)
Esfandaghe (İran) ⁽¹⁾	Mn	Radyolarit çört, şeyl	267
Nasirabad (İran) ⁽²⁾	Mn	Radyolarit çört	577
Dehoo (İran) ⁽³⁾	Mn	Radyolaryalı çört	2.370
Dounan (Çin) ⁽⁴⁾	Mn	Karbonat, klastik türbidit	410
Guichi (Çin) ⁽⁵⁾	Mn	Kalker, arjilikli, silisli kayaçlar	1.253
Haymana (Ankara) ⁽⁶⁾ Ankara melanji	Mn	Radyolarit, marn	243
Eymir (Yozgat) ⁽⁷⁾ Artova melanji	Mn	Radyolarit	116
Derbent (Yozgat) ⁽⁸⁾ Artova melanji	Mn	Radyolarit	472
Büyükmahal (Yozgat) ⁽⁹⁾ Artova melanji	Fe-Mn	Radyolarit	492
Cihanpaşa (Yozgat) ⁽¹⁰⁾ Artova melanji	Mn nodül	Radyolaryalı çört, çamurtaşı	2.471
Cihanpaşa (Yozgat) ⁽¹¹⁾ Artova melanji	Fe-Mn	Radyolaryalı çört	243
Cihanpaşa (Yozgat) ⁽¹²⁾ Artova melanji	Mn	Radyolaryalı çört	401
Kasımağa (Kırıkkale) ⁽¹³⁾ Kasımağa Formasyonu	Fe-Mn	Bazalt, radyolarit, marn	255
Tafak (Balıkesir) ⁽¹⁴⁾ Dağardı melanji	Mn	Radyolaryalı çört	82
Demirciler (Balıkesir) ⁽¹⁵⁾ Dağardı melanji	Mn	Radyolaryalı çört	127
Kula (Manisa) ⁽¹⁶⁾ Vezirler melanji	Mn	Radyolaryalı çört	4.491
Büyükorhan (Bursa) ⁽¹⁷⁾ Piribeyler şisti (mavişist)	Mn	Metamorfize radyolaryalı çört	3.727

⁽¹⁾Ahmadi vd. (2019), ⁽²⁾Zarasvandi vd. (2013), ⁽³⁾Lotfi vd. (2017), ⁽⁴⁾Duan vd. (2019), ⁽⁵⁾Xie vd. (2013), ⁽⁶⁾Karakuş vd. (2010), ⁽⁷⁾Öksüz (2011a), ⁽⁸⁾Öksüz (2011b), ⁽⁹⁾Öksüz ve Okuyucu (2014), ⁽¹²⁾Bu çalışma, ⁽¹³⁾Koç vd. (2000), ⁽¹⁵⁾Kandemir (2021), ⁽¹⁶⁾Kılıç vd. (2018), ^(10, 11, 14, 17)Yayımlanmamış veri.

Ayrıca, Adıyaman bölgesinde TPAO tarafından sondajlarda Triyas yaşlı evaporitler tespit edilmiş olup, kalınlığı ile ilgili herhangi bir bilgi literatürde yoktur (Helvacı (2021), sözlü görüşme). Kurtalan (Siirt) bölgesinde, Germik Fosmasyonu içerisindeki jipslerden alınan izotop analizleri bu jipslerin Triyas yaşlı evaporitler ile ilişkili olduğunu göstermektedir. İAESZ'den uzak kesimlerde Kula bölgesinde ve Triyas yaşlı Tavşanlı zonu içerisindeki mangan cevherleşmelerinde tespit

edilen oldukça yüksek Sr değerleri ile denizel evaporitlerin Triyas yaşlı olması, herhangi bir yaş verisi olmamasına rağmen Kula bölgesi mangan cevherleşmelerinin de yaklaşık olarak bu dönemde oluşmuş olabileceğini düşündürmektedir. Türkiye'de, İAESZ boyunca farklı melanj birlikleri içerisindeki radyolaryalı çörtlerden alınan radyolaryaya faunaları sistematik olarak incelenmiş ve yaşlandırılmıştır (Şekil 10 a ve b).

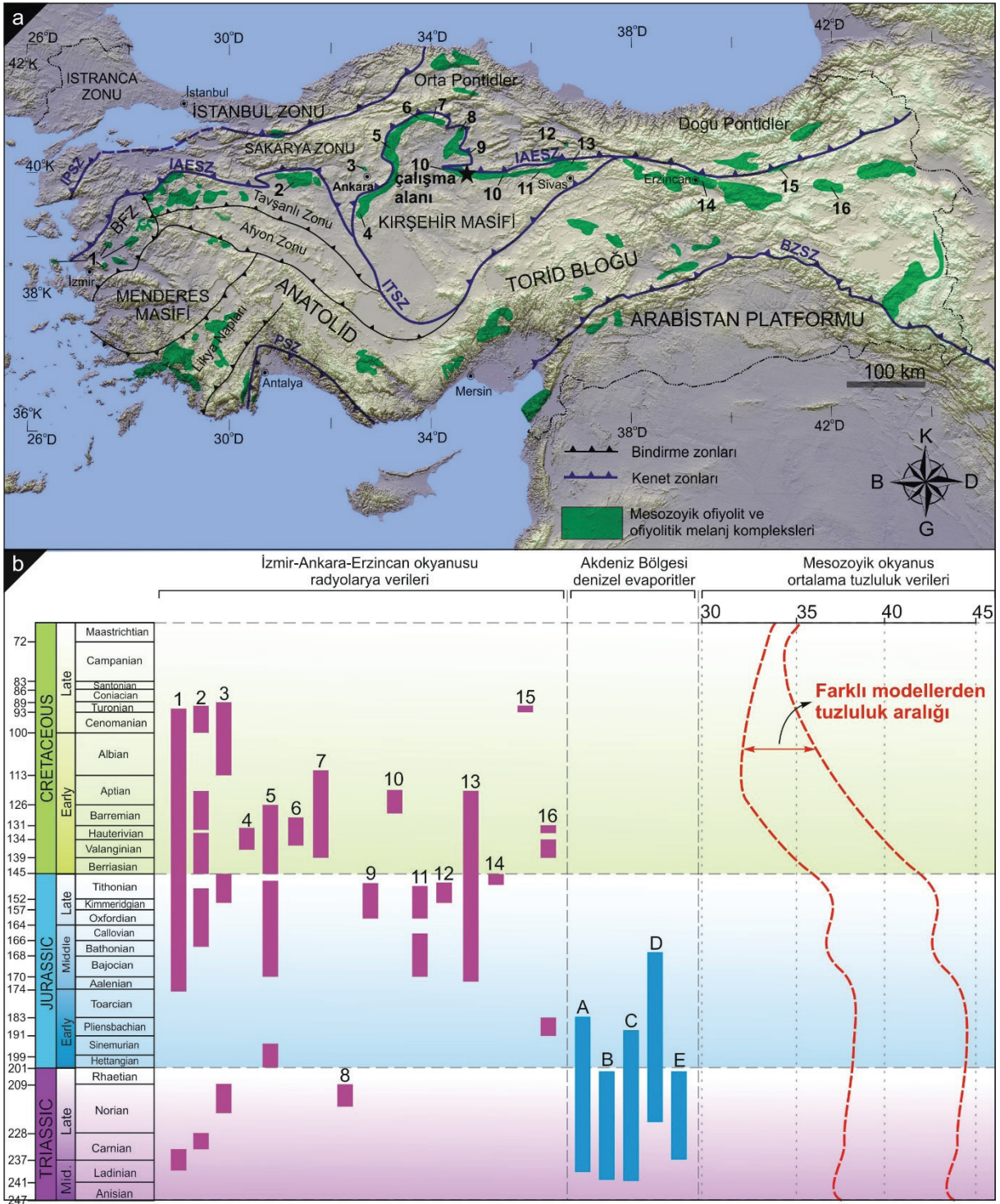


Şekil 9. Türkiye’den ve Dünya’dan manganez cevherleşmelerinin ortalama logaritmik Sr (ppm) içerikleri. Yüksek Sr içeriği yüksek tuzluluk depolanma ortamını ve düşük Sr içeriği düşük tuzluluk depolanma ortamını göstermektedir.

Figure 9. Average log Sr (ppm) contents of manganese mineralizations from Turkey and worldwide. High Sr content indicates a high salinity depositional environment, but low Sr content suggests a low salinity depositional environment.

Bu çalışmalar temelinde tespit edilen radyolaryalı fosilleri, radyolaryalı çörtlerin İzmir-Ankara-Erzincan okyanusunun Orta Triyas’tan Geç Kretase’ye kadar bir zaman aralığında çökelim yaptığını göstermektedir (Şekil 10 a ve b). İAESZ boyunca tespit edilen radyolaryalı yaşlarının Jura-Kretase döneminde yoğunluk göstermesine rağmen, Triyas döneminden elde edilen yaşlar oldukça azdır ve Orta-Geç Triyas yaşlı radyolaryalı fosilleri Ankara melanjı, Dağköplü melanjı ve Bornova filiş zonundan rapor edilmiştir (Bortolotti vd., 2018; Göncüoğlu vd., 2010; Tekin ve Göncüoğlu, 2007; Tekin vd., 2006; Şekil 10b). Dolayısıyla, Triyas döneminde, radyolaryalı faunalarının daha az gözlenmesi, bu zaman diliminde çökelim yapan silisli sedimanter kayaların ve içerdiği

manganez cevherleşmelerinin daha yoğun bir şekilde incelenmesini gerektirmektedir. Özellikle melanj birlikleri içerisinde radyolaryalı çörtler ile birlikte koyu renkli dolomit içerikli neritik (sıg) karbonatların ve eğer içeriyorsa evaporitik oluşumların (jips, anhidrit) keşfedilmesi ile önceki okyanus suyu depolanma koşulları hakkında yeni veriler literatüre kazandırılabilir (Helvacı, 2021 sözlü görüşme). Sonuç olarak, burada tartışılan yüksek Sr değerlerine sahip manganez cevherleşmelerinin bulunduğu lokasyonlarda yapılacak paleontolojik çalışmalarla İzmir-Ankara-Erzincan okyanusunun havza oluşumu ve bu okyanusun ortam koşulları hakkında bilgiler aydınlatılabilir ve bugüne kadar elde edilen bilgilere yenileri eklenmiş olacaktır.



Şekil 10. a) Türkiye'nin kuzey kesiminde ofiyolit-ofiyolitik melanj kompleksleri ve ana kenet zonlarını gösteren basitleştirilmiş kabartma harita (Şengör ve Yılmaz, 1981; Okay ve Tüysüz, 1999; Çelik vd., 2011). **b)** İzmir-Ankara-Erzincan kenet zonu ile ilişkili lokasyonlar ve radyolaryaya verileri ve Akdeniz bölgesinde evaporit verileri (Gündoğan vd., 2008). Mesozoyik süresince okyanusun ortalama tuzluluğunu gösteren grafik (Hay vd., 2006). Kronostratigrafik

grafik Cohen (2013)'den alınmıştır. *Alan ve lokasyon numaraları:* **Bornova melanjı: (1)** Göncüoğlu vd. (2006a, 2006b); Tekin vd. (2006); Çakmakoğlu ve Bilgin (2006); Tekin ve Göncüoğlu vd. (2007, 2009); Moix ve Goričan (2013); **Dağküplü melanjı: (2)** Göncüoğlu vd. (2000, 2006b, 2010), ve Tekin vd. (2002); **Ankara melanjı: (3)** Bragin ve Tekin (1996), Tekin (1999); **Ankara melanjı: (4)** Üner (2010); **Çankırı bölgesi: (5)** Çelik (2010); **Ankara melanjı: (6-11)** Bortolotti vd. (2018); **Tokat bölgesi: (12)** Bozkurt vd. (1997); **Tekelidağ melanjı: (13)** Özkan vd. (2020); **Erzincan bölgesi: (14)** Robertson vd. (2014); **Otlukbeli melanjı: (15), Şahvelet melanjı: (16)** Robertson vd. (2014). b) Evaporit yatakları: (A-E) (Patacca vd., 1979; Gündoğan vd., 2008; Escavy vd., 2012; Santantonio vd., 2013)

Figure10. a) Simplified relief map showing main suture zones and ophiolite-ophiolitic melange complex in northern Turkey, from Şengör and Yılmaz (1981), Okay and Tüysüz (1999), and Çelik et al. (2011). **b)** Locations and radiolarian data related to Izmir-Ankara-Erzincan Suture Zone and evaporate data in Mediterranean region (Gündoğan et al., 2008). Reconstruction of mean salinity of ocean during Mesozoic (Hay et al., 2006). Chronostratigraphic chart is from Cohen (2013). Key to area and location numbers: **Bornova mélangé: (1)** Göncüoğlu et al. (2006a, 2006b); Tekin et al., (2006); Çakmakoğlu and Bilgin (2006); Tekin and Göncüoğlu et al. (2007, 2009); Moix and Goričan (2013); **Dağküplü mélangé: (2)** Göncüoğlu et al. (2000, 2006b, 2010), and Tekin et al. (2002); **Ankara mélangé: (3)** Bragin and Tekin (1996), Tekin (1999); **Ankara mélangé: (4)** Üner (2010); **Çankırı region: (5)** Çelik (2010); **Ankara mélangé: (6-11)** Bortolotti et al. (2018); **Tokat region: (12)** Bozkurt et al. (1997); **Tekelidağ mélangé: (13)** Özkan et al. (2020); **Erzincan region: (14)** Robertson et al. (2014); **Otlukbeli mélangé: (15), Şahvelet mélangé: (16)** Robertson et al. (2014). **Evaporitic deposits: (A-E)** (from Patacca et al., 1979; Gündoğan et al., 2008; Escavy et al., 2012; Santantonio et al., 2013)

SONUÇLAR

Türkiye'nin kuzey kesiminde doğu-batı uzanımlı Neotetis Okyanusu'nun kuzey kolunu temsil eden İAESZ'ye ait olan Artova ofiyolitik melanjına ait radyolaryalı çört birimleri birçok lokasyonda (Eymir, Derbent, Büyükmahal, Cihanpaşa)

manganez ve ferromanganez yataklarına ev sahipliği yapmaktadır. Bunlardan, Cihanpaşa (Yozgat, İç Anadolu) manganez cevherleşmelerini temsil eden 5 adet örnek üzerinde gerçekleştirilen jeokimyasal analizler temelinde, yüksek Mn/Fe (60,2), düşük Σ NYE (15,75 ppm), Cu+Ni+Co (730 ppm) içerikleri ile bölgedeki cevherleşmeler, İzmir-Ankara-Erzincan okyanusunun denizaltı bir hidrotermal sistemin etkisi ile oluştuğunu göstermektedir. Diğer taraftan, düşük Sr değerleri (401 ppm), negatif Ce_{PAAS} anomalisi (0,33), düşük Ce_{anom} değerleri ($< -0,54$), redoks işaretleyiciler [$V/(V + Ni) = 0,43$, $Ni/Co = 0,51$, $V/Mo = 6,15$], çalışılan manganez cevherleşmelerinin oksijenli ve normal tuzluluklu okyanusal sedimanter bir ortamda oluştuğunu ortaya koymaktadır. Buna ek olarak, hafif negatif Eu anomalisi (0,84), yüksek La_{NASC}/Ce_{NASC} (3,96), düşük Al/(Al + Fe) (0,34) ve Σ NYE/Fe ($30,7 \times 10^{-4}$) oranları, çalışılan manganez oksit cevherleşmelerinin okyanusun kısmen yayılma sırtına yakın düşük sıcaklıklı hidrotermal sistemin etkisi ile şekillenmiş olduğunu göstermektedir.

Günümüzdeki modern okyanuslara benzer olarak, geçmiş jeolojik zamanlarda hüküm süren okyanus tabanında oluşmuş metalik cevherleşmeler, okyanus havzasının kapanması ile birlikte eski kıta kabuğu üzerine eklenir prizmalar şeklinde itilmiş olarak gözlenmektedir. Bu yataklar, muhtemel ilksel hali bozulmuş ve parçalanmış şekilde ofiyolitik melanj birimleri içerisinde mostra verebilmektedir. Bölgede birçok cevherleşmeye ev sahipliği yapan Artova ofiyolitik melanjı, İAESZ boyunca gözlenen en iyi lokasyonlardan biridir. Bölgede, radyolaryalı çört ve çamurtaşları içerisinde korunmuş mangan nodülleri tespit edilmiş olup, üzerinde çalışmalar devam etmektedir. Buna ek olarak, Cihanpaşa ve civarında altere mafik volkanik kayaç birlikleri içerisinde sülfid cevherleşmeleri de gözlenmektedir (Pb = 8.995 ppm, Cu = 1.403 ppm, Zn = 2.124 ppm, Bi = 227 ppm; yayımlanmamış veri). Sonuç olarak, bölgede melanja ait birimlerin

dikkatli bir şekilde incelenerek baz metal içerikleri bakımından zengin lokasyonlarda detay çalışmalar yapılması ile yeni cevher keşifleri ortaya çıkabilecektir.

EXTENDED SUMMARY

Many of the manganese oxide deposits occurring in Turkey are associated with the evolution of the Paleotethys and Neotethys Oceans. Anatolia was formed from the combination of many micro-continental fragments with the closure of branches of the Neotethys Ocean. The Izmir-Ankara-Erzincan Suture Zone (IAESZ) comprises many ophiolitic melange units. This zone is one of the important suture zones in the eastern Mediterranean region and represents the northern branch of the Neo-Tethyan Ocean. The majority of manganese oxide deposits outcrop in radiolarian chert lithologies observed in ophiolitic melange units along or near the IAESZ in the form of large and small blocks. Of these mélanges, the Artova ophiolitic mélangé outcrop is between the Sakarya Continent to the north and the Kırşehir Massif to the south (Fig. 1). This mélangé comprises blocks of serpentinite, radiolarian chert, pelagic limestone, mudstone and pillow lavas within the serpentinitic mixture. In the region, radiolarian cherts hosting many Mn-oxide deposits are found on the pillow lavas of basaltic character (Figures 2, 3). Paleontological ages from radiolarian cherts and micritic limestones in different locations throughout the IAESZ yield Middle Triassic and Late Cretaceous ages.

Geochemically, analyzed samples have concentrations of MnO 14-51 wt % (~ 34.7wt %), SiO₂ 32-81 wt % (~ 55.9%), Fe₂O₃ 0.5-1.1 wt % (~ 0.68 wt %), Al₂O₃ 0.19-1.02 wt % (~ 0.4 wt %), and CaO wt %. They have values ranging between 0.21-0.86 (~ 0.47 wt %) and a total alkali of (Na₂O+K₂O) 0.06-0.11 wt % (~ 0.09 wt %). Most trace elements of all samples include Ni (158 to 268 ppm), Co (339 to 525 ppm), Ba (3031 to 4543

ppm), Sr (263 to 562 ppm), and Zn (50 to 151 ppm). The average Co/Ni ratio of the studied manganese mineralizations is 2.09 ppm, and the Co/Zn ratio is 5.26 on average; these values are higher than the values given in the literature for hydrothermal manganese deposits due to Co enrichment. The fact that the studied manganese mineralizations have low Ni+Cu values (182-431 ppm, ~292 ppm) and high Mn/Fe (26-111 ppm, ~60.18 ppm) ratios is consistent with the values of hydrothermal deposits. The Co (~438 ppm), low Ce (~3.2 ppm) and Tl (~6.3 ppm) content of the Cihanpaşa manganese mineralizations indicate that these mineralizations are not related to hydrogenetic formations; on the contrary, they are similar to hydrothermal manganese mineralizations.

The Y/Ho ratio of the Cihanpaşa manganese mineralizations is ~ 23, indicating that they are not affected by clastic input or only partially affected. The fact that there is a weakly positive relationship (0.48) between the Zr and Y/Ho of the Cihanpaşa Mn mineralizations indicates that the detrital phases are limited. The PAAS-normalized diagram shows that Cihanpaşa Mn mineralizations have a negative Ce anomaly, and a negative and positive Eu anomaly (Figure 4). These mineralizations have characteristic features with light rare earth elements and medium rare earth element depletion, compared to heavy rare earth elements ($Gd_{PAAS}/Yb_{PAAS} < 1$ (~0.76); $La_{PAAS}/Yb_{PAAS} < 1$ (~0.73)), and they have negative Ce and positive Gd anomalies ranging from 1.12 to 1.36, similar to low-temperature hydrothermal deposits. As shown in Figure 4, the EPR and MAR high temperature hydrothermal fluids present a very strong Eu anomaly and a positive Y anomaly. Modern oxygen-rich seawater shows a significant negative Ce anomaly, and positive La, Y, and Gd (Figure 4), whereas semioxic and anoxic waters lack the negative Ce anomaly. The studied Mn mineralizations are similar to modern seawater and have rare earth element patterns of hydrothermal deposits with a positive La and

negative Ce anomaly; thus they fall into the true negative Ce anomaly domain (Figure 5).

In order to reveal the origin of the mineralizations, discrimination diagrams were used, and these show that the Cihanpaşa Mn mineralizations are of hydrothermal origin (Figure 6 a-f). The Fe/Mn ratio can be used to reveal the redox properties of manganese deposits and/or the ferromanganese crust in the Cihanpaşa Mn mineralizations. The low Fe/Mn ratios varying between 0.01 and 0.07 (~0.02) indicate that these mineralizations were formed in an oxidized sedimentary environment. Ce_{anom} values of the Cihanpaşa Mn mineralizations range between -0.43 and -0.67, with an average of -0.54, indicating that they were formed in an oxidative environment with rapid precipitation (Figure 7a). In addition, the V/(V+Ni) (0.40 to 0.48) and Ni/Co (0.36 to 0.63) ratios of the Cihanpaşa Mn mineralizations represent an oxic environment (Figure 7b).

In marine manganese deposits, the depositional environment is examined on the basis of 3 different areas: 1) the spreading ridge, 2) pelagic (open ocean) environment, 3) continental margin environment. The $Al_2O_3/(Al_2O_3 + Fe_2O_3)$ ratio of the studied Mn deposit, ranging from 0.28 to 0.47 (~0.34), shows a depositional site between the pelagic environment and the spreading ridge. In addition, the $(La_{SN}/Ce_{SN})-Al_2O_3/(Al_2O_3 + Fe_2O_3)$ and $Fe_2O_3-Al_2O_3/(Al_2O_3 + Fe_2O_3)$ diagrams indicate that the Cihanpaşa Mn mineralizations were deposited close to the spreading ridge (Figure 8 a & b). Ti/V and V/Y ratios are very useful indicators used to interpret depositional environments. The Ti/V ratio of the Cihanpaşa Mn mineralizations varies between 0.25 and 1.18 (~0.54) (Figure 8c). The Lu_{SN}/La_{SN} ratio of the studied mineralizations corresponds to environments close to the spreading ridge, with 0.68 to 1.75 (~1.26) (Figure 8d). Additionally, the Ce/Ce* anomaly is an indicator revealing the depositional site of the mineralizations. The

Ce/Ce* anomaly values of the Cihanpaşa Mn mineralizations, varying between 0.29 and 0.41 (~0.34), show that the mineralizations were mostly deposited in a depositional zone close to the spreading ridge. This phenomenon can also be demonstrated with the $\Sigma NYE/Fe$ ratio. The $\Sigma NYE/Fe$ ratio of the Cihanpaşa Mn mineralizations, varying between 24.4×10^{-4} and 43.3×10^{-4} , suggests that they were deposited at a location not far from the spreading ridge of the Izmir-Ankara-Erzincan Ocean.

The Eu/Eu* anomaly is used to explain the low or high temperature hydrothermal alteration of the basaltic oceanic crust. A positive or negative Eu anomaly is important in revealing hydrothermal activities related to the solution temperature. High temperature (>350 °C) hydrothermal fluids typically develop in mid-ocean ridges and back-arc spreading centers and show very strong positive Eu anomalies. However, a negative or slightly positive Eu anomaly is typically associated with low temperature (<350 °C; Bau and Dulski, 1999) hydrothermal systems. Negative (0.27, 0.90) and weakly positive Eu anomalies (1.20, 1.33) indicate that the Cihanpaşa manganese mineralizations were formed by the effect of low hydrothermal fluids. In addition, high temperature hydrothermal fluids have high Eu/Sm and Sm/Yb ratios, whereas low temperature hydrothermal fluids show high Sm/Yb and low Eu/Sm ratios. The Eu/Sm (0.22) and Sm/Yb (1.03) ratios of the Cihanpaşa Mn mineralizations are between the values of seawater and low temperature hydrothermal fluids. Therefore, these values denote a mixture of low temperature hydrothermal fluids and seawater.

The Sr content increases with an increase of seawater salinity, and/or Sr concentrations in seawater decrease with decreasing salinity. Information about the salinity of ancient oceans can be obtained by examining the Sr values (see Figure 9). The low Sr content (~401 ppm) obtained in the present study indicates that the Cihanpaşa manganese mineralizations were deposited in

a normal-salinity sedimentary environment. In western Turkey, high Sr (up to 20178 ppm, ~4491 ppm) content detected from the manganese deposits and observed within the radiolarian cherts of the Vezirler mélangé in the Kula (Manisa) region indicates that these manganese occurrences were formed in a saline depositional environment. When the ancient ocean water salinities are examined in the Mesozoic period around the world, salinity in the Late Triassic (‰39.78-44.16)-Early Jurassic (‰39.81-44.32) period was the highest, and the seawater salinity gradually decreased during the Cretaceous period (Figure 10b). Marine evaporitic occurrences in the Mediterranean region and Turkey yield ages ranging from Upper Triassic to Middle Jurassic. Consequently, information about the basin formation of the Izmir-Ankara-Erzincan Ocean and the environmental conditions of this ocean will be clarified with paleontological studies to be carried out in the regions where manganese mineralizations having high Sr values are located.

This study is concerned with manganese mineralizations that were previously mined in the southern part of the Cihanpaşa (Yozgat) area. Host rocks (radiolarian cherts) have high Fe and Mn compositions in the region, and were also deposited close to the spreading ridge of the Izmir-Ankara-Erzincan Ocean. It has been revealed, therefore, that the possibility of metallic sulfide mineralizations in different rock lithologies of the Artova ophiolitic mélangé increases with the occurrence of these formations near the ridge and the growing need for mineral exploration in the region. In conclusion, this study was carried out to determine the geochemistry of manganese mineralizations hosted by radiolarian cherts in the region and to research their genesis.

KATKI BELİRTME

Yazar, çalışmada bilimsel katkı ve destekleri için Dr. Cahit HELVACI'ya, Türkiye Jeoloji Bülteni Baş Editörü Dr. Erdinç YİĞİTBAŞ'a,

Editörler Dr. İsmail Onur TUNÇ'a, Dr. Mustafa AVCIOĞLU'na ve makaledeki değerli bilimsel katkı ve eleştirilerinden dolayı hakemlere teşekkür etmektedir.

ORCID

M. Selman Aydoğan  <https://orcid.org/0000-0003-2478-8632>

KAYNAKLAR / REFERENCES

- Ahmadi, J., Mirnejad, H. & Modabberi, S. (2019). Geochemical Evidence for the Depositional Environment of the Esfandaghe Manganese Deposit, Kerman Province, Iran. *Geochemical International*, 57, 266-281.
- Akçay, A. E. & Beyazpirinç, M. (2017). The Geological Evolution of Sorgun (Yozgat)-Yıldızeli (Sivas) Foreland Basin, Petrographic, Geochemical Aspects and Geochronology of Volcanism Affecting the Basin. *Bulletin of the Mineral Research and Exploration*, 155, 1-31.
- Akçay, A. E., Dönmez, M., Kara, H., Yergök, A.F. & Esentürk, K. (2007). 1/100.000 ölçekli Türkiye Jeoloji Haritaları, Yozgat-İ33 Paftası [1-16]. MTA Genel Müdürlüğü, *Jeoloji Etüdüleri Dairesi*, Ankara, 80.
- Aldanmaz, E., Yalınız, M. K., Güçtekin, A. & Göncüoğlu, M. C. (2008). Geochemical characteristics of mafic lavas from the Neotethyan ophiolites in western Turkey: implications for heterogeneous source contribution during variable stages of ocean crust generation. *Geological Magazine*, 145(1):37-54.
- Alexander, B.W., Bau, M., Andersson, P. & Dulski, P. (2008). Continentally derived solutes in shallow Archean sea water: rare earth element and Nd isotope evidence in iron formation from the 2.9 Ga Pongola Supergroup, South Africa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(2):378-394.
- Alibo, D. S. & Nozaki, Y. (1999). Rare earth elements in seawater: Particle association, shale-normalization, and Ce oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 363-372.
- Alvi, S.H. & Shaif, M. (2020). Geochemical signatures of manganese ores around Barbil, Noamundi-

- Koira basin, Singhbhum Craton, Eastern India. *Geology, Ecology, and Landscapes*. <https://doi:10.1080/24749508.2020.1720489>.
- Bau, M. & Dulski, P. (1999). Comparing yttrium and rare earths in hydrothermal fluids from the Mid-Atlantic Ridge: implications for Y and REE behaviour during near vent mixing and for the Y/Ho ratio of Proterozoic seawater. *Chemical Geology*, 155 (1/2), 77-90.
- Bau, M., Koschinsky, A., Dulski, P. & Hein, J.R. (1996). Comparison of partitioning behaviours of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 1709-1725
- Bau, M., Möller, P. & Dulski, P. (1997). Yttrium and lanthanides in eastern Mediterranean seawater and their fractionation during redox-cycling. *Marine Chemistry*, 56, 123-131.
- Bau, M., Schmidt, K., Koschinsky, A., Hein, J., Kuhn, T. & Usui, A. (2014). Discriminating between different genetic types of marine ferro-manganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium. *Chemical Geology*, 381:1-9.
- Bolhar, R., Kaber, B. S., Moorbath, S., Fedo, C. M. & Whitehouse, M. J. (2004). Characterisation of early Archaean chemical sediments by trace element signatures. *Earth and Planetary Science Letters*, 222, 43-60.
- Bolton, B. R., Both, R., Exon, N. F., Hamilton, T. F., Ostwald, J. & Smith, J. D. (1988). Geochemistry and mineralogy of seafloor hydrothermal and hydrogenetic Mn oxide deposits from the Manus Basin and Bismarck Archipelago region of the southwest Pacific Ocean. *Marine Geology*, 85, 65-87.
- Bonatti, E. (1975). Metallogenesis at oceanic spreading centers. *Annu Rev Earth Planetary Science*, 3, 401-431.
- Bonatti, E., Kraemer, T. & Rydell, H. (1972). Classification and genesis of submarine iron-manganese deposits. In D.R. Horn (Ed.), *Ferromanganese Deposits of the Ocean Floor*, (pp. 473-489). Harriman, Petersfield, UK
- Bortolotti, V., Chiari, M., Göncüoğlu, M. C., Marcucci, M., Principi, G., Saccani, E., Tekin, U.K. & Tassinari, R. (2018). The Jurassic-Early Cretaceous basalt–chert association in the ophiolites of the Ankara Mélange, east of Ankara, Turkey: age and geochemistry. *Geological Magazine*, 155(2), 451-478.
- Bortolotti, V., Chiari, M., Göncüoğlu, M. C., Marcucci, M., Principi, G., Tekin, U. K., Saccani, E. & Tassinari, R. (2013) Age and geochemistry of basaltchert associations in the ophiolites of the Izmir-Ankara mélange east of Ankara, Turkey: preliminary data. *Ophioliti* 38(2), 157-173.
- Bozkurt, E., Holdsworth, B. K. & Koçyiğit, A. (1997). Implications of Jurassic chert identified in the Tokat Complex, northern Turkey. *Geological Magazine*, 134(1), 91-97.
- Bragin, N. Y. & Tekin, U. K. (1996). Age of radiolarian-chert blocks from the Senonian Ophiolitic Melange (Ankara, Turkey). *Island Arc*, 5, 114-122.
- Chen, D., Qing, H., Yan, X. & Li, H. (2006). Hydrothermal venting and basin evolution (Devonian, South China): constraints from rare earth element geochemistry of chert. *Sedimentary Geology*, 183, 203-216.
- Cohen, K. M., Finney, S. C., Gibbard, P. L. & Fan, J.-X. (2013; updated) The ICS International Chronostratigraphic Chart. *Episodes*, 36, 199-204.
- Condie, K.C. (1993). Chemical composition and evolution of the Upper Continental Crust: contrasting results from surface samples and shales. *Chemical Geology*, 104, 1-37.
- Crear, D.A., Namson, J., So Chyi, M., Williams, L. & Feigenson, M.D. (1982). Manganiferous cherts of the Franciscan assemblage: 1. General geology, ancient and modern analogues, and implications for hydrothermal convection at oceanic spreading centres. *Economic Geology*, 77(3), 519-540.
- Çakmakoğlu, A., Bilgin, Z.R. (2006). Pre-Neogene stratigraphy of the Karaburun peninsula (Wof İzmir Turkey). *Bulletin of the Mineral Research and Exploration*, 132, 33-61.
- Çelik, Ö. F., Marzoli, A., Marschik, R., Chiaradia, M., Neubauer, F. & Öz, İ. (2011). Early-Middle Jurassic intra-oceanic subduction in the İzmir-Ankara-Erzincan Ocean, Northern Turkey. *Tectonophysics*, 509, 120-134.

- Çelik, S. (2010). *Taxonomy and biostratigraphy of Jurassic-Early cretaceous radiolarian fauna of the pelagic deposits in Izmir-Ankara-Erzincan suture complex, NE and SW Cankiri, northern Turkey*. [Unpublished MSc. Thesis]. Hacettepe University.
- De Baar, H.J., German, C.R., Elderfield, H. & van Gaans, P. (1988). Rare earth element distributions in anoxic waters of the Cariaco Trench. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 52, 1203-1219.
- Douville, E., Bienvu, P., Charlou, J.L., Donval, J.P., Fouquet, Y., Appriou, P. & Gamo, T. (1999). Yttrium and rare earth elements in fluids from various deep-sea hydrothermal systems. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 63, 527-643.
- Duan, J., Fu, Y., Zhang, Z., Ma, X. & Xiao, J. (2019). The metallogenic environment of the Dounan manganese deposit, Southeast Yunnan, China: evidence from geochemistry and Mössbauer spectroscopic. *Acta Geochimica*, 38(1), 78-94.
- Dubinin, A. V., Kunetsov, A. B., Rimskaya-Korsakova, M. N. & Safin, T.Kh. (2018). Nd and Sr Isotope Composition in the Tooth Enamel from Fe–Mn Nodules of the Cape Basin (Atlantic Ocean): Age and Sources. *Geochemistry International*, 56(12), 1209-1219.
- Dubinin, A.V., Uspenskaya, T.Yu., Gavrilenko, G. M. & Rashidov, V. A. (2008). Geochemistry and Genesis of Fe–Mn Mineralization in Island Arcs in the West Pacific Ocean. *Geochemistry International*, 46(12), 1206-1227.
- Dymond, J., Lyle, M., Finney, B., Piper, D. Z., Murphy, K., Conard, R. & Pisias, N. (1984). Ferromanganese nodules from MANOP sites H, S and R-control of mineralogical and chemical composition by multiple accretionary processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48(5), 931-949.
- Elderfield, H. & Greaves, M. J. (1982). The rare earth elements in seawater. *Nature*, 296, 214-218.
- Engstrom, D. R. & Wright, H. E. (1984). Chemical stratigraphy of lake sediments as a record of environmental change. In: E.Y., Haworth, J.W.G. Lund (Eds.), *Lake Sediments and Environmental History* (pp. 11-67). Leicester University Press, Leicester.
- Escavy, J. I., Herrero, M. J. & Arribas, M. E. (2012). Gypsum resources of Spain: Temporal and spatial distribution. *Ore Geology Reviews*, 49, 72-84.
- Fitzgerald, C. E. & Gillis, K. M. (2006). Hydrothermal manganese oxide deposits from Baby Bare seamount in the Northeast Pacific Ocean. *Marine Geology*, 225, 145-156.
- Gadd, M. G., Layton-Matthews, D. & Peter, J. M. (2016). Non-hydrothermal origin of apatite in SEDEX mineralization and host rocks of the Howard's pass district, Yukon, Canada. *American Mineralogist*, 101(5), 1061-1071.
- Galarraga, F., Reategui, K., Martinez, A., Martinez, M., Liasas, J. F. & Marquez, G. (2008). V/Ni ratio as a parameter in palaeoenvironmental characterisation of nonmaturemedium-crude oils from several Latin American basins. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 61, 9-14.
- Gallego-Torres, D., Martinez-Ruiz, F., De Lange, G. J., Jimenez-Espejo, F. J. & Ortega-Huertas, M. (2010). Traceelemental derived paleoceanographic and paleoclimatic conditions for Pleistocene Eastern Mediterranean sapropels. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 293, 76-89.
- Ganno, S., Njiosseu, T.E.L., Kouankap, N.G.D., Djoukouo, S.A., Moudioh, C., Ngnotue, T. & Nzenti, J.P. (2017). A mixed seawater and hydrothermal origin of superior-type banded iron formation (BIF)-hosted Kouambo iron deposit, Palaeoproterozoic Nyong series, Southwestern Cameroon: Constraints from petrography and geochemistry. *Ore Geology Reviews*, 80, 860-875.
- Gao, J., Yang, R., Xu, H., Zhang, X., Feng, K. & Zheng, L. (2018). Genesis of Permian sedimentary manganese deposits in Zunyi, Guizhou Province, SW China: Constraints from geology and elemental geochemistry. *Journal of Geochemical Exploration*, 192, 142-154.
- German, C. R. & Elderfield, H. (1990). Application of the Ce anomaly as a paleoredox indicator: the ground rules. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 5(5), 823-833.
- Glasby, G.P. (2006). Manganese: predominant role of nodules and crusts. In: H.D. Schulz, M. Zabel (Eds.) *Marine geochemistry* (pp. 371-428). Springer, Heidelberg.

- Glasby, G.P., Gwozdz, R., Kunzendorf, H., Friedrich, G. & Thijssen, T. (1987). The distribution of rare earth and minor elements in manganese nodules and sediments from the equatorial and SW. Pacific. *Lithos*, 20(2), 97-113.
- Glasby, G. P., Li, J. & Sun, Z. (2015). Deep-Sea Nodules and Co-rich Mn Crusts. *Marine Georesources & Geotechnology*, 33, 72-78.
- Göncüoğlu, M.C., Turhan, N., Şentürk, K., Özcan, A. & Uysal, S. (2000). A geotraverse across NW Turkey: tectonic units of the Central Sakarya region and their tectonic evolution. In: Bozkurt E, Winchester J, Piper JA (eds) Tectonics and magmatism in Turkey and the surrounding area. *Geological Society, London, Special Publications*, 173, 139-161.
- Göncüoğlu, M. C., Sayıt, K. & Tekin, U.K. (2010). Oceanization of the northern Neotethys: geochemical evidence from ophiolitic melange basalts within the Izmir-Ankara suture belt, NW Turkey. *Lithos*, 116, 175-187.
- Göncüoğlu, M. C., Yalınız, M. K. & Tekin, U. K. (2006a). Geochemistry, tectono-magmatic discrimination and radiolarian ages of basic extrusives within the Izmir-Ankara-Suture Belt (NW Turkey): Time constraints for the Neotethyan evolution. *Ofioliti*, 31, 25-38.
- Göncüoğlu, M. C., Yalınız, M. K. & Tekin, U. K. (2006b). Geochemical features and radiolarian ages of volcanic rocks from the Izmir-Ankara Suture Belt, western Turkey. *Mesozoic ophiolite belts of the northern part of the Balkan Peninsula, International Symposium, Belgrade-Banja Luka, May 31-June 6* (pp. 41-44).
- Gromet, L.P., Dymek, R.F., Haskin, L.A. & Korotev, R.L. (1984). The "North American Shale Composite": its compilation, major and trace element characteristics. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 48(12), 2469-2482.
- Gültekin, A.H. & Balcı, N. (2018). Geochemical Characteristics of Sedimentary Manganese Deposit of Binkılıç, Trache Basin, Turkey. *Journal of Geology and Geophysics*, 7(3), 1-13.
- Gündoğan, İ., Helvacı, C. & Sözbilir, H. (2008). Gypsiferous carbonates at Honaz Dağı (Denizli): First documentation of Triassic gypsum in western Turkey and its tectonic significance. *Journal of Asian Earth Sciences*, 32, 49-65.
- Halbach, P., Scherhag, C., Hebisch, U. & Marchig, V. (1981). Geochemical and mineralogical control of different genetic types of deep-sea nodules from the Pacific Ocean. *Mineralium Deposita*, 16(1), 59-84.
- Hatch, J. R. & Leventhal, J. S. (1992). Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the upper Pennsylvanian (Missourian) stark shale member of the Dennis lime stone, Wabaunsee County, Kansas, U.S.A. *Chemical Geology*, 99(1-3), 65-82.
- Hay, W. H., Migdisov, A., Balukhovskiy, A. N., Wold, C. N., Flögel, S. & Söding, E. (2006). Evaporites and the salinity of the ocean during the Phanerozoic: Implications for climate, ocean circulation and life. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 240, 3-46.
- Hayashi, K. I., Fujisawa, H., Holland, H. D. & Ohmoto, H. (1997). Geochemistry of 1.9 Ga sedimentary rocks from Northeastern Labrador, Canada. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 61(19), 4115-4137.
- Hein, J.R. (2004) Cobalt-rich ferromanganese crusts: Global distribution, composition, origin and research activities. In *Workshop on Minerals Other than Polymetallic Nodules of the International Seabed Area, Int. Seabed Auth.*, (pp. 188-256). Kingston, Jamaica.
- Hein, J. R., Conrad, T. A. & Staudigel, H. (2010). Seamount Mineral Deposits: A Source of Rare Metals for High-Technology Industries. *Oceanography*, 23(1), 184-189.
- Hein, J. R. & Koschinsky, A. (2014). Deep-ocean ferromanganese crusts and nodules. In: H.D. Holland, K. K. Turekian (Eds.), Second edition *Treatise on Geochemistry*, 13, 273-291.
- Hein, J. R., Koschinsky, A., Halbach, P., Manheim, F.T., Bau, M., Kang, J-K. & Lubick, N. (1997). Iron and manganese oxide mineralization in the Pacific, In: K. Nicholson, J.R. Hein, B. Bühn, S. Desgupta (Eds.) Manganese Mineralization: Geochemistry and Mineralogy of Terrestrial and Marine Deposits (pp.123-138). *Geological Society of London Special Publication*.
- Hein, J. R., Schulz, M.S., Dunham, R. E., Stern, R. J. & Bloomer, S. H. (2008). Diffuse flow hydrothermal

- manganese mineralization along the active Mariana and southern Izu-Bonin arc system, western Pacific. *Journal of Geophysical Research*, 113(8), 1-29.
- Helvacı, C. (2021). Sözlü Görüşme. Dokuz Eylül Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, İzmir.
- Holtstam, D. & Mansfield, J. (2001). Origin of a carbonate-hosted Fe-Mn-(Ba-As-Pb-Sb-W) deposit of Långban-type in central Sweden. *Mineralium Deposita*, 36(7), 641-657.
- IUCN (International Union for Conservation of Nature Issues Brief) (2018). Deep-sea mining. <https://www.iucn.org/resources/issues-briefs/deep-sea-mining>.
- Jones, B. & Manning, D.A.C. (1994). Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. *Chemical Geology*, 111(1-4), 111-129.
- Josso, P., Pelleter, E., Pourret, O., Fouquet, Y., Etoubleau, J., Cheron, S. & Bollinger, C. (2017). A new discrimination scheme for oceanic ferromanganese deposits using high field strength and rare earth elements. *Ore Geology Reviews*, 87:3-15.
- Kandemir, T. (2021). *Demirciler (Dursunbey, Balıkesir) Radyolarit-Çörtlere İlişkili Manganez Oluşumlarının jeokimyasal özellikleri* [Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi]. Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kang, J., Zhang, Z., Zhang, D., Huang, H., Dong, S. & Zhang, S. (2011). Geochronology and Geochemistry of the Radiolarian Cherts of the Mada'er Area, Southwestern Tianshan: implications for Depositional Environment. *Acta Geologica Sinica*, 85(4), 801-813.
- Karakuş, A., Yavuz, B. & Koç, Ş. (2010). Mineralogy and Major-Trace Element Geochemistry of the Haymana Manganese Mineralizations, Ankara, Turkey. *Geochemistry International*, 48(10), 1014-1027.
- Kato, Y., Yamaguchi, K.E. & Ohmoto, H. (2006). Rare earth elements in Precambrian banded iron formations: Secular changes of Ce and Eu anomalies and evolution of atmospheric oxygen. In: S.E. Kesler, H. Ohmoto (Eds.). *Evolution of Early Earth's Atmosphere, Hydrosphere, and Biosphere-Constraints from Ore Deposits*. *Geological Society of America*, 198, 269-289.
- Kemkin, I. & Kemkina, R.A. (2020). Comparative geochemical study of the cherty rocks of the Taukha terrane (Sikhote-Alin) and its paleogeodynamic significance. *Acta Geochimica*, 39(4), 539-560.
- Kılıç, G., Aydoğan, M.S. & Kumral, M. (2018). Preliminary results of the radiolarian-chert hosted manganese deposit within the Vezirler ophiolitic mélange (Kula-Manisa, western Turkey): constraints on the origin, paleo-redox conditions, and depositional environments. *Arabian Journal of Geosciences*, 11(628), 1-22.
- Klein, R. T., Lohmann, K. C. & Thayer, C. W. (1996). Sr/Ca and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios in skeletal calcite of *Mytilus trossulus*: covariation with metabolic rate, salinity, and carbon isotopic composition of seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(21), 4207-4221.
- Koç, Ş., Özmen, Ö. & Öksüz, N. (2000). Geochemistry characteristic of Kasımağa (Keskin-Kırıkkale) manganese oxide mineralizations. *Bulletin of the Mineral Research and Exploration*, 122, 107-118.
- Kunimaru, T., Shimizu, H., Takahashi, K. & Yabuki, S. (1998). Differences in geochemical features between Permian and Triassic cherts from the southern Chichibu terrane, Southwest Japan: REE abundances, major element compositions and Sr isotope ratios. *Sedimentary Geology*, 119, 195-217.
- Kuşçu, M. & Gedikoğlu, A. (1989). Ulukent (Tavas-Denizli) güneyi manganez yataklarının jeokimyasal özellikleri. *Yerbilimcinin Sesi*, 17, 29-48.
- Lan, C., Yang, A. Y., Wang, C. & Zhao, T. (2019). Geochemistry, U-Pb zircon geochronology and Sm-Nd isotopes of the Xincui banded iron formation in the southern margin of the North China Craton: implications on Neoproterozoic seawater compositions and solute sources. *Precambrian Research*, 326, 240-257.
- Laurilla, T. E., Hannington, M. D., Petersen, S. & Garbe-Schönberg, D. (2014). Early depositional of metalliferous sediments in the Atlantis II Deep of the Red Sea: evidence from rare earth element geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 126, 146-168.

- Lei, R-X., Zhang, K., Muhtar, M. N. & Wu, C-Z. (2020). Neoproterozoic non-glaciogenic iron formation: Insights from Fe isotope and elemental geochemistry of the Shalong iron formation from the Central Tianshan block, southern Altaids. *Precambrian Research*, 351, Article 105959. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2020.105959>.
- Li, X. (2000). Geochemistry of the Late Paleozoic radiolarian cherts within the NE Jiangxi ophiolite melange and its tectonic significance. *Science in China Series D: Earth Sciences* 43(6), 617-624.
- Li, S., Yan, J., Pei, Q., Sha, J., Mou, S. & Xiao, Y. (2019). Risk Identification and Evaluation of the Long-term Supply of Manganese Mines in China Based on the VW-BGR Method. *Sustainability*, 11(9), 1-23.
- Lotfi, M., Kahrazehi, M. & Ghaderi, M. (2017). Geochemistry and origin of Dehoo manganese deposit, south Zahedan, southeastern Iran. *Arabian Journal of Geosciences*, 10(142), 1-17.
- Lu, Z. L., Ling, H. F., Zhou, F., Jiang, S.Y., Chen, X. M. & Zhou, H. Y. (2005). Variation of the Fe/Mn ratio of ferromanganese crusts from the Central North Pacific: implication for paleoclimate changes. *Progress in Natural Science*, 15, 530-537.
- Maynard, J. (2010). The chemistry of manganese ores through time: a signal of increasing diversity of earthsurface environments. *Economic Geology*, 105, 535-552.
- McLennan, S. M. (1989). Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. In: B.R. Lipin, G.A. McKay (Eds.), *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements* (pp. 168-200). *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy*, Washington.
- Moix, P. & Goricán, Š. (2013). Jurassic and cretaceous radiolarian assemblages from the Bornova mélange in northern Karaburun peninsula (western Turkey) and its connection to the İzmir-Ankara mélanges. *Geodinamica Acta*, 26(1-2), 56-67.
- Morford, J. L. & Emerson, S. (1999). The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(11-12), 1735-1750.
- MTA (2002). Türkiye Jeoloji Haritaları, (Ed.: M. Şenel, Düzenleyen: N. Turhan). Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü. 1/500.000 ölçekli Türkiye Jeoloji Haritası, Ankara Paftası.
- Murray, R.W. (1994). Chemical criteria to identify the depositional environment of chert: general principles and applications. *Sedimentary Geology*, 90, 213-232.
- Murray, R.W., Buchholtz ten Brink, M.R., Jones, D.L., Gerlach, D.C. & Russ, G.P. (1990). Rare earth elements as indicators of different marine depositional environments. *Geology*, 18, 268-271.
- Murray, R. W., Buchholtz ten Brink, M.R., Gerlach, D. C., Russ, G. P. & Jones, D. L. (1991). Rare earth, major and trace elements in chert from the Franciscan Complex and Monterey Group, California; assessing REE sources to fine-grained marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 1875-1895.
- Murray, R. W., Jones, D. L. & Buchholtz ten Brink, M. R. (1992). Diagenetic formation of bedded chert: Evidence from chemistry of the chert-shale couplet. *Geology*, 20(3), 271-274.
- Naeher, S., Gilli, A., North, R. P., Hamann, Y. & Schubert, C. J. (2013). Tracing bottom water oxygenation with sedimentary Mn/Fe ratios in Lake Zurich, Switzerland. *Chemical Geology*, 352, 125-133.
- Nicholson, K. (1992). Contrasting mineralogical-geochemical signatures of manganese oxides; guides to metallogenesis. *Economic Geology*, 87, 1253-1264.
- Nicholson, K., Nayak, V. K. & Nanda, J. K. (1997). Manganese ores of the Ghoriajhor-Monmunda area, Sundergarh District, Orissa, India: geochemical evidence for a mixed Mn source. In: K. Nicholson, J.R. Hein, B. Bühn & S. Dasgupta (Eds.), *Manganese mineralization: Geochemistry and Mineralogy of Terrestrial and Marine Deposits*. *Geological Society London Special Publication*, 119, 117-121.
- Nothdurft, L. D., Webb, G. E. & Kamer, B. S. (2004). Rare earth element geochemistry of Late Devonian reefal carbonates, Canning Basin, Western Australia: confirmation of a seawater REE proxy in ancient limestones. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 263-283.

- Okay, A. I. (1986). High pressure/low temperature metamorphic rocks of Turkey. In: B.W. Evans, & E. H. Brown (Eds.), *Blueschists and Eclogites, Geological Society of America*, 164, 333-348.
- Okay, A.I. & Tüysüz, O. (1999). Tethyan sutures of northern Turkey. In: B. Durand, L. Jolivet, F. Horváth, M. Séranne (Eds.) *The Mediterranean basins: tertiary extension within the alpine orogen. Geological Society, London, Special Publications*, 156, 475-515.
- Okay, A. I. & Göncüoğlu, M. C. (2004). The Karakaya Complex: A Review of Data and Concepts. *Turkish Journal of Earth Sciences*, 13, 77-95.
- Olivarez, A. M. & Owen, R. M. (1989). REE/Fe variations in hydrothermal sediments: Implications for the REE content of seawater. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 53, 757-762.
- Owen, A., Armstrong, H. & Floyd, J. (1999). Rare earth elements in chert clast as provenance indicators in the Ordovician and Silurian of the Southern Uplands of Scotland. *Sedimentary Geology*, 124, 185-195.
- Oygür, V. (1990). Çayirli (Ankara-Haymana) Manganez Yatağının Jeolojisi, Oluşumu ve Kökeni Üzerine Görüşler. *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*, 110, 29-43.
- Öksüz, N. (2011a). Geochemical characteristics of the Eymir (Sorgun-Yozgat) manganese deposit, Turkey. *Journal of Rare Earths*, 29(3), 287-296.
- Öksüz, N. (2011b). Geochemistry and the Origin of Manganese Mineralizations in Derbent (Yozgat) Region. *Bulletin of the Earth Sciences Application and Research Centre of Hacettepe University*, 32(3), 213-234
- Öksüz, N. & Okuyucu, N. (2014). Mineralogy, Geochemistry, and Origin of Büyükmahal Manganese Mineralization in the Artova Ophiolitic Complex, Yozgat, Turkey. *Journal of Chemistry*, 2014, 1-11. <https://doi.org/10.1155/2014/837972>.
- Özkan, M., Çelik, Ö. F., Soyca, H., Çörtük, R. M. & Marzoli, A. (2020). The Middle Jurassic and Early Cretaceous basalt-radiolarian chert association from the Tekelidağ Mélange, eastern Izmir-Ankara-Erzincan suture zone (northern Turkey). *Cretaceous Research*, 107, 104-280.
- Öztürk, H. (1997). Manganese Deposits in Turkey: Distribution, Types and Tectonic Setting. *Ore Geology Reviews*, 12, 187-203.
- Öztürk, H. & Hein, J. R. (1997). Mineralogy and Stable Isotopes of Black Shale-Hosted Manganese Ores, Southwestern Taurides, Turkey. *Economic Geology*, 92(1), 733-744.
- Öztürk, H., Kasapçı, C., Cansu, Z. & Haniççi, N. (2016). Geochemical characteristics of iron ore deposits in central eastern Turkey: an approach to their genesis. *International Geology Review*, 58(13), 1-18.
- Öztürk, H., Kasapçı, C. & Özbaş, F. (2019). Manganese Deposits of Turkey. In: F. Pirajno, T. Ünlü, C. Dönmez & M.B. Şahin (Eds.) *Mineral Resources of Turkey* (pp. 261-282). Springer Verlag.
- Patacca, E., Scandone, P., & Giunta, G. (1979). Mesozoic paleotectonic evolution of the Ragusa zone (Southeastern Sicily). *Geologica Romana*, 18, 331-369.
- Petersen, S., Kratschell, A., Jamieson, J., Hein, J. R. & Hannington, M. D. (2016). News from the seabed – Geological characteristics and resource potential of deep-sea mineral resources. *Marine Policy*, 70, 175-187.
- Piepgras, D. J. & Jacobsen, B. (1992). The behavior of rare earth elements in seawater: precise determination of variations in the North Pacific water column. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 56, 1851-1862.
- Polgári, M., Hein, J. R., Vigh, T., Szabó-Drubina, M., Fórizs, I., Bíró, L., Müller, A. & Tóth, A.L. (2012). Microbial processes and the origin of the Úrkút manganese deposit, Hungary. *Ore Geology Reviews*, 47, 87-109.
- Robertson, A., Parlak, O., Ustaömer, T., Taşlı, K., İnan, N., Dumitrica, P. & Karaoğlan, F. (2014). Subduction, ophiolite genesis and collision history of Tethys adjacent to the Eurasian continental margin: New evidence from the Eastern Pontides, Turkey. *Geodinamica Acta*, 26, 230-293.
- Rojay, B., Altner, D., Özkan-Altner, S., Önen, A. P., James, S. & Thirlwall, M. F. (2004). Geodynamic significance of the cretaceous pillow basalts from north Anatolian Ophiolitic Mélange (Central Anatolia, Turkey): geochemical and

- paleontological constraints. *Geodinamica Acta* 17, 349-361.
- Roy, S. (1997). Genetic diversity of manganese deposition in the terrestrial geological record. In: K. Nicholson, J.R. Hein, B. Buhn & S. Dasgupta (Eds.) *Manganese Mineralization: Geochemistry and Mineralogy of Terrestrial and Marine Deposits. Geological Society, Special Publication, London 119*, 5-27.
- Sakhno, V. G. (2008). Recent and present-day volcanism in the southern Far East [in Russian]. *Dal'nauka, Vladivostok*.
- Santantonio, M., Scrocca, D., & Lipparini, L. (2013). The Ombrina-Rospo Plateau (Apulian Platform): Evolution of a Carbonate Platform and its Margins during the Jurassic and Cretaceous. *Marine and Petroleum Geology*, 42, 4-29.
- Sarıfakıoğlu, E., Dilek, Y. & Sevin, M. (2017). New synthesis of the Izmir-Ankara-Erzincan suture zone and the Ankara mélange in northern Anatolia based on new geochemical and geochronological constraints. In: R. Sorkhabi (Ed.) *Tectonic Evolution, Collision, and Seismicity of Southwest Asia: In Honor of Manuel Berberian's Forty-Five Years of Research Contributions: Geological Society of America Special Paper*, 525.
- Sugisaki, R. (1984). Relation between chemical composition and sedimentation rate of Pacific Ocean-floor sediments deposited since the middle cretaceous: basic evidence for chemical constraints on depositional environments of ancient sediments. *The Journal of Geology*, 92(3), 235-259
- Sugisaki, R., Yamamoto, K. & Adachi, M. (1982). Triassic bedded cherts in central Japan are not pelagic. *Nature*, 298, 644-647.
- Sugitani, K., Horiuchi, Y., Adachi, M. & Sugisaki, R. (1996). Anomalously low Al_2O_3/TiO_2 ratios for Archean cherts from the Pilbara Block, Western Australia-possible evidence for extensive chemical weathering on the early earth. *Precambrian Research*, 80, 49-76.
- Şaşmaz, A., Türkyılmaz, B., Öztürk, N., Yavuz, F. & Kumral, M. (2014). Geology and geochemistry of Middle Eocene Maden complex ferromanganese deposits from the Elazığ-Malatya region, eastern Turkey. *Ore Geology Reviews*, 56, 352-372.
- Şaşmaz, A., Zagnitko, V.M. & Şaşmaz, B. (2020). Major, trace and rare earth element (REE) geochemistry of the Oligocene stratiform manganese oxide-hydroxide deposits in the Nikopol, Ukraine. *Ore Geology Reviews*, 126, 103772.
- Şaşmaz, A., Şaşmaz, B., Hein, J.R. (2021). Geochemical approach to the genesis of the Oligocene-stratiform manganese-oxide deposit, Chiatura (Georgia). *Ore Geology Reviews*, 128, Article 103910. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103910>.
- Şengör, A. M. C. & Yılmaz, Y. (1981). Tethyan evolution of Turkey: a plate tectonic approach. *Tectonophysics*, 75, 181-241.
- Takematsu, N., Sato, Y. & Okabe, S. (1989). Factors controlling the chemical composition of marine manganese nodules and crusts: a review and synthesis. *Marine Chemistry*, 26(1), 41-56.
- Taylor, S. R. & McLennan, S. M. (1985). *The continental crust: its composition and evolution*. Blackwell, Oxford
- Tekin, U.K. (1999). Biostratigraphy and systematics of late middle to late Triassic radiolarians from the Taurus mountains and Ankara region, Turkey. *Geol Paläont Mitt. Innsbruck, Sonderband 5*: 1-296
- Tekin, U. K., Göncüoğlu, M. C. & Turhan, N. (2002). First evidence of late Carnian radiolarians from the Izmir-Ankara suture complex, Central Sakarya, Turkey: implications for the opening age of the Izmir-Ankara branch of neo-Tethys. *Geobios*, 35(1),127-135.
- Tekin, U. K., Göncüoğlu, M. C., Özkan-Altın, S. & Yalınız, M.K. (2006). Dating of Neotethyan volcanics by planktonic fauna, Bornova flysch zone, NWAnatolia (unpublished).
- Tekin, U. K. & Göncüoğlu, M. C. (2007). Discovery of oldest (late Ladinian to middle Carnian) radiolarian assemblages from the Bornova flysch zone in western Turkey: implications for the evolution of the Neotethyan Izmir-Ankara Ocean. *Ofioliti*, 32(2),131-150.
- Tekin, U. K. & Göncüoğlu, M. C. (2009). Late middle Jurassic (late Bathonianearly Callovian) radiolarian Cherts from the Neotethyan Bornova flysch zone, Spil Mountains, Western Turkey. *Stratigraphy and Geological Correlation*, 17(3), 298-308.

- Toth, J. R. (1980). Deposition of submarine crusts rich in manganese and iron. *Geological Society of America Bulletin*, 91, 44-54.
- U.S. Geological Survey (USGS). Mineral Commodity Summaries. 2019. Available online: <https://doi.org/10.3133/70202434> (accessed on 10 May 2019).
- Usui, A. & Someya, M. (1997). Distribution and composition of marine hydrogenetic and hydrothermal manganese deposits in the northwest Pacific. In: K. Nicholson, J.R. Hein, B. Buhn, S. Dasgupta (Eds.), *Manganese Mineralization: Geochemistry and Mineralogy of Terrestrial and Marine Deposits* (pp. 177-198). Geological Society Special Publication, London.
- Üner, T. (2010). *Petrology of Eldivan and Ahlat (Cankiri) ophiolites* [Unpublished PhD Thesis]. Ankara: Hacettepe University.
- Wegorzewski, A. V. & Kuhn, T. (2014). The influence of suboxic diagenesis on the formation of manganese nodules in the Clarion Clipperton nodule belt of the Pacific Ocean. *Marine Geology*, 357, 123-138.
- Wignall, P. B. & Myers, K. J. (1988). Age and geochemistry of late Precambrian sediments of the Hammamat series from the northeastern desert of Egypt. *Journal of Geological Society, London*, 146, 213-215.
- Wonder, J. D., Spry, P. G. & Windom, K. E. (1988). Geochemistry and origin of manganese-rich rocks related to iron-formation and sulfide deposits, western Georgia. *Economic Geology*, 83, 1070-1081.
- Wright, J., Schrader, H. & Holser, W. T. (1987). Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 51(3), 631-644.
- Xie, J., Sun, W., Du, J., Xu, W. Wu, L., Yang, S. & Zhou, S. (2013). Geochemical studies on Permian manganese deposits in Guichi, eastern China: implications for their origin and formative environments. *Journal of Asian Earth Sciences*, 74, 155-166.
- Yılmaz, Y., Tüysüz, O., Yiğitbaş, E., Genç, Ş. C. & Şengör, A. M. C. (1997). Geology and tectonic evolution of the Pontides. In: A.G. Robinson, (Ed.), *Regional and Petroleum Geology of the Black Sea and Surrounding Region. American Association of Petroleum Geologists*, 68, 183-226.
- Yolsal-Çevikbilen, S., Biryol, C.K., Bech, S., Zandt, G., Taymaz, T., Adıyaman, H. E. & Özacar, A.A. (2012). 3-D crustal structure along the North Anatolian Fault Zone in north-central Anatolia revealed by local earthquake tomography. *Geophysical Journal International*, 188, 819-849.
- Zarasvandi, A., Lentz, D., Rezaei, M. & Pourkaseb, H. (2013). Genesis of the Nasirabad manganese occurrence, Fars province, Iran: geochemical evidences. *Chemie der Erde Geochemistry*, 73, 495-508.
- Zarasvandi, A., Rezaei, M., Sadeghi, M., Pourkaseb, H. & Sepahvand, M. (2016). Rare-earth element distribution and genesis of manganese ores associated with Tethyan ophiolites, Iran: A review. *Mineralogical Magazine*, 80(1), 127-142.
- Zhang, F. F., Yan, B., Guo, Y.L., Zhu, X. K., Zhou, Q. & Yang, D. Z. (2013). Precipitation from of manganese ore deposits in Gucheng, Hubei province, and its paleoenvironment implication. *Acta Geologica Sinica*, 87(2), 245-258 (in Chinese with English abstract).
- Zhu, X. K., Peng, Q. Y., Zhang, R.B., An, Z. Z., Zhang, F. F., Yan, B., Li, J., Gao, Z. F., Qin, Y. & Pan, W. (2013). Geological and geochemical characteristics of the Daotuo superlarge manganese ore deposit at Songtao County in Guizhou province. *Acta Geologica Sinica* 87(9), 1335-1348 (in Chinese with English abstract).