



Şeyhler Yöresi Borat Yatağının Jeokimyasal Özellikleri, Emet, Türkiye
Geochemical Properties of the Şeyhler Borate Deposits (Emet, Turkey)

İsmail Koçak

*Bozok Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü,
Atatürk Yolu 66900 Yozgat*

Geliş/Received : 06.03.2017 • Düzeltilmiş Metin Geliş/Revised Manuscript Received : 20.04.2017 • Kabul/Accepted : 28.04.2017 • Baskı/Printed : 01.08.2017

Araştırma Makalesi/Research Article

Türkiye Jeol. Bül. / Geol. Bull. Turkey

Öz: Batı Anadolu borat yatakları Paleojen’de başlayan ve Kuvaterner başlangıcına kadar devam eden volkanik aktivitelerin yer aldığı dönemlerde Miyosen kıta-içi playa-göl çökelleri içinde depolanmıştır. Cevher oluşumlarının tamamı volkanik aktivite ile ilgilidir. Emet Şeyhler yatağında Ca yerkabuğu ve andezit ortalamasına göre artış göstermiştir. Eser elementlerden As, Se, Cs, Li, Sr ve Sb zenginleşmeleri belirlenmiştir. Konsantrasyonlarına göre Se ve Li elementlerinin B’un yanında yan ürün olarak ekonomiye kazandırılabilceği sonucuna varılabilir. Yatakta elementler iki grup halinde kümelenmiştir. Si, Mg, Al, Fe ve K gibi elementlerden oluşan büyük grup ve B, Ca ve Na’dan oluşan ikinci grup şeklindedir. NTE dağılım diyagramlarında görülen Ce ve Eu anomalileri, yatakların yüksek oksijenli ve hidrotermal katkı ortamda oluştuğunu ortaya koymuştur.

Anahtar Kelimeler: Bor, element korelasyonu, jeokimya, mineraloji, NTE

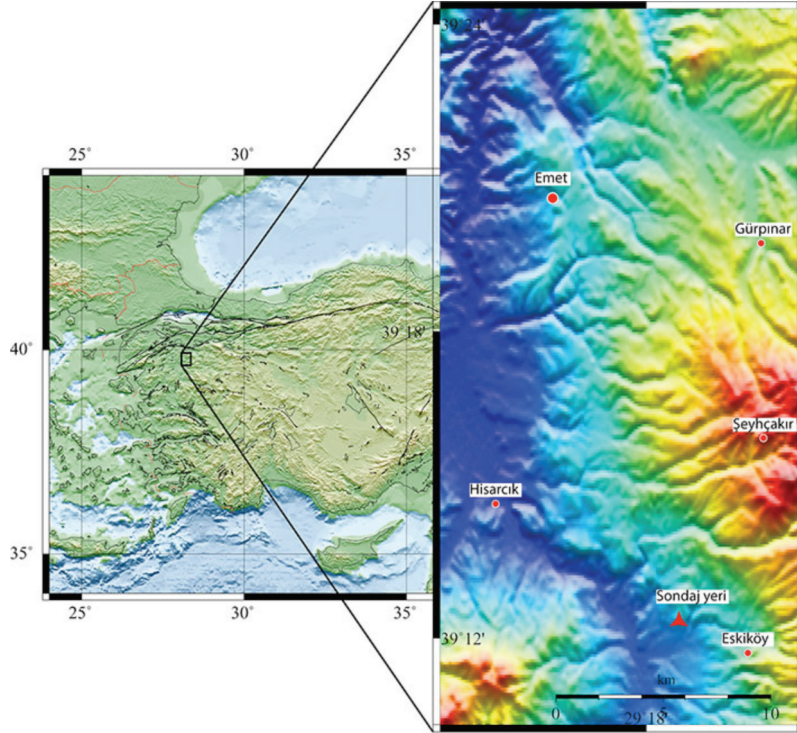
Abstract: Borate deposits of western Anatolia were formed in the intra-continental playa lake sediments during Miocene when the volcanic activity occurred from Paleogene to Quaternary. All mineralizations are associated with these volcanic activities. The main element Ca in Emet Şeyhler deposits shows enrichment compared to the averages of Earth crust and andesite. The trace elements of Se, Sr, As, Sb, Mo and Li in borate deposits enrichments are determined. It can be concluded that based on the concentration of Se and Li elements could be recovered as by product, besides B. Elements in deposits are clustered in two groups. A large group consists of elements such as Si, Mg, Al, Fe, K and a second group composes of B, Ca and Na. According to Ce and Eu anomalies observed in the REE distribution diagrams show these deposits should have formed under highly oxidative conditions with significant hydrothermal contribution.

Key Words: Borate, element correlation, geochemistry, mineralogy, REE

GİRİŞ

Dünya borat rezervinin yaklaşık %72'si Türkiye'nin batısında bulunmaktadır. Son yıllarda bilinen yatakların dışında Hisarcık ilçesinin yaklaşık 8 km güneybatısında Emet bölgesinde Şeyhler köyü civarında yeni bir yatak da tespit edilmiştir (Şekil 1).

aldığı dönemlerde Miyosen gösel ortamlarda depolandığını ortaya koymuştur. Bilinen borat yatakları ile ilgili ana ve eser element ve NTE içerikleri ile ilgili bazı çalışmalar da yapılmıştır (İlhan, 2006; Koç vd. 2008a, 2008b, 2017; Koçak ve Koç, 2009, 2011, 2012a, 2012b, 2016). Ancak Emet Şeyhler boratlarının ana ve eser



Şekil 1. Emet Şeyhler borat yatağının yer bulduru haritası
Figure 1. Location map of Emet Şeyhler borate deposits

Emet bölgesinde bilinen yataklar, genel jeolojik ve mineralojik olarak birçok araştırmanın konusu olmuştur (Gawlik, 1956; Özpeker, 1969; İnan, 1975; Yalçın vd. 1985; Floyd vd. 1997; Helvacı ve Orti, 1998; Helvacı, 2004; Özkul, 2008; Hatipoğlu, 2010; Erdem, 2010; Garcia vd. 2010a, 2010b; Garcia vd. 2011; Helvacı, 2015a; Helvacı, 2015b; Cooper vd. 2015; Özkul vd. 2017). Bu çalışmalar Emet bölgesi borat yataklarının, Paleojen'de başlayan ve Kuvaterner başlangıcına kadar devam eden volkanik aktivitelerin yer

element içerikleri ve değerlendirmeleri daha önce yeterince detaylı olarak çalışılmamıştır. Oysa ana ve eser element jeokimyası, bir maden yatağının tanımlanmasında çok önemli veriler sunabilmektedir. Bir maden yatağını tanımlarken onun içerdiği ve zaman zaman ihmal edilen eser elementlerin varlığı ve bolluğunun göz önüne alınması bilimsel bir gerekliliktir. Günümüzde birçok eser element bir maden yatağını oluşturan ana element ve/veya elementlerden daha önemli hale gelebilmektedir. Ayrıca bir maden yatağında

bulunan ancak ekonomik ve teknolojik şartlar gereği bugün elde edilmesi imkânsız gibi görünen elementlerin gelişen imkânlarla elde edilip, zenginleştirilebileceği göz ardı edilmemelidir. Bu sebeple önemli görülmüş ve bu çalışmada ana ve eser element incelemeleri üzerinde yoğunlaşmıştır.

Bu kapsamda esas olarak borat oluşum sürecinde etkin olan beslenme ve çökeltme ortamı koşulları, çalışma alanındaki boratların ana ve eser element içeriklerinin jeokimyasal verilerin değerlendirilmesi ile yapılmıştır. Bunun için öncelikle boratların içerdiği ana, eser element ve NTE bollukları ve zenginleşmeleri araştırılmıştır. Ana ve eser elementler arasındaki korelasyonlardan yararlanarak elementlerin kökensele ilişkileri; NTE bollukları ve anomalileri kullanılarak ortamın çökeltme koşulları belirlenmeye çalışılmıştır.

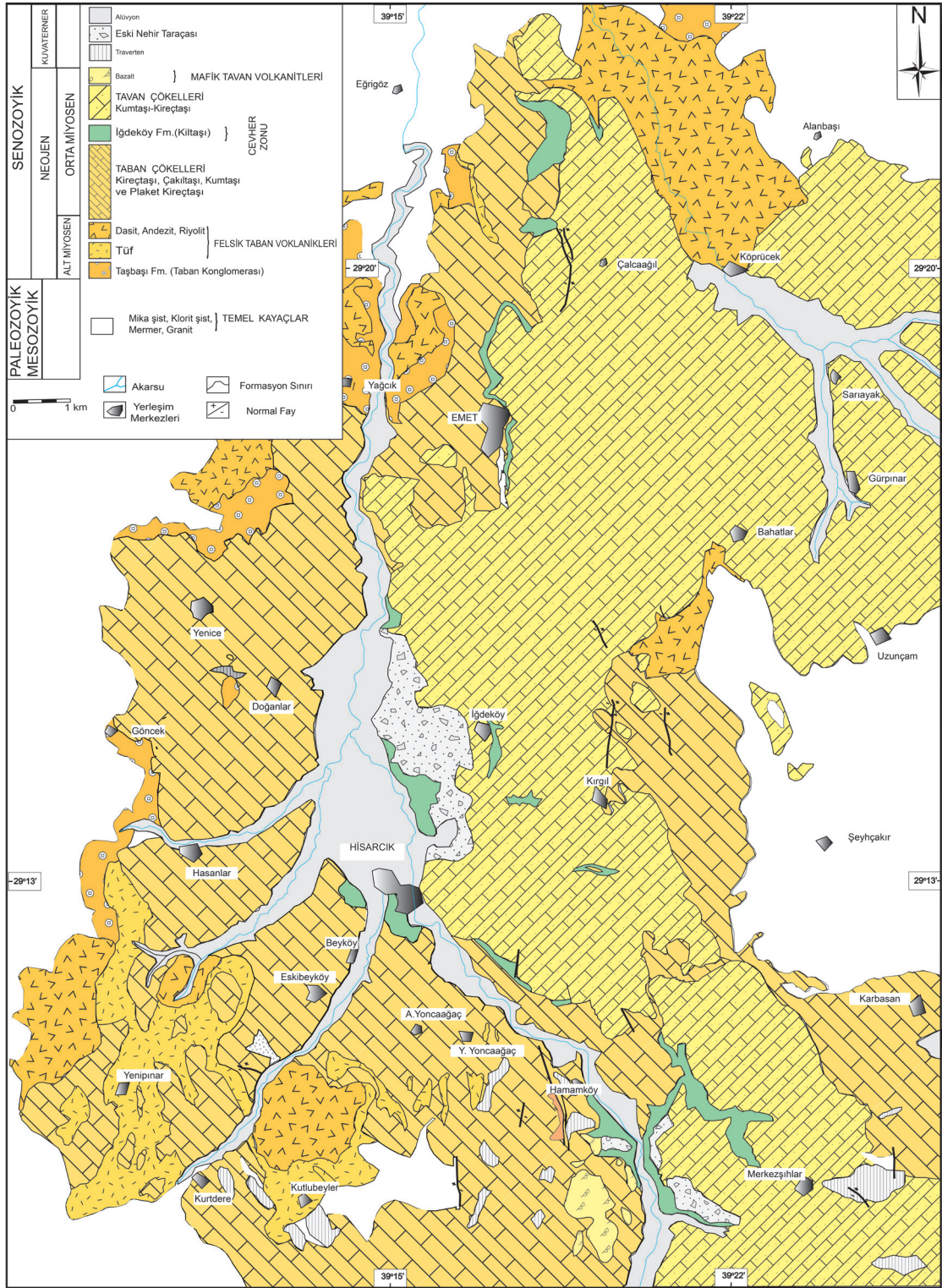
MATERYAL VE YÖNTEM

Araştırmanın materyalini Şeyhler yatağını temsil eden Etibank Emet Bor İşletme Müdürlüğü tarafından yapılmış olan BME 2007/7 nolu sondajdan alınan borat örnekleri oluşturmaktadır. 188 ile 250 m derinlikler arasında derlenen 18 adet İS kodlu örnekte jeokimyasal analiz yapılmıştır. Jeokimyasal analiz öncesinde örneklerden killeri uzaklaştırmak amacıyla her biri basınçlı hava ile temizlenmiş ve daha sonra yıkanmıştır. Analizler Automaticity in Cognition Motivation & Evaluation (ACME) Laboratuvarlarında yapılmıştır. Çalışmanın konusu olan nadir toprak elementleri Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) yöntemiyle, ana ve eser elementler ise Inductively Coupled Plasma- Emission Spectroscopy (ICP-ES) ile analiz edilmiştir. B₂O₃ analizi Bozok Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (BİLTEM) Thermo Scientific ARL Perorm'x Dalga Boyu Dağılımlı X-ışını Floresans (WD-XRF) Spektrometresi ile yapılmıştır. Mineralojik incelemelerde mikroskop

yanında X-ışını difraktometresi (XRD) ve Konfakol Raman yönteminden de yararlanılmıştır. XRD yönteminde killer oluklu camlar üzerine sıvamayla yönlendirilmiş kil paketleri şeklinde hazırlanarak normal, etilen glikollü ve fırınlama koşullarında ayrı ayrı analiz edilmiştir. XRD incelemeleri Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı (TPAO) Laboratuvarlarında Rigaku D marka Max 2200 Ultima/Pc cihazında ve Cu-tüpü, 40 Kv, 20mA, 1,54059Å⁰ (CuKα1) dalga boyu ve 2°/dk tarama hızı aletsel koşullarda yapılmıştır. Son olarak, örneklerde uygulanan Raman yöntemi ise A.Ü Yer Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi (YEBİM)'nde Olympus BX41 model Konfakol Raman Spektrometre cihazında gerçekleştirilmiştir.

JEOLJİK KONUM

Çalışmada borat yatağı ve çevresinin jeolojisi Özkul (2008)'den yararlanılarak özetlenmiştir. Emet baseni ve yakın çevresinde, Miyosen öncesi temel kayaların (Helvacı, 1977; Yalçın, 1984) üzerindeki birimler sırasıyla Sarıcasu formasyonu (şişt), Arıkaya formasyonu (kristalize kireçtaşları), Budağan kireçtaşı ve Eğrigöz granitoyitlerinden oluşmaktadır (Akdeniz ve Konak, 1979). Bu birimlerin üzerinde alttan üste doğru Neojen yaşlı Taşbaşı formasyonu (Çakıldaşı-kumtaşı) (Akdeniz ve Konak, 1979), Köprücek felsik taban volkanitleri (Özkul, 2008), Taban Çökelleri [Karbasan formasyonu (kçt) (Dündar vd., 1986), Yeniceköy plaket kireçtaşları (Özkul, 2008), Beyköy formasyonu (çakıldaşı, kumtaşı) (Yalçın, 1984), Ergünler taban kireçtaşları (Özkul, 2008), İğdeköy formasyonu (Özkul, 2008)], Tavan Çökelleri [Emet örtü kireçtaşları (Özkul, 2008), Merkezşihlar formasyonu (kumtaşı) (Yalçın, 1984)] ve Dereköy mafik tavan volkanitleri (Yalçın, 1984; Özkul, 2008) gelmektedir. Neojen birimleri üzerinde ise Kuvaterner yaşlı traverten, eski nehir taraçaları ve alüvyonlar yer almaktadır (Şekil 2).



Şekil 2. Emet borat yatağı ve çevresinin jeolojik haritası (Özkul 2008'den sadeleştirilmiştir)

Figure 2. Geology map of Emet borate deposit and its surroundings (simplified from Özkul 2008).

Bor seviyelerini içeren İğdeköy formasyonunda yeşil renkli yarı pekişmiş kıltaşı ve silttaşı egemen olup, içerisinde az oranda tuf ve ince kireçtaşı-marn ara tabakaları da içermektedir. İğdeköy formasyonu, İğdeköy ve Hamamköy'ün D'su, Hisarcık'ın KD'su, Merkez şeyhler ve civarı ile Killik mevkiinde dar bir alanda yüzeylenmektedir. Formasyonun kalınlığı önceki araştırmacılara göre 30-450 m arasında değişmektedir (Özpeker, 1969; Helvacı, 1977; Akdeniz ve Konak, 1979; Yalçın, 1984; Yalçın vd. 1985; Dündar vd. 1986; Özkul, 2008).

İğdeköy formasyonu; Ergünler taban kireçtaşlarının üzerine kıltaşı, marn ve ince tabakalı kireçtaşı seviyeleri ile uyumlu olarak gelir ve üste doğru bor mercceklerini de içeren yeşilimsi tuf ara katkılı killi seviyelere geçer. Tabandan tavana doğru koyu yeşil ve koyu gri renklere doğru değişim gösteren, yağimsı ve cilalı pırlıtlı bir görünüm sunan killerin montmorillonit ve illit türünde olduğu belirtilmiştir (Helvacı ve Firman, 1977; Yalçın ve Gündoğdu, 1985; Dündar vd. 1986; Yalçın ve Gündoğdu, 1987). Killer genellikle kolemanit yumrularının etrafını bir film şeklinde sarmaktadır. Kolemanit yumrularının çapı 5–60 cm boyutlarına ulaşabilmekte ve ışınsal bir görünüm sunmaktadır. Arsenikçe zengin olduğu bilinen kıltaşı, birkaç düzeyde 5–10 cm çapında realgar ve orpiment mineralleri bulundurur. İstifin üst kısımlarda ise hakim olarak marnlı seviyeler mevcuttur. Marnlar tabandan tavana yeşilden kirli

beyaz ve griye doğru renk farklılığı gösterirken ayrıca toprağımsı yapıda, turbalı ve kolemanit yumruludur. Hem kil, hem de marn seviyeleri organik maddece zengindir (Özkul, 2008).

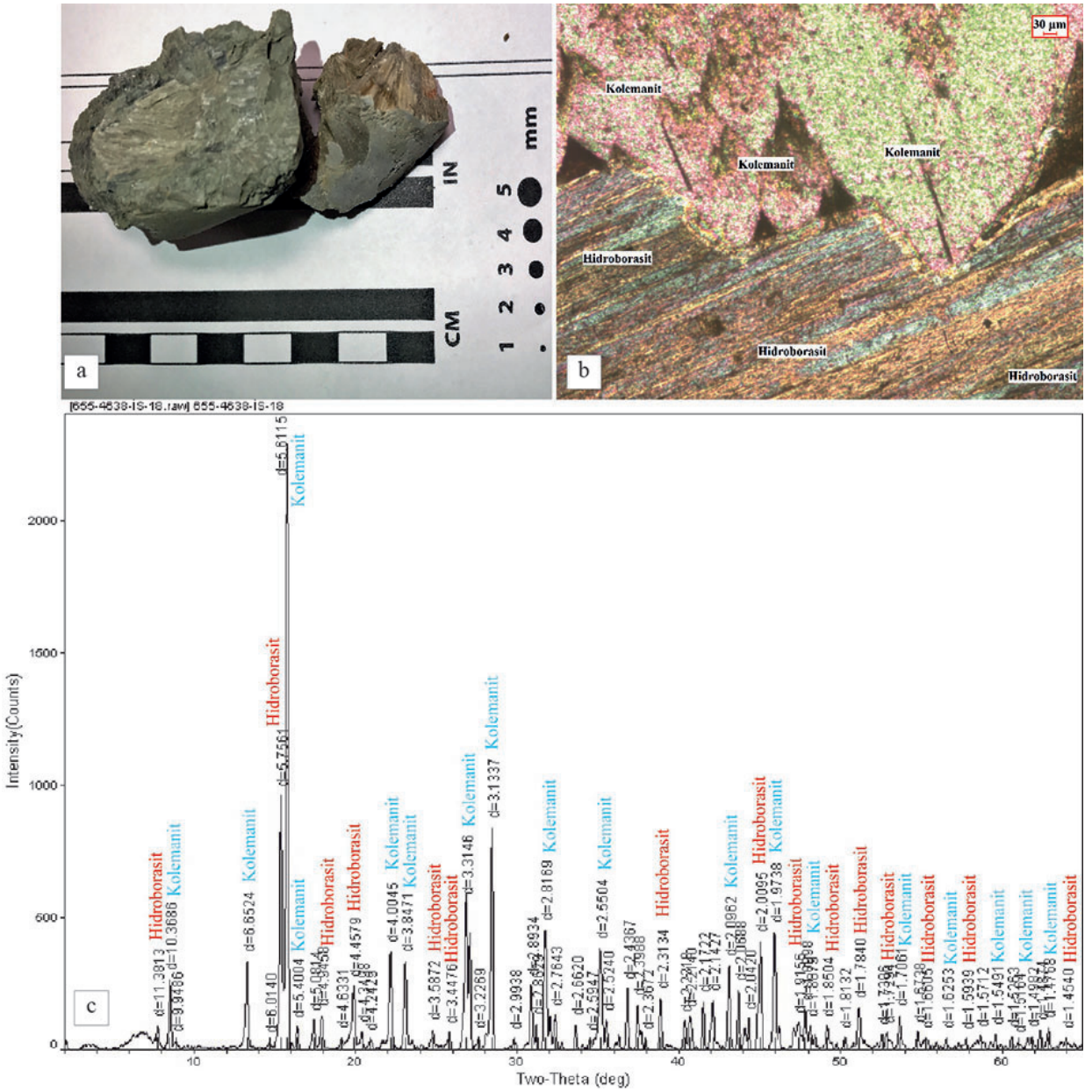
ANALİTİK VERİLER VE TARTIŞMA

Borat Cevherleşmesinin Mineralojisi

Emet Şeyhler borat yatağının mineralojisi polarizan mikroskop, Konfakol Raman spektroskopisi ve X-ışını difraktometresi (XRD) yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Karot örneklerinde kolemanit mavimsi tonda, hidroborasit ise koyu sarımsı ve kahve renklerde gözükmemektedir (Şekil 3a). Üleksit ise sarımsı beyaz renkli olup ışınsal yapısı belirgindir (Şekil 4a).

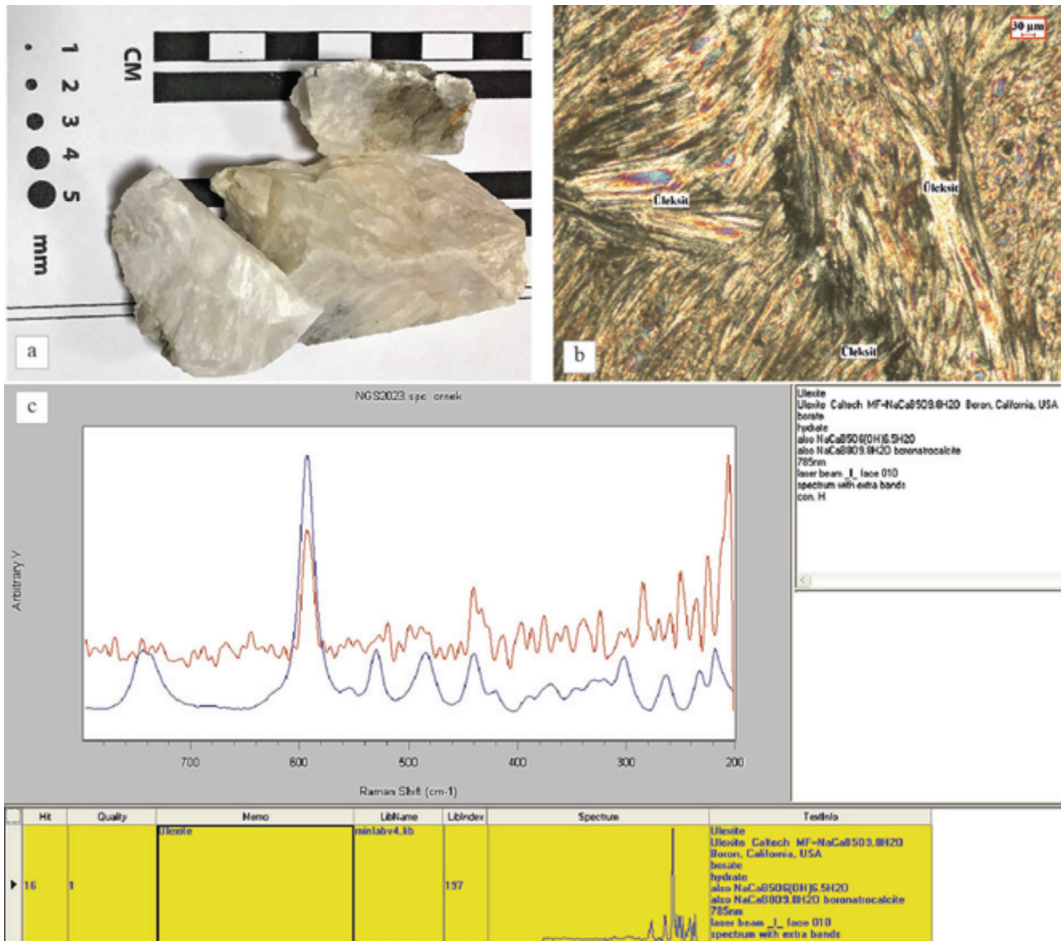
Mikroskop incelemeleri

Kolemanitin mikroskop görüntüsü tek nikelde sarımsı beyaz renkte, çapraz nikelde ise ikinci dizi ortası girişim rengi göstermektedir (Şekil 3b). Hidroborasit de kolemanit gibi sarımsı beyaz renkte, çapraz nikelde ise ikinci dizi ortası girişim rengi göstermektedir (Şekil 3b). Üleksit ise ışınsal büyümüş olup, kristaller birbirinden bağımsızdır. Tek nikelde kirli beyaz-gri, çapraz nikelde ise yeşil, turuncu, gri mavi ve pembe renklerde canlı girişim renkleri göstermektedir. (Şekil 4b).



Şekil 3. (a) Işımsal hidroborasit ve kristal kolemanit, (b) Kolemanit ve hidroborasit çapraz nikol altında, (c) Kolemanit ve hidroborasite ait X-ray kırınım grafiği

Figure 3. (a) Radial hydroboracite and crystal colemanite, (b) Cross nicol view of hydroboracite and colemanite, (c) X-ray diffraction graph of hydroboracite and colemanite.



Şekil 4. (a) İnşsal üleksit, (b) Üleksitin çapraz nikol altındaki görüntüsü, (c) Üleksite ait Raman Spektrumu
Figure 4. (a) Radial ulexite, (b) Cross nicol view of ulexite, (c) Raman spectrum of ulexite peak.

Konfakol Raman Spektroskopisi incelemeleri

Raman yöntemi, incelenen örnek üzerinde nokta analizi yaparak, örneğin mineralojik bileşiminin saptanmasını sağlamaktadır. Bu özelliği ile ince kesitte tespit edilen mineral parajenezi Raman spektrumları ile de desteklenmiştir. Şekil 4c Konfakol Raman Spektroskopisinde mavi renk referans örneğe kırmızı renk ise analiz edilen üleksit örneğine ait pik değerlerini göstermektedir. Raman yöntemi ile kolemanit, hidroborasit ve üleksit varlığı ortaya konmuştur.

X-ışını difraktometresi (XRD) incelemeleri

XRD yöntemi ise Raman ve mikroskop incelemelerinde tespit edilemeyen minerallerin tam olarak saptanması ve kil türlerinin belirlenmesinde kullanılmıştır. Emet Şeyhler boratlarına ait XRD incelemeleri örneklerde bor minerali olarak kolemanit (Şekil 3c), üleksit ve hidroborasitin (Şekil 3c) varlığını ortaya koymuştur. Bunların yanında XRD ile dolomit, kalsit, kristobalit, skolezit ile montmorillonit ve illite de rastlanmıştır.

Sonuç olarak çalışmada Kolemanit ($\text{Ca B O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), üleksit ($\text{NaCa}[\text{B O}_3(\text{OH})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ve hidroborasit ($\text{CaMgB}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) mineralleri tespit edilmiştir. Bor mineralleri dışında dolomit, kalsit, kristobalit, skolezit, kil minerali olarak smektit grubu (montmorillonit) ve illite rastlanmıştır.

Önceki çalışmalarda Emet havzasındaki (Espey, Hisarcık ve İğdeköy-Doğanlar) borat yataklarında yapılan incelemelerde; yerel oluşumlar şeklinde üleksit, tünellit, terrujit, kahnit, meyerhofferit, probertit ve viçit-A gibi borat mineralleri de belirlenmiştir (Helvacı ve Firman, 1977; Yalçın, 1984; Yalçın vd. 1985; Yalçın ve Gündoğdu, 1985; Yalçın ve Gündoğdu, 1987; Helvacı ve Orti, 1998; Helvacı, 1984; Çolak vd. 2000; Özkul, 2008). Kalsit, jips, nabit kükürt, realgar, orpiment, feldispat, kuvars, globerit, mika, opal-CT, anhidrit ve halit diğer minör-eser minerallerdir (Helvacı, 2003; Hatipoğlu, 2010).

Emet Şeyhler Yatağının Jeokimyasal Özellikleri

Emet Şeyhler yatağından alınan 18 adet borat (karot) örneğinde yapılan jeokimyasal analiz sonucunda element bollukları belirlenmiş ve korelasyonları hesaplanmıştır. Buna göre aşağıdaki bölümlerde açıklanan jeokimyasal değerlendirmelerde bulunulmuştur.

Emet Şeyhler borat yatağının ana element bollukları

Ana element sonuçları, ortalama değerleri ile yer kabuğunda (YKO), andezitlerde (AO) ve tatlı sularda (TSO) bulunan ortalama değerleri Çizelge 1'de verilmektedir. İS örneklerinde ana elementlerden Ca; YKO'ya göre 3.67 kat, B; 45792 kat, AO'ya göre ise Ca; 3.24 kat, B; 30528 kat artmıştır. Diğer tüm ana elementler ise hem YKO'ya hem de AO'ya göre azalma göstermektedir. Sırasıyla YKO'ya ve AO'ya göre verilen Si (20.63-22.80), Na (3.02-3.78), Al (20.87-17.71), Fe (16.35-17.71), Mg (1.37-1.30), K (9.47-10.37), Ti (24.41-39.06), P (9.69-14.10)'un değerlerinin azalma katsayıları görülmektedir.

Çizelge 1. Emet Şeyhler örneklerine ait ana element içerikleri (1) Krauskopf (1989), (2) Schroll (1975), (3) Abollino vd. (2004). * değer yok.

Table 1. Major element contents of Emet Şeyhler borate samples (1) Krauskopf (1989), (2) Schroll (1975), (3) Abollino et al. (2004). * no value.

Örnek No	B ₂ O ₃ (%)	Si (%)	Al (%)	Fe (%)	Mg (%)	Ca (%)	Na (%)	K (%)	Ti (%)	P (%)	TOT/C (%)	TOT/S (%)	Sum (%)
IS-2	45.55	0.64	0.22	0.12	0.19	17.27	0.02	0.09	0.01	0.004	0.05	0.05	64.20
IS-3	49.19	0.93	0.16	0.21	1.81	12.94	2.10	0.06	0.01	<0.004	0.30	0.54	68.24
IS-5	54.84	0.15	0.03	0.07	3.10	10.03	2.83	0.02	<0.006	<0.004	0.10	0.05	71.22
IS-7	41.47	0.28	0.05	0.04	0.77	17.72	0.62	0.01	<0.006	<0.004	0.54	0.02	61.53
IS-8	51.76	0.37	0.13	0.19	3.80	10.22	0.73	0.06	<0.006	<0.004	0.09	0.11	67.47
IS-9	44.87	0.21	0.08	0.11	0.07	19.80	<0.007	0.04	<0.006	<0.004	0.04	0.05	65.28
IS-10	53.46	0.14	0.05	0.04	0.07	10.23	5.62	0.02	<0.006	<0.004	<0.02	<0.02	69.64
IS-11	44.41	1.28	0.45	0.64	0.30	16.95	0.07	0.22	0.02	0.009	0.06	0.28	64.68
IS-12	44.9	0.50	0.15	0.23	0.84	18.32	0.04	0.06	0.01	<0.004	0.44	0.13	65.61
IS-13	51.15	0.73	0.24	0.85	4.28	12.67	0.04	0.12	0.01	0.013	0.14	0.47	70.71
IS-14	54.08	0.41	0.14	0.24	5.09	11.09	0.02	0.06	<0.006	<0.004	0.12	0.09	71.34
IS-15	45.45	1.59	0.43	0.26	0.78	17.25	0.05	0.27	0.02	0.004	0.10	0.05	66.25
IS-16	36.95	2.16	0.62	0.26	0.90	17.98	0.08	0.33	0.02	0.017	0.58	0.11	60.02
IS-17	43.67	3.62	0.93	0.49	4.21	11.09	0.12	0.57	0.04	0.009	0.32	0.71	65.78
IS-18	36.77	5.57	1.41	0.69	2.88	14.25	0.20	0.77	0.05	0.022	0.49	0.70	63.80
IS-19	43.91	1.39	0.52	0.60	0.23	18.89	0.04	0.29	0.02	0.009	0.05	0.27	66.21
IS-20	33.91	4.33	1.32	0.89	0.87	15.44	0.10	0.95	0.05	0.022	0.18	0.55	58.63
IS-21	47.92	0.32	0.05	0.03	0.10	18.88	<0.007	0.05	0.01	0.004	0.06	0.15	67.56
Ortalama	45.79	1.37	0.39	0.33	1.68	15.06	0.79	0.22	0.02	0.011	0.22	0.25	66.14
Değişim Aralığı	33.91-54.84	0.15-5.57	0.03-1.41	0.04-0.89	0.03-5.09	10.03-19.80	<0.007-5.62	0.01-0.95	<0.006-0.05	<0.004-0.022	<0.02-0.54	<0.02-0.71	47.69-63.58
Yerkabuğu Ort. (1)	0.0010	28.20	8.10	5.40	2.30	4.10	2.40	2.10	0.5	0.11	*	*	*
Andezit Ort. (2)	0.0015	26.00	8.85	5.85	2.18	4.65	3.00	2.30	0.8	0.16	*	*	*
Tatlısu Ort. (3)	0.01	5.33	<30.10 ⁻³	<30.10 ⁻³	0.8-15.07;3.64	1.8-49.29;13.22	1.15-36.78;5.28	0.51-3.9;12.9	<1.10 ⁻³	*	*	*	*

Emet Şeyhler Borat Yatağının Eser Element Bollukları

Emet Şeyhler ocağına ait eser element ortalama değerleri ile yer kabuğunda (YKO), andezitlerde (AO) ve tatlı sularda (TSO) bulunan ortalama değerleri Çizelge 2’de verilmektedir. Emet Şeyhler yatağındaki örneklerin tamamının eser element içerikleri TSO’ya göre belirgin bir artış göstermektedir (Çizelge 2). Emet Şeyhler yatağında YKO’ya ve AO’ya göre kıyaslama yapıldığında eser elementlerden, As, Se, Sr, Cs, Sb ve Li’nin diğer elementlere göre daha fazla artış gösterdiği görülmektedir. Sırası ile YKO’ya, ve AO’ya göre artış katsayıları As 1367–1295, Se 329–329, Cs 24.30–31.70, Sr 16.64–7.80, Sb 8.27–8.27, Li 2.86–2.86, kat şeklindedir. Ayrıca S ise 9.74-14.62 kat artmıştır.

Bigadiç yatağında; Se, Sr, As, Sb, Mo ve Li (Koçak ve Koç, 2012), Kestelek yatağında; Se, Sr, As, Sb, Cs, Li ve Mo (Koç vd., 2017), Kırka yatağında Se, Cs, Sr, Li ve As (Koçak ve Koç 2016), Emet (Espey-Hisarçık) borat yatağında; As, Se, Cs, Li, Sr, Sb ve Pb (Koçak, 2014) zenginleşmeleri belirlenmiştir. Bu veriler Kırka, Bigadiç, Emet (Espey-Hisarçık), Kestelek ve Emet Şeyhler yataklarında Se, Sr, Li ve As zenginleşmelerinin benzer bir özellik sunduğunu göstermektedir.

Çizelge 2. Emet Şeyhler örneklerine ait eser element içerikleri (1) Krauskopf (1989), (2) Schroll (1975), (3) Abollino vd. (2004), (4) Şahinci (1991). * değer yok.

Table 2. Trace element contents of Emet Şeyhler borate samples (1) Krauskopf (1989), (2) Schroll (1975), (3) Abollino et al. (2004), (4) Şahinci (1991). * no value.

Örnek No	Se	Li	As	Cs	Sr	Sb	Ba	Co	Nb	Rb	Th	U	Zr	Y	Mo	Cu	Pb	Ni	Ag	Te(ppm)	S(%)	
IS-2	30.1	14.1	61.4	34.8	6213.2	0.18	11	0.8	0.3	16.7	0.4	0.1	3.1	2.0	<0.01	1.9	2.1	2.4	3	0.12	<0.02	
IS-3	14.4	54.4	<10000	29.2	3990.4	4.91	125	3.6	0.1	9.2	0.5	0.4	3.3	0.3	4.15	1.7	1.6	5.3	9	0.10	0.51	
IS-5	8.6	11.8	744.5	7.8	3227.1	0.41	13	<0.2	<0.1	3.3	<0.2	<0.1	0.6	0.4	0.06	0.5	0.3	1.1	2	0.05	<0.02	
IS-7	23.6	16.9	709.4	31.9	7830.5	0.44	16	<0.2	<0.1	4.6	<0.2	0.7	1.4	0.4	0.03	0.5	0.8	3.2	<2	0.12	<0.02	
IS-8	10.9	11.8	1918.1	24.7	33104.4	1.73	65	0.3	<0.1	10.4	<0.2	0.4	1.8	1.6	0.11	1.2	1.4	3.9	5	0.52	0.12	
IS-9	28.8	7.3	74.3	211.0	4137.8	0.24	6	0.6	<0.1	7.1	<0.2	0.1	1.2	1.1	0.09	0.3	0.7	5.2	<2	0.10	0.02	
IS-10	7.6	5.3	406.7	9.9	1472.6	0.19	21	<0.2	<0.1	3.7	<0.2	<0.1	1.1	1.5	0.02	0.3	0.2	2.3	<2	0.03	<0.02	
IS-11	19.9	35.1	137.4	86.1	6085.3	4.31	27	5.0	0.6	33.6	1.1	0.5	6.0	4.1	0.12	6.9	2.4	32.5	103	0.12	0.25	
IS-12	18.6	22.5	2467.7	24.9	4439.7	1.56	93	0.8	0.3	8.8	0.5	0.3	2.4	2.3	0.05	2.5	2.4	9.1	11	0.27	0.09	
IS-13	10.8	33.0	848.4	50.4	3848.7	6.37	147	2.2	0.3	20.7	0.4	<0.1	3.3	1.9	0.07	2.7	2.6	24.4	7	0.07	0.48	
IS-14	10.8	17.0	1957.8	23.4	939.4	0.64	29	0.6	<0.1	10.1	0.3	<0.1	1.8	1.5	0.05	1.0	1.5	5.8	22	0.09	0.06	
IS-15	19.9	75.2	241.8	66.0	4566.6	0.54	35	2.3	0.6	32.4	1.1	0.9	5.6	4.2	<0.01	2.2	3.0	17.2	48	0.14	<0.02	
IS-16	20.1	109.6	2675.0	60.1	4572.0	1.01	213	2.2	1.1	43.0	1.1	1.1	8.3	2.7	0.07	2.0	3.5	10.8	31	0.11	0.09	
IS-17	11.5	185.8	<10000	147.1	2907.3	1.73	171	3.4	1.5	60.4	2.0	0.7	11.7	5.3	3.40	3.6	4.3	37.0	21	0.13	0.69	
IS-18	9.7	269.1	<10000	222.7	4216.2	1.37	181	4.4	2.4	92.3	3.1	1.9	18.5	5.1	3.41	5.0	4.6	54.3	42	0.07	0.61	
IS-19	20.9	23.0	173.9	98.9	5524.3	2.06	19	4.4	0.5	47.1	0.9	0.2	5.2	5.1	0.41	1.1	1.5	121.8	3	0.17	0.24	
IS-20	9.8	120.2	1642.1	182.0	10970.0	1.91	264	3.1	2.6	115.0	3.3	1.8	20.8	3.7	0.28	7.3	5.2	21.7	16	0.28	0.53	
IS-21	20.4	16.0	256.6	1.3	4284.8	0.17	87	1.4	<0.1	3.5	0.5	0.7	1.9	3.1	<0.01	0.2	0.6	0.4	3	0.16	0.11	
Ortalama	16.5	57.1	954.3	72.9	6240.6	1.7	84.6	2.3	0.9	29.0	1.2	0.7	5.4	2.6	0.8	2.3	2.2	19.9	21.7	0.1	0.3	
Değişim Aralığı	7.6-30.1	5.3-269.1	61.4-<10000	1.3-222.7	939.4-33104.4	0.17-6.37	6-264	<0.2-5.0	<0.1-2.6	3.3-115.1	<0.2-3.3	<0.1-1.9	0.6-20.8	0.3-5.3	<0.01-4.15	0.5-7.3	0.2-5.2	1.1-121.8	3-121	0.05-0.52	<0.02-0.69	
Yerkabuğu Ort. (1)	0.05	20	1.8	3	375	0.2	500	22	20	90	8.5	2.7	165	35	1.5	50	12.5	75	70	*	0.03	
Andezit Ort. (2)	0.05	20	1.9	2.3	800	0.2	714	10	20	72	7	1.8	260	25	0.9	35	15	55	70	*	0.02	
Tatlısu Ort. (3)	0.1-10 ⁻³	1.10 ⁻³	2.10 ⁻³	1.8.10 ⁻³ (4)	50.10 ⁻³	0.1.10 ⁻³	10.10 ⁻³	0.05.10 ⁻³	*	*	*	0.05.10 ⁻³	*	*	1.10 ⁻³	1.8.10 ⁻³	0.2.10 ⁻³	0.3.10 ⁻³	0.3.10 ⁻³	0.3.10 ⁻⁶	*	*

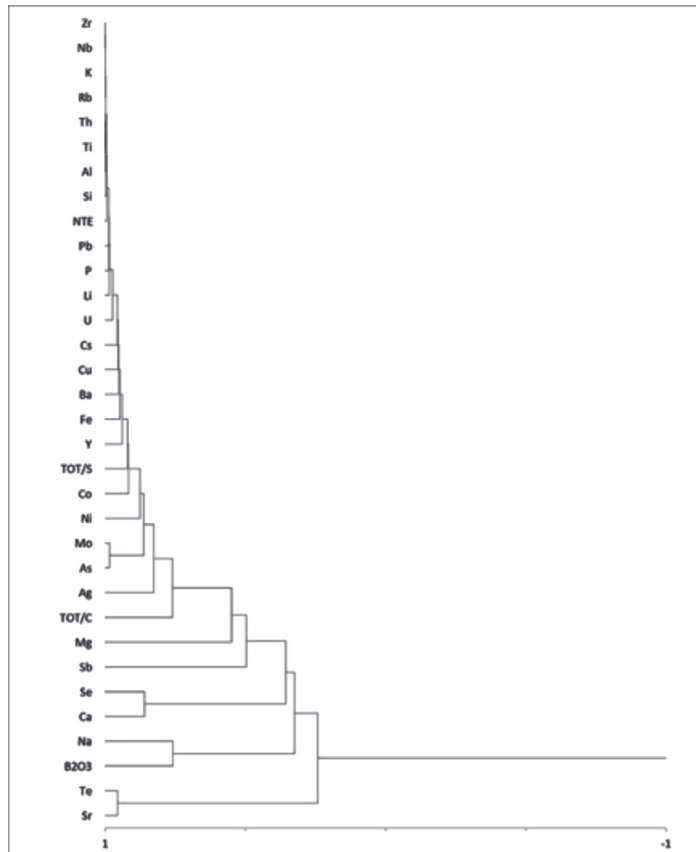
Nitekim Özkul vd. (2017)’nin Emet’te yaptığı çalışmada toprak anomalileri veren Na, Sr, As Sb, Cs, As K, Li, ve Be elementlerinin borat yataklarının bulunmasında iz bulucu element olarak kullanılabilceğini belirtmiştir.

Bilindiği gibi pek çok maden yatağında ana cevhere ek olarak yan ürün halinde bazı elementler kazanılabilmektedir. Örneğin Cu yataklarında Se yan ürün olarak kazanılmaktadır. Çoğu bakır cevheri flotasyon konsantreleri 100-400 ppm Se içermekte ve dolayısıyla Se eldesi için en önemli kaynaklarından biridir (Habashi, 1997). Li için de benzer açıklamalar yapılabilir. Li üretimi birçok tuz yatağı, göl ve denizden sağlanmaktadır. Örneğin Li konsantrasyonları Salar de Uyuni (Bolivya)’da 240 ppm, Great Salt Lake (Utah) 40 ppm ve Ölü Deniz (İsrail-Ürdün) 20 ppm’dir (Habashi, 1997). Ayrıca deniz sularındaki 0.17 ppm’lik Li’un dahi elde edilmesi üzerine çalışılmaktadır (Habashi, 1997). Bor yataklarını değerlendirirken öncelikle Se (4-41 ppm) ve Li (34-324 ppm)’unda kazandırılabilceği düşünülmelidir. Bunun için Ar-Ge çalışmalarına ihtiyaç duyulmaktadır. Zenginleşen diğer elementler de bu kapsamda ele alınabilir. Bu çalışmada da zenginleştiği belirlenen As, Se, Sr, Cs, Sb ve Li gibi elementlerin yan ürün olarak kazanılması önerilmektedir. Böylece dünyada en çok Türkiye’de bulunan bor rezervlerinin daha ekonomik değerlendirmesi yapılmış olacaktır.

Emet Şeyhler Yatağının Ana ve Eser Element Korelasyonları

Şeyhler boratlarına ait kümeleme analizi esas olarak 2 ana grup element varlığını göstermektedir. Birinci grup; Zr, Nb, K, Rb, Th, Ti, Al, Si, NTE, Pb, P, Li, U, Cs, Cu, Ba, Fe, Y, TOT/S, Co, Ni, Mo, As, Ag, TOT/C, Mg ve Sb, ikinci grup ise Te, Sr, Se, Ca, Na ve B₂O₃ elementlerinden oluşmaktadır (Şekil 5). İkinci grupta yer alan elementlerin ikili benzerlikleri yüksek iken (Te-Sr gibi) birbirleri ile arasındaki benzerlik oldukça düşüktür (Te-Sr ile Ca-Se gibi).

Si, Al, Fe, K ve Ti gibi elementler hem kendi aralarında hem de birlikte grup oluşturdukları eser elementler ile birlikte kuvvetli-çok kuvvetli pozitif korelasyon katsayıları vermişlerdir. Te, Sr, Se, Ca, Na ve B₂O₃ elementleri ise gruplaştığı elementlerle düşük pozitif korelasyon göstermektedir. Ancak Na-B₂O₃ ($r = 0.49$) hariç ikili çiftler arasında korelasyon katsayıları (Örn Ca-Se 0.84) yüksektir (Çizelge 3). Ca'un Si, Al, Fe, K ve Ti grubu elementlerle genel olarak gözlenen negatif ilişkisi ise bunların kökensel olarak farklı olduğunu işaret etmektedir.



Şekil 5. Emet Şeyhler Bölgesi borat örneklerine ait kümeleme dendrogramı

Figure 5. Cluster dendrogram for elements of Emet Şeyhler region borate samples.

Çizelge 3. Emet Şeyhler Bölgesine ait borat örneklerinin korelasyon katsayıları

Table 3. Correlation coefficients for the Emet Şeyhler borate samples.

	B2O3	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	Ti	P	TOT/C	TOT/S	Se	Li	As	Cs	Sr	Sb	Ba	Co	Nb	Rb	Th	U	Zr	Y	Mo	Cu	Pb	Ni	Ag	Te	NTE	
B2O3	1.00	-0.74	-0.76	-0.46	0.36	-0.56	0.49	-0.75	-0.79	-0.74	-0.56	-0.40	-0.27	-0.63	-0.23	-0.66	0.01	0.06	-0.60	-0.50	-0.78	-0.77	-0.75	-0.83	-0.77	-0.54	-0.19	-0.59	-0.73	-0.32	-0.29	-0.09	-0.71	
Si		1.00	0.99	0.67	0.15	-0.02	-0.29	0.96	0.97	0.84	0.42	0.78	-0.31	0.95	0.61	0.74	-0.05	0.09	0.75	0.66	0.97	0.95	0.97	0.86	0.97	0.71	0.55	0.72	0.89	0.42	0.36	0.00	0.94	
Al			1.00	0.74	0.11	0.02	-0.32	0.99	0.99	0.88	0.35	0.75	-0.29	0.89	0.50	0.75	-0.02	0.10	0.74	0.68	0.99	0.98	0.98	0.84	0.99	0.74	0.46	0.77	0.91	0.48	0.38	0.05	0.93	
Fe				1.00	0.24	-0.03	-0.38	0.73	0.72	0.79	0.06	0.74	-0.33	0.52	0.22	0.57	0.00	0.62	0.59	0.74	0.71	0.78	0.72	0.45	0.72	0.61	0.23	0.80	0.74	0.59	0.41	0.06	0.63	
Mg					1.00	-0.74	-0.08	0.08	0.02	0.04	0.11	0.37	-0.64	0.26	0.43	-0.03	0.15	0.28	0.23	-0.04	0.07	0.05	0.06	-0.09	0.07	-0.06	0.31	0.03	0.19	-0.04	-0.05	0.08	0.01	
Ca						1.00	-0.55	0.02	0.08	0.14	0.15	-0.22	0.84	-0.10	-0.34	0.22	-0.18	-0.17	-0.08	0.18	0.03	0.05	0.05	0.20	0.02	0.23	-0.29	0.04	0.04	0.20	0.12	-0.01	0.09	
Na							1.00	-0.31	-0.32	-0.36	-0.22	-0.22	-0.45	-0.24	0.00	-0.37	-0.12	-0.12	-0.24	-0.34	-0.29	-0.32	-0.33	-0.31	-0.29	-0.43	0.05	-0.33	-0.47	-0.26	-0.28	-0.28	-0.30	
K								1.00	0.99	0.86	0.29	0.72	-0.30	0.84	0.44	0.74	0.01	0.08	0.75	0.63	0.99	0.99	0.98	0.84	0.99	0.71	0.39	0.77	0.90	0.43	0.32	0.09	0.92	
Ti									1.00	0.87	0.33	0.73	-0.25	0.86	0.47	0.72	-0.05	0.10	0.76	0.69	0.99	0.98	0.99	0.86	0.99	0.76	0.43	0.79	0.91	0.45	0.39	0.05	0.94	
P										1.00	0.87	0.33	0.64	-0.21	0.74	0.27	0.61	-0.06	0.26	0.78	0.64	0.88	0.88	0.85	0.76	0.88	0.64	0.22	0.71	0.83	0.43	0.35	-0.05	0.78
TOT/C											1.00	0.28	-0.02	0.53	0.52	0.15	-0.09	0.02	0.52	0.12	0.38	0.26	0.32	0.52	0.35	0.04	0.38	0.16	0.43	-0.02	0.06	-0.04	0.29	
TOT/S												1.00	-0.43	0.76	0.77	0.57	-0.08	0.56	0.72	0.74	0.71	0.70	0.75	0.52	0.74	0.52	0.78	0.64	0.71	0.42	0.22	-0.03	0.71	
Se													1.00	-0.32	-0.38	0.04	-0.09	-0.25	-0.40	-0.07	-0.29	-0.27	-0.28	-0.16	-0.30	-0.05	-0.30	-0.22	-0.21	-0.01	0.00	-0.05	-0.25	
Li														1.00	0.74	0.67	-0.12	0.06	0.71	0.59	0.87	0.80	0.87	0.80	0.86	0.64	0.67	0.58	0.83	0.32	0.34	-0.11	0.88	
As															1.00	0.35	-0.10	0.26	0.54	0.46	0.47	0.38	0.49	0.41	0.48	0.24	0.96	0.27	0.48	0.14	0.09	-0.09	0.49	
Cs																1.00	-0.06	0.02	0.41	0.51	0.73	0.74	0.71	0.58	0.73	0.54	0.37	0.54	0.61	0.43	0.24	-0.05	0.71	
Sr																	1.00	0.03	0.04	-0.15	-0.02	0.02	-0.06	0.11	0.00	-0.08	-0.15	0.05	0.00	-0.09	-0.09	0.89	-0.03	
Sb																		1.00	0.32	0.55	0.07	0.12	0.11	-0.07	0.10	0.05	0.32	0.42	0.24	0.23	0.29	0.00	0.01	
Ba																			1.00	0.44	0.78	0.73	0.75	0.72	0.78	0.37	0.42	0.58	0.81	0.08	0.10	0.15	0.63	
Co																				1.00	0.60	0.66	0.68	0.48	0.63	0.73	0.54	0.69	0.61	0.69	0.62	-0.10	0.68	
Nb																					1.00	0.98	0.98	0.87	0.99	0.68	0.41	0.78	0.91	0.37	0.34	0.05	0.91	
Rb																						1.00	0.97	0.82	0.98	0.72	0.35	0.79	0.88	0.50	0.33	0.10	0.89	
Th																							1.00	0.87	0.99	0.73	0.45	0.81	0.90	0.41	0.40	0.05	0.94	
U																								1.00	0.88	0.54	0.34	0.63	0.76	0.17	0.34	0.15	0.85	
Zr																									1.00	0.67	0.43	0.79	0.90	0.38	0.34	0.07	0.92	
Y																										1.00	0.24	0.58	0.67	0.70	0.50	0.07	0.83	
Mo																											1.00	0.25	0.39	0.22	0.09	-0.17	0.47	
Cu																												1.00	0.80	0.26	0.68	0.12	0.70	
Pb																													1.00	0.30	0.42	0.13	0.79	
Ni																														1.00	0.18	-0.02	0.48	
Ag																															1.00	-0.10	0.40	
Te																																1.00	0.05	
NTE																																	1.00	

Şeyhler yatağı örneklerinin element kümelenmelerine baktığımızda genellikle kil grubu elementlerin (Si, Al, Fe, K) büyük bir grup şeklinde hareket ettiği görülmektedir. Bor minerali içerisinde zenginleştiği görülen eser elementlerden As, Cs, Sb ve Li'un kil grubu elementlerle, Se'un Ca ile pozitif, Sr'un ise Te ile pozitif korelasyonu söz konusudur (Çizelge 3). B₂O₃'un Na ile 0.49 ilişkisi dışında diğer hiçbir elementle pozitif anlamda önemli bir ilişkisi yoktur. Bu durum B₂O₃'un kökensel olarak büyük gruptan farklı bir kaynaktan geldiğini göstermektedir (Çizelge 3).

Birlikte hareket ettikleri belirlenen büyük gruba ait Si, Al ve Ti gibi ana elementler, Cr, Zr gibi eser elementler ve NTE alterasyona karşı çok duraylı olup, detritik kökeni işaret ederler (Boggs, 2009; Fu vd. 2011). Buna göre bu grubu oluşturan elementler karasal katkıyı gösteren killere birlikte göl ortamına taşınmışlardır.

Şeyhler bölgesine ait element davranışları genel olarak birbirine benzemektedir. Başta Si ve Al olmak üzere Fe, K, Na gibi ana elementler genel olarak karasal kökeni (detritik) ve killere bağlı hareketi (taşınma ve çökelmeyi) işaret eder. Bu

elementlerin birlikte hareket ettiği eser elementler için de aynı açıklama söz konusudur.

Nadir Toprak Element Analizi (NTE)

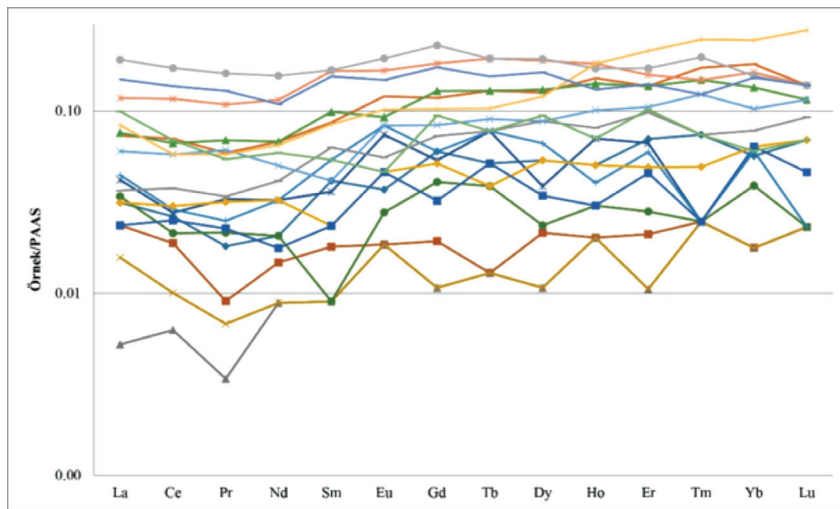
Şeyhler yatağının oluşum ortamına ait bazı fizikokimyasal şartları belirlemek için boratların NTE içeriklerinden yararlanılmıştır. Bunun için NTE analiz sonuçları PAAS ortalamalarına göre normalize edilmiş (Taylor ve McLennan,1985) ve örümcek diyagramları çizilmiştir (Çizelge 4; Şekil 6).

Emet Şeyhler örneklerinin \sum NTE ortalaması 0.73-32.22 ppm arasında ve ortalama 10.81 ppm değerindedir (Çizelge 4). Bu değerler, NTE'nin Şeyhler bölgesinde oldukça düşük değerlerde olduğunu göstermektedir. Ayrıca, Hafif Nadir Toprak Elementlerin (HNTE) bollukları, Ağır Nadir Toprak Elementlere (ANTE) göre daha fazladır.

Çalışma alanındaki örneklerde belirgin Ce ve Eu anomalileri görülmektedir (Şekil 6). Bu anomaliler $Ce^* = CeN./[2/3L_{anorm.} + 1/3Pr_{norm.}]$,

$Eu^* = Eu_N / [2/3Sm_N + 1/3Gd_N]$ ve $Ce_{anom} = \log [3 \times Ce_N / (2 \times La_N + Nd_N)]$ formülleri ile hesaplanmıştır. Buna göre Şeyhler bölgesi örneklerinde hesaplanan Ce^* değeri ortalama 0.93 (0.79-1.36), Eu^* değerleri ortalama 1.26 (0.78-1.93) iken Ce_{anom} değeri ortalama -0.05 (-0.15 ile 0.07)'dir.

$Ce_{anom} > -0.1$ değeri Ce 'un zenginleşmesini, $Ce_{anom} < -0.1$ durumu ise negatif Ce anomalisini işaret eder (Wright ve Holser, 1987). Şeyhler boratlarında $Ce_{anom} < -0.1$ olması (Çizelge 4) ortamın oksijenli olduğunun göstergesidir (Constantopoulos, 1988; Canet vd. 2005). Ayrıca Fleet vd. (1976) tarafından hafif negatif Ce anomalisinin volkanik girdiyi işaret ettiği bildirilmiştir (Şaşmaz vd. 2014).



Şekil 6. Şeyhler borat örnekleri NTE dağılımları (Taylor ve McLennan, 1985'e göre normalize edilmiştir)

Figure 6. REE distribution for Şeyhler borate samples (normalized with Taylor and McLennan 1985)

Çizelge 4. Emet Şeyhler borat örneklerine ait Nadir Toprak Element jeokimyası sonuçları (1) Krauskopf (1989), (2) Schroll (1975), (3) Abollino et al. (2004)* değer yok.

Table 4. Rare earth elements contents of Emet Şeyhler borate samples. (Continued) (1) Krauskopf (1989), (2) Schroll (1975), (3) Abollino et al. (2004). (1991). * no value.

Örnek No	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
IS-2	1.20	2.10	0.16	0.70	0.23	0.04	0.28	0.04	0.25	0.05	0.20	0.03	0.16	0.03	2.00
IS-3	0.90	1.50	0.08	0.50	0.10	<0.02	0.09	<0.01	0.10	<0.02	0.06	<0.01	<0.05	<0.01	0.30
IS-5	0.20	0.50	0.03	<0.3	<0.05	<0.02	<0.05	<0.01	<0.05	<0.02	<0.03	<0.01	<0.05	<0.01	0.40
IS-7	0.60	0.80	0.06	<0.3	<0.05	<0.02	<0.05	<0.01	<0.05	<0.02	<0.03	<0.01	<0.05	<0.01	0.40
IS-8	1.60	2.20	0.29	1.10	0.20	0.08	0.25	0.06	0.18	0.07	0.19	0.01	0.17	<0.01	1.60
IS-9	1.30	1.70	0.19	0.70	<0.05	0.03	0.19	0.03	0.11	0.03	0.08	<0.01	0.11	<0.01	1.10
IS-10	1.70	2.30	0.22	1.10	0.30	0.09	0.28	0.06	0.31	0.04	0.17	<0.01	0.17	0.01	1.50
IS-11	2.80	5.60	0.52	2.30	0.48	0.13	0.55	0.10	0.59	0.15	0.39	0.07	0.51	0.06	4.10
IS-12	1.40	3.00	0.30	1.40	0.35	0.06	0.34	0.06	0.41	0.08	0.28	0.03	0.22	0.04	2.30
IS-13	1.20	2.40	0.28	1.10	0.13	0.05	0.24	0.03	0.25	0.05	0.14	0.02	0.18	0.03	1.90
IS-14	0.90	2.00	0.20	0.60	0.13	0.05	0.15	0.04	0.16	0.03	0.13	0.01	0.18	0.02	1.50
IS-15	2.90	5.30	0.61	2.30	0.55	0.10	0.60	0.10	0.61	0.14	0.39	0.06	0.38	0.05	4.20
IS-16	2.30	4.60	0.54	1.70	0.23	0.09	0.39	0.07	0.41	0.10	0.30	0.05	0.29	0.05	2.70
IS-17	4.50	9.30	0.96	3.90	0.92	0.18	0.85	0.15	0.88	0.18	0.45	0.06	0.46	0.06	5.30
IS-18	7.30	13.70	1.42	5.30	0.93	0.21	1.07	0.15	0.90	0.17	0.49	0.08	0.44	0.06	5.10
IS-19	3.20	4.60	0.51	2.20	0.47	0.11	0.48	0.08	0.56	0.18	0.61	0.10	0.69	0.12	5.10
IS-20	5.70	10.90	1.14	3.70	0.86	0.16	0.81	0.12	0.76	0.13	0.40	0.05	0.43	0.06	3.70
IS-21	3.80	5.50	0.48	2.00	0.30	0.05	0.44	0.06	0.44	0.07	0.29	0.03	0.17	0.03	3.10
Ortalama	2.42	4.33	0.44	1.91	0.41	0.10	0.44	0.08	0.43	0.10	0.29	0.05	0.30	0.05	2.57
Değişim Aralığı	0.20-7.30	0.50-13.70	0.03-1.42	<0.35-3.0	<0.05-0.93	<0.02-0.21	<0.05-1.07	<0.01-0.15	<0.05-0.90	<0.02-0.18	<0.03-0.61	<0.0-10.10	<0.05-0.69	<0.01-0.12	0.30-5.30
Yerkabuğu Ort. (1)	35	70	8	30	7	1.2	7	1	6	1.5	3.5	0.5	3.5	0.6	35
Andezit Ort. (2)	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	25
Tafsu Ort. (3)	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*

Çizelge 4/Table 4 (devam/ (Continued))

Örnek No	HNTE	ANTE	TNTE	HNTE/ANTE	Ceanom= log [3 x CeN / (2 x LaN + NdN)]	Ce ³⁺ = CeN/[2/3La _{norm.} +1/3Pr _{norm.}]	CeN/Ce ²⁺	Eu ³⁺ =EuN/[2/3SmN+1/3GdN]	Y/Ho
IS-2	4.43	1.04	5.47	4.26	-0.02	0.98	0.03	0.78	40.00
IS-3	3.08	0.25	3.33	12.32	-0.04	1.01	0.02	1.00	15.00
IS-5	0.73	0.00	0.73	0.00	-0.01	1.36	0.00	1.93	20.00
IS-7	1.46	0.00	1.46	0.00	-0.13	0.79	0.01	1.93	20.00
IS-8	5.47	0.93	6.40	5.88	-0.15	0.71	0.04	1.77	22.86
IS-9	3.92	0.55	4.47	7.13	-0.14	0.72	0.03	1.42	36.67
IS-10	5.71	1.04	6.75	5.49	-0.15	0.76	0.04	1.49	37.50
IS-11	11.83	2.42	14.25	4.89	-0.01	1.03	0.07	1.24	27.33
IS-12	6.51	1.46	7.97	4.46	-0.01	1.05	0.04	0.84	28.75
IS-13	5.16	0.94	6.10	5.49	-0.02	0.96	0.03	1.41	38.00
IS-14	3.88	0.72	4.60	5.39	0.07	1.08	0.02	1.76	50.00
IS-15	11.76	2.33	14.09	5.05	-0.04	0.90	0.07	0.85	30.00
IS-16	9.46	1.66	11.12	5.70	0.01	0.95	0.06	1.50	27.00
IS-17	19.76	3.09	22.85	6.39	0.00	1.02	0.11	0.97	29.44
IS-18	28.86	3.36	32.22	8.59	-0.02	0.95	0.18	1.03	30.00
IS-19	11.09	2.82	13.91	3.93	-0.13	0.77	0.08	1.12	28.33
IS-20	22.46	2.76	25.22	8.14	0.00	0.96	0.14	0.92	28.46
IS-21	12.13	1.53	13.66	7.93	-0.09	0.82	0.08	0.69	44.29
Ortalama	9.32	1.49	10.81	5.61	-0.05	0.93	0.06	1.26	30.76
Değişim Aralığı	0.73-28.86	0.0-3.36	0.73-32.22	0.0-12.32	*	*	*	*	*
Yerkabuğu Ort. (1)	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Andezit Ort. (2)	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Tatlısu Ort. (3)	*	*	*	*	*	*	*	*	*

Çizelge 4'e göre Şeyhler bölgesinde 12 seviyede pozitif Eu anomalisi 6 seviyede de negatif Eu anomalisi olduğu görülmektedir. Negatif Eu anomalisi farklı ortamlarda görülebildiğinden bölge de görülen negatif Eu anomalisine dayalı belirli bir yorum yapmak güçtür. Borun Şeyhler yatağında göl ortamı ve volkanik faaliyetlerle (hidrotermal çözeltilerle) ilişkisi göz önüne alındığında NTE'nin doğal ve hidrotermal sulardaki dağılımını da dikkate almak gerekir. Hidrotermal suları okyanusal ve kıtasal kökenli olarak sınıflandıran McLennan (1989), kıtasal kökenli hidrotermal suları da yüksek ve düşük pH'lı olmak üzere ikiye ayırmıştır. Ayrıca negatif Eu anomalisi gösteren sular bu yazar tarafından kıtasal ortamın yüksek pH'lı hidrotermal suları olarak tanımlanmıştır. Buna göre, negatif Eu anomalisi gösteren Şeyhler bölgesi çökeltme ortamının yüksek pH'lı hidrotermal sular tarafından beslendiği ortaya çıkmaktadır. Diğer bir değerlendirmede, negatif Eu anomalisi, oksijeni az indirgen ortamları gösteren bir faktör olarak ileri sürülmektedir (Constantopoulos, 1988; Henderson, 1984). Hidrotermal çözeltiler ve yıkanma (leaching) olayları, Eu³⁺'ün' Eu²⁺'ye indirgenmesine ve dolayısıyla negatif Eu anomalisine sebep olmaktadır (Sverjensky, 1984; Bau, 1991; Bence ve Taylor, 1985).

Pozitif Eu anomalisinin magmatik kökenin işaretçisi olduğu gibi (Nonce ve Taylor, 1977;

Bhatia, 1985; Sant'Anna vd. 2005) aynı zamanda CO₂ varlığını göstermektedir. (Graf, 1977, Gale vd. 1997) ve bu da ortamdaki volkanik faaliyetlerin ürettiği CO₂ ile ilişkilendirilebilir.

Bu açıklamalara göre, Şeyhler bölgesinde görülen negatif Eu anomalisi, oksijenli göl ortamında oluşan borat oluşumları dikkate alındığında açıklanması gereken bir sorun haline gelmektedir. Çünkü oksijen zengin böyle ortamlarda Eu²⁺ kolaylıkla Eu³⁺'e yükseltgenerek Ca ve Na gibi elementlerle iyon yarıçapları yakınlığından dolayı borat oluşumuna katılabilir ve bu da pozitif Eu anomalisine sebep olabilir. O halde Şeyhler boratlarındaki negatif Eu anomalisinin başka bir açıklaması olmalıdır. Öncelikle hidrotermal sularla ve yan kayaç feldspatlarının kimyasal alterasyonu göl ortamına yeterince Eu taşınmadığı ileri sürülebilir. Pozitif Eu anomalisi köken açısından Ca-plajiyoklazları işaret etmektedir (Weill ve Drake, 1973). İnceleme alanındaki volkanitlerin Ca-plajiyoklas içeriğinin bol ve alterasyonun yeterli etkinlikte olması durumunda Emet Şeyhler borat yatağını oluşturan göl ortamında Eu artışı olurdu. Kıtasal kabuk katkısının yeterli olmaması yüzünden negatif Eu anomalisinin ortaya çıkması Usui ve Mita (1995) tarafından iklimin soğuk oluşu ve alterasyonun az oluşuna bağlanmıştır (Şaşmaz vd. 2014).

Ca-borat çökelinin olduğu seviyelerde çok hafif de olsa pozitif Ho anomalisi belirlenmiştir. Bu durum Ho'un, Ca ile iyon yarıçapı benzerliğinden kaynaklanmaktadır.

Şeyhler bölgesi boratlarında Y/Ho değerleri ortalaması 30 (15-44) olarak bulunmuştur. Modern deniz suyu, kondrite (26-28) göre önemli derecede yüksek bir Y/Ho oranına (44-74) sahiptir (Kamber ve Webb, 2001). Jeolojik malzemelerin büyük çoğunluğu (tüm volkanik kayalar ve kırıntılı çökeller dahil) kondritik oranlara sahiptir (Nozaki vd. 1997). Şeyhler boratlarının da kondritik oranlara sahip oldukları görülmektedir.

HNTE bileşenleri, ANTE bileşenlerinden daha duraylıdır (Cantrell ve Bryne 1987). HNTE'lerindeki zenginleşme, hidrotermal sistemin herhangi bir yerinde NTE'lerin yıkanarak yeniden depolanması anlamını da taşır. ONTE zenginleşmesinin, sıcak doğal akışkanlar ve asit yıkanmalarında gözlenmesi karakteristiktir (Fee vd. 1992, Johannesson vd. 1996). Aynı zamanda orta asidik kaynaktan çıkan NTE bileşenleri, pozitif Eu anomalisi ve ONTE zenginleşmesi göstermektedir (Johannesson vd. 1996).

Sonuç olarak, Emet Şeyhler borat bölgesinde hesaplanan Ce değerleri ve anomalileri borat çökelim ortamının oksijenli bir ortam olduğunu göstermektedir. Ancak, incelenen bazı örneklerdeki düşük Ce anomalisi kısmi oksijenli ortamı işaret ettiğinden (Kato ve Isozaki, 2009), boratları oluşturan göl ortamının bazı kesimlerinde H₂S'li hidrotermal çözeltilerin katkısı olabileceği de düşünülmelidir. Nitekim Emet borat yataklarındaki realgar, orpiment ve nabit kükürt minerallerinin varlığı, bu yorumu destekler niteliktedir. 6 örnekte belirlenen zayıf negatif Eu anomalisi ise, karalarda yeterli alterasyon gelişmemesi ve dolayısıyla göl ortamına yeterli Eu katkısının olamayışıyla açıklanabilir.

SONUÇLAR

Şeyhler yatağında bor minerali olarak kolemanit, üleksit ve hidroborasit mineralleri tespit edilmiştir. Bor mineralleri dışında dolomit, kalsit, kristobalit, skolezit, kil minerali olarak smektit grubu (montmorillonit) ve illite rastlanmıştır.

Emet yataklarında ana elementlerden Ca, YKO'ya ve AO'ya göre artış göstermiştir. Eser elementlerden de As, Se, Cs, Sr, Sb ve Li zenginleşmeleri belirlenmiştir.

Özellikle borat yatağında zenginleşen As, Se, Cs, Sr, Sb ve Li elementler Özkul vd. (2017)'nin çalışmasında belirttiği gibi borat yataklarının bulunmasında iz bulucu element olarak kullanılabilir.

Şeyhler bölgesinde zenginleştiği belirlenen As, Se, Sr, Cs, Sb ve Li gibi elementlerden bazılarının (Se ve Li gibi) yan ürün olarak kazanılması bu çalışmada önerilmektedir. Bunun için Ar-Ge çalışmalarına ihtiyaç vardır. Zenginleşen diğer elementler de bu kapsamda ele alınabilir. Böylece dünyada en çok Türkiye'de bulunan bor rezervlerinin daha ekonomik değerlendirilmesi yapılmış olacaktır.

Elementlerin korelasyon cluster analizlerine göre, Zr, Nb, K, Rb, Th, Ti, Al, Si, NTE, Pb, P, Li, U, Cs, Cu, Ba, Fe, Y, TOT/S, Co, Ni, Mo, As, Ag, TOT/C, Mg ve Sb birinci grup, Te, Sr, Se, Ca, Na ve B₂O₃ elementlerinin oluşturduğu ikinci grup şeklindedir.

B'un kil grubunu temsil eden elementlerle negatif ilişki göstermesi borun kaynağının onlardan farklı olduğunu ve büyük oranda detritik olmadığını işaret etmektedir.

As, Cs, Sb ve Li kil grubu elementlerle, Se'un Ca ile Sr'un Te ile pozitif korelasyonu söz konusudur.

Emet Şeyhler bölgesinde Ce ve Eu negatif ve pozitif anomalisi söz konusudur. Şeyhler borat yatağının olduğu sedimanter ortamda, ortamın

oksijenli olduğu, yüksek pH'lı hidrotermal suların borat oluşum sürecine katıldığı, kıtasal kabuk katkısından ve düşük sıcaklıktan dolayı yeraltı suları ile yatay volkanik kayaçların az etkileştiği, bunun da negatif Eu anomalisini doğurduğu ileri sürülebilir.

Sonuç olarak; jeolojik veriler, baskın hidrotermal katkı, killere bağlı elementler, alkalin koşullarda oluşan minerallerin varlığı ve NTE anomalileri Emet Şeyhler borat yataklarının, volkanik ve karasal malzemelerle beslenen ve yüksek pH'lı playa göllerinde, kurak-yarı kurak iklim etkisindeki evaporasyon koşullar altında oluştuğu söylenebilir.

EXTENDED SUMMARY

Nearly 72% world's borate reserves are in western part of Turkey. Newly discovered Şeyhler (Emet, Kütahya) deposit is one of these deposits. The Şeyhler borate deposit, like other deposits in western Anatolia, was deposited in Miocene lacustrine environment whose formation coincides with volcanic activity that started in Paleogene and lasted until the beginning of Quaternary. All mineralizations are associated with volcanic activity. Most of boron is transported in the lacustrine environment by the agency of hydrothermal solutions during volcanic activity. The borate ore displaying lenticular structure is alternated with claystone, marl, tuff and thin bedded limestone. The mineral paragenesis is composed of colemanite, hydroboracite, ulexite, dolomite, calcite, cristobalite, scolecite, montmorillonite, and illite.

In the present study major and trace element contents of 18 borate samples from this deposit are discussed. The main element, Ca in Emet Şeyhler deposits is increased compared with the averages of Earth crust and common andesite. Among the trace elements, significant enrichment is determined in As, Se, Sr, Cs, Sb and Li. It can be

concluded that based on the concentration of Se and Li elements could be recovered as by product, besides B. Element correlations indicate volcanic source for boron (exhalations and hydrothermal solutions) whilst other elements are found to be derived from a terrestrial source. According to REE data, Ce and Eu anomalies observed in the REE distribution diagrams showed that deposits formed under high oxygen and hydrothermal contribution.

DEĞİNİLEN BELGELER

- Abollino, O., Aceto, M., Buoso, S., Gasparon, M., Green, W. J., Malandrino, M. and Mentasti, E., 2004. Distribution of major, minor and trace elements in lake environments of Antarctica. Antarctic Science, 16(3), 277–291.
- Akdeniz, N. ve Konak, N., 1979. Simav – Emet – Dursunbey – Demirci Yörelerinin Jeolojisi. MTA Derleme Raporu, No. 6547.108s.
- Bau, M., 1991. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid rock interaction and the significance of the oxidation state of europium. Chemical Geology, 93 (3-4), 219– 230.
- Bence, A.E. and Taylor, B.E., 1985. Rare earth element systematics of West Shasta Metavolcanic Rocks: Petrogenesis and hydrothermal alteration. Economic Geology, 80(8), 2164-2176
- Bhatia, M.R. 1985. Rare earth element geochemistry of Australian Paleozoic graywacks and mudrocks: Provenance and tectonic control. Sedimentary Geology, 45(1-2), 97- 113.
- Boggs, S. 2009. Petrology of Sedimentary Rocks. Cambridge University Press, Cambridge, England. 600 p.
- Canet, C., Prol-Ledesma, R.M., Proenza, J. A., Rubio-Ramos, M.A., Forrest, M J., Torres-Vera, M.A. and Rodriguez-Diaz A., 2005. Mn–Ba–Hg mineralization at shallow submarine hydrothermal veins in Bahý'a Concepcio'n, Baja California Sur, Mexico. Chemical Geology, 224, 96– 112.
- Cantrell, K.J. and Bryne R.H. 1987. Rare earth element complexation by carbonate and oxolate ions. Geochimica Cosmochimica Acta, 51, 597-605.

- Constantopoulos, J., 1988. Fluid inclusion and REE geochemistry of fluorite from south central Idaho. *Economic Geology*, 83(3), 626–636.
- Cooper, M. A., Hawthorne F. C., García-Veigas, J., Alcobé, X., Helvacı, C., Grew, E. S. and Ball, N. A. 2015. Fontarnauite, $(\text{Na,K})_2(\text{Sr,Ca})(\text{SO}_4)[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})](\text{H}_2\text{O})_2$, A New Sulfate-Borate Mineral From Doğanlar (Emet), Kütahya Province, Western Anatolia, Turkey. *Canadian Mineralogist*, 53, 803-820
- Çolak, M., Helvacı, C. and Maggetti, M., 2000. Saponite from the Emet Colemanite Mines, Kütahya, Turkey. *Clays and Clay Minerals* 48(4), 409-423.
- Dündar, A., Güngör, N., Gürsel, T., Özden, M. ve Özyeğin, E. 1986. Kütahya-Emet Bor Tuzu Yatağı Nihai Değerlendirme Raporu, MTA Raporu, 151s (yayımlanmamış)
- Erdem, N. İ., 2010. Emet-Hisarçık(Kütahya) Bor Yataklanmasını Oluşturan Bor Minerallerinin Dağılımları, Jeokimyası ve Oluşum Ortamlarının İncelenmesi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü., Kocaeli, Yüksek Lisans Tezi, 58s (yayımlanmamış)
- Fleet, H.J., Henderson, P. and Kepme, D.D.C. 1976. Rare earth element and related chemistry of some drilled Southern Indian Ocean basalts and volcanogenic sediments. *Journal of Geophysical Research (JGR)* 81, 4257–4268.
- Floyd, P.A., Helvacı, C. and Mittweide, S.K., 1997. Geochemical Discrimination Of Volcanic Rocks Associated with Borate Deposits: an exploration tool? *Journal of Geochemical Exploration*, 60(3), 185–205.
- Fee, J.A., Gaudette, H.E., Lyons, W.B. and Long, D.T. 1992. Rare earth element distribution in the Lake Tyrell groundwaters, Victoria, Australia. *Chemical Geology*, 96, 67-93.
- Fu, X., Wang, J., Zeng, Y., Tan, F. and He, J., 2011. Geochemistry and origin of rare earth elements (REEs) in the Shengli River oil shale, northern Tibet, China. *Chemie Der Erde-Geochemistry*, 71(1), 21-30.
- Gale G.H., Dabek L.B. and Fedikov, M.A.F., 1997. The application of rare earth element analyses in the exploration for volcanogenic massive sulphide deposites. *Exploration and Mining Geology*, 6(3), 233-252
- García-Veigas, J., Rosell, L., Alcobé, X., Subias, I., Ortí, F., Gündoğan, I. and Helvacı, C., 2010a. Fontarnauite, a new sulphate-borate mineral from the Emet borate district (Turkey). *Macla*, 13, 97–98.
- García-Veigas, J., Ortí, F., Rosell L., Gündoğan, I. and Helvacı, C., 2010b. Occurrence of a new sulphate mineral: $\text{Ca}_7\text{Na}_3\text{K}(\text{SO}_4)_9$ in the Emet borate deposits, western Anatolia (Turkey). *Geological Quarterly*, 54(4), 431–438.
- García-Veigas, J., Ortí, F., Rosell L., Gündoğan, I. and Helvacı, C., 2011. Mineralogy, diagenesis and hydrochemical evolution in a probertite–glauberite–halite saline lake (Miocene, Emet Basin, Turkey). *Chemical Geology*, 280(3-4), 352–364.
- Gawlik, J., 1956. Emet Kütahya Neojenindeki Borat Zuhuruna Ait Rapor, MTA Derleme Raporu, No:2479. (yayımlanmamış)
- Graf, J.L., 1977. Rare earth elements as hydrothermal tracers during the formation of massive sulphide deposits in volcanic rocks, *Economic Geology*, 72(4), 527-548.
- Habashi, F., 1997. Handbook of Extractive Metallurgy. Wiley VCH. Weinheim. Germany. 2426p
- Hatipoğlu, Z. N., 2010. Emet (Kütahya) Borat Havzası Volkanosedimanter Çökellerinin Mineralojisi ve Jeokimyası. Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara, Yüksek Lisans Tezi, 115s (yayımlanmamış)
- Helvacı, C. ve Firman, R.J., 1977. Emet Borat Yataklarının Jeolojik Konumu ve Mineralojisi. *Jeoloji Mühendisliği Dergisi*, 2, 17-29.
- Helvacı, C. 1984. Occurrence of rare borate minerals: Veatchite-A, Tunellite, Teruggite and Cahnite in the Emet Borate Deposit, Turkey. *Mineralium Deposita*, 19 (3), 217-226.
- Helvacı, C. and Orti, F. 1998. Sedimentology and diagenesis of Miocene colemanite-ulexite deposits (western Anatolia, Turkey). *Journal of Sedimentary Research*, 68(5),1021-1033.
- Helvacı, C. 2003. Türkiye Borat Yatakları. Jeolojik Konumu, Ekonomik Önemi ve Bor Politikası. BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi. 5(1) 4-41.
- Helvacı, C. 2004. Türkiye Borat Yatakları. Jeolojik Konumu, Ekonomik Önemi ve Bor Politikası. 5. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 13-14 Mayıs, İzmir, Türkiye, s.11-27.

- Helvacı, C. 2015a. Geological Features of Neogene Basins Hosting Borate Deposits: An Overview of Deposits and Future Forecast, Turkey. Bulletin of the Mineral Research and Exploration, 151, 173-219.
- Helvacı, C. 2015b. Review of The Occurrence of Two New Minerals in The Emet Borate Deposit, Turkey: Emetite, $\text{Ca}_7\text{Na}_3\text{K}(\text{SO}_4)_9$, and Fontarnauite, $\text{Na}_2\text{Sr}(\text{SO}_4)[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})](\text{H}_2\text{O})_2$. Bulletin of the Mineral Research and Exploration, 151, 273-287.
- Henderson, P. 1984. Rare Earth Element Geochemistry. Developments in Geochemistry. Elsevier, Amsterdam, pp 317-347.
- İlhan, A. 2006. Emet ve Hisarcık (Kütahya) Civarı Bor Yataklarının Mineralojik ve Jeokimyasal İncelenmesi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara, Yüksek Lisans Tezi, 88s. (yayımlanmamış)
- İnan, K. 1975. Sulu Bor Mineral Yataklarının Oluşumu, Türkiye Jeoloji Bülteni, 18(1-2), 165-168.
- Johannesson, K.H., Lyons, W.B., Yelken, M.A., Gaudette, H.E. and Stetzenbach, K.J. 1996. Geochemistry of rare earth elements in hypersaline and dilute acidic natural terrestrial waters: Complexation behaviour and middle rare earth element enrichment. Chem. Geol., 133, 125-144.
- Kamber B.S. and Webb G.E. 2001. The geochemistry of late Archaean microbial carbonate: implications for ocean chemistry and continental erosion history. Geochimica Cosmochimica Acta, 65(15):2509–2525
- Kato, Y. and Isozaki, Y., 2009. □Comment on “Evaluation of palaeo-oxygenation of the ocean bottom cross the Permian-Triassic boundary” by Kakuwa (2008): Was the Late Permian deep-superocean really oxie? Global and Planetary Change, 69(1-2), 79-81.
- Koç, Ş., Kavrazlı, and Ö., Koçak, İ., 2008a. Geochemistry of colemantite deposit of Kestelek, Bursa, Turkey. 33rd. International Geological Congress, August 6-14th, Oslo, Norway, Abstracts MRB-01 (<http://www.cprm.gov.br/33IGC/1352424.html>).
- Koç, Ş., Koçak, İ. and Kavrazlı, Ö., 2008b. Trace Elements Concentrations of Colemanite in Kestelek Borate Deposit. 16th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials, Matsue, Shimane, Japan, September 7-12, p.57-58.
- Koç, Ş., Kavrazlı, Ö. and Koçak, İ., 2017. Geochemistry of Kestelek Colemanite Deposit, Bursa, Turkey. Journal of Earth Science, 28 (1), 63-77
- Koçak, İ., 2014. Batı Anadolu Borat Yataklarının Jeokimyasal İncelenmesi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara, Doktora Tezi, 318s. (yayımlanmamış)
- Koçak, İ. and Koç, Ş., 2009. Trace element enrichment of Bigadiç Borates deposits, Balıkesir, Türkiye. Goldschmidt Conference Abstracts 2009, June 22-26th, Davos, Switzerland. Geochimica Cosmochimica Acta, 73 (13), 671
- Koçak, İ. and Koç, Ş., 2011. Trace Element Contents of Bigadiç and Kestelek Borate Deposits. 17th International Symposium on Boron Borides and Related Materials September 11-17, İstanbul, Turkey, p232
- Koçak, İ. and Koç, Ş., 2012a. Major and Trace Element Geochemistry of the Bigadiç Borate Deposit, Balıkesir, Turkey. Geochemistry International, 50 (11), 926–951
- Koçak, İ. ve Koç, Ş. 2012b. Kırka Borat Yatağında Zenginleşen Eser Elementler. V. Ulusal Jeokimya Sempozyumu, Bildiriler ve Özetler Kitabı, 23-25 Mayıs, Denizli, s.43-44.
- Koçak, İ. and Koç, Ş., 2016. Geochemical characteristics of Kırka (Sarıkaya) borate deposit, northwestern Anatolia, Turkey. Journal of Earth System Science, 125 (1), p.147-164
- Krauskopf, K.B., 1989. Introduction to Geochemistry. McGraw-Hill international editions, 617p.
- Michard A. and Alberede F., 1986. The REE content of some hydrothermal fluids. Chemical Geology, 55, (1–2), 51–60.
- McLennan, S.M., 1989. Rare Earth Elements in Sedimentary Rocks Influence of Provenance and Sedimentary Processes. Chapter in: Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements. B. R. Lipin and G.A. Mckay (Eds). Book Crafters, Michigan, 348 pp.
- Nonce, W.B. and Taylor, S.R. 1977. Rare earth patterns and crustal evolution. II. Archean Sedimentary Rocks from Kalgoorlie, Australia. Geochimica Cosmochimica Acta, 41(2), 225-231.
- Nozaki Y., Zhang J. and Amakawa H. 1997. The fractionation between Y and Ho in the marine environment. Earth and Planetary Science Letters, 148, 329–340.

- Özkul, C. 2008. Emet (Kütahya) Neojen Havzası Bor Prospeksiyonu: Hedef Saptamada Jeokimyasal Yöntem Geliştirme, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Kocaeli, Doktora Tezi, 158s. (yayımlanmamış)
- Özkul C., Çiftçi, E., Tokel, S., and Savaş M., 2017. Boron as an exploration tool for Terrestrial Borate Deposits: A soil geochemical study in Neogene Emet-Hisarçık Basin Where the World Largest Borate Deposits Occur (Kütahya-Western Turkey). *Journal of Geochemical Exploration*, 173, 31–51
- Özpeker, İ. 1969. Batı Anadolu Borat Yataklarının Mukayeseli Jenetik Etüdü, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü. Doktora Tezi, İstanbul, 116s. (yayımlanmamış)
- Sant'Anna, L.G., Clauer, N., Cordani, U.G., Riccomini, C., Velázquez, V.F. and Liewig, N. 2005. Origin and migration timing of hydrothermal fluids in sedimentary rocks of the Paraná Basin, South America. *Chemical Geology*, pp., 1-21.
- Schroll, E., 1975. *Analytische Geochemie*. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 292p.
- Sverjensky, D. A., 1984, Europium redox equilibria in aqueous solution. *Earth Planet Science Letters*, 67(1), 70-78.
- Şahinci, A. 1991. Doğal Suların Jeokimyası, Reform Matbaası, 548s, İzmir.
- Şaşmaz A., Türkyılmaz, B., Öztürk, N., Yavuz, C. and Kumral, M., 2014. Geology and Geochemistry of Middle Eocene Maden Complex Ferromanganese Deposits from Elazığ-Malatya Region, Eastern, Turkey. *Ore Geology Reviews*, 56, 352-372.
- Taylor, S.R. and McLennan, S.M., 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell, Oxford, 312 p.
- Usui, A. and Mita, N., 1995. Geochemistry and mineralogy of a modern buserite deposit from a hot spring in Hokkaido, Japan. *Clay and Clays Minerals*, 43(1), 116–127.
- Weill, D.F. and Drake, M.J. 1973. Europium Anomaly in Plagioclase Feldspar: Experimental Results and Semi quantitative Model. *Science*, 180 (4090), 1059–1060.
- Wright, J., Schrader, H. and Holser, W.T. 1987. Paletedox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51(3), 631-644.
- Yalçın, H. 1984. Emet Neojen Gölsel Baseninin Jeolojik ve Mineralojik-Petrografik İncelenmesi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara, Yüksek Mühendislik Tezi, 198 s (yayımlanmamış)
- Yalçın, H., Semelin, B. ve Gündoğdu, M.N. 1985. Emet gölsel Neojen baseninin jeolojik incelenmesi (Hisarçık güneyi). *H. Ü. Yerbilimleri Dergisi*, 12, 39 -52.
- Yalçın, H., Gündoğdu, M.N. 1985. Emet gölsel Neojen baseninin kil mineralojisi. II. Ulusal Kil Sempozyumu, H.Ü. Beytepe-Ankara, 24-27 Eylül, Bildiriler Kitabı (Eds. M.N. Gündoğdu ve H. Aksoy), 155-170.
- Yalçın, H. ve Gündoğdu, M. N., 1987. Neojen yaşlı Emet gölsel volkanosedimanter baseninin mineralojik-petrografik incelenmesi: Neoformasyon minerallerinin oluşumu ve dağılımı. *H.Ü. Yerbilimleri Dergisi*, 14, 45 -61.