



## **Koşuburnu (Bayramiç-Çanakkale) Bentonit Yatağının Oluşumu Sırasında Ana, İz ve Nadir Toprak Elementlerinin Hareketliliği**

*Major, Trace and Rare Earth Elements Mobility During the Formation of the Koşuburnu (Bayramiç-Çanakkale) Bentonite Deposit*

**GÖKHAN BÜYÜKKAHRAMAN<sup>1</sup>** Orcid: 0000-0003-2217-9825

**FAZLI ÇOBAN<sup>1</sup>** Orcid: 0000-0002-1917-2852

<sup>1</sup> *Balıkesir Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi*

Geliş (received): 29/08/2024

Kabul (Accepted): 07/10/2024

### **ÖZ**

Orta-Üst Miyosen yaşlı Arıklı ignimbiritine ait riyolitik, traki-andezitik karakterli camsal ve litik tüflerin alterasyonu sonucunda oluşan Koşuburnu bentoniti, stratiform-merceksel geometriye sahiptir ve içinde küçük çakıl-kum boyutlu altere olmuş volkanik kayaç parçaları içerir. Bentonitin esas minerali dioktaedral smektit (Ca ve Na montmorillonit)'tir. Kuvars, opal-C,  $\alpha$ -kristobalit, kaolinit, karışık tabakalı illit-smektit (I/S), illit, feldspat, kalsit, dolomit, hematit, halloysit, stronsiyanit, jips ve pirit bileşime giren diğer minerallerdir. Koşuburnu bentonitinin oluşumu sırasında, ilerleyen alterasyona bağlı olarak, element hareketliliği gerçekleşmiş ve bentonit; MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşikleri, Cs, Hf, Nb, Ta, Th, Y, Zn, hafif nadir toprak elementleri (LREE) ve ağır nadir toprak elementleri (HREE) yönünden zenginleşmiş; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub> bileşikleri, Rb, Sr ve U yönünden ise fakirleşmiştir. En fazla kayıp Na<sub>2</sub>O'da gerçekleşirken, en fazla zenginleşme Cs'de olmuştur. Ana kayaya göre bentonitteki 17 kat (3.2); felsik üst kabuğa göre ise 8 kat Cs ile 3.17 kat (1.29) MgO zenginleşmeleri dış kaynaklı Mg ve Cs getirimine (hidrotermal) işaret eder. Benzer olarak kondritik Zr/Hf oranından (36.6) büyük olan Zr/Hf oranı (37.33) hidrotermal değişimi yansıtmaktadır. Bentonit örneklerinde belirlenen yüksek Th/U oranları (5.68 ile 50.30), U ve V kayıpları; alterasyonun ilk evresini yansıtan meteorik su katkılı Mg'ca fakir, Fe'ce zengin hidrotermal çözeltilerin etkisi ile gerçekleşmiştir. Farklı derecelerde LREE ve HREE zenginleşmeleri, alterasyon ortamındaki yerel sıcaklık ve basınç değişimleri ile ana kayanın (riyolitik-trakiandezitik) bileşimsel farklılığından kaynaklanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Alterasyon, bentonit, element hareketliliği, Koşuburnu.

---

Gökhan Büyükkahraman gokhanb@balikesir.edu.tr

DOI: 10.70054/geosound.1540695

## **ABSTRACT**

*The Koşuburnu bentonite, which belongs to the Middle-Upper Miocene aged Arıklı ignimbrite, has a stratiform-lenticular geometry formed by the alteration of rhyolitic and trachy andesitic character glassy and lithic tuffs. It contains small gravel, sand-sized altered volcanic rock fragments. The main mineral of the bentonite is dioctahedral smectite (Ca and Na montmorillonite). Other minerals include Quartz, opal-C,  $\alpha$  cristobalite, kaolinite, mixed-layer illite-smectite (I/S), illite, feldspar, calcite, dolomite, hematite, halloysite, strontianite, gypsum, and pyrite. During the formation of Koşuburnu bentonite, elemental mobility occurred due to progressive alteration resulting in enrichment of MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compounds, Cs, Hf, Nb, Ta, Th, Y, Zn, light rare earth elements (LREE), and heavy rare earth elements (HREE), while depletion of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub> compounds, Rb, Sr, and U. The highest loss occurred in Na<sub>2</sub>O, while highest enrichment occurred in Cs. Compared to the parent rock, Cs enrichment in the bentonite is 3.2 to 17 times, and MgO enrichment is 1.29 to 3.17 times relative to the felsic upper crust, indicating external sources of Mg and Cs delivery (hydrothermal). Similarly, a Zr/Hf ratio greater than chondritic value (36.6) reflects hydrothermal alteration (37.33). High Th/U ratios (5.68 to 50.30) and losses of U and V in bentonite samples occurred due to the effects of meteoric water-assisted Mg-poor, Fe-rich hydrothermal solutions, reflecting the initial stage of alteration. LREE and HREE enrichments to varying degrees are attributed to local temperature and pressure changes in the alteration environment and compositional differences in the parent rock (rhyolitic-trachyandesitic).*

**Keywords:** Alteration, bentonite, element mobilization, Koşuburnu.

## **GİRİŞ**

Bentonit; volkanik kül veya tüflerin (sulu ortamda) diyajenetik alterasyonu, magmatik kayaların hidrotermal alterasyonu (döterik alterasyon dâhil) ve göl ve sabka ortamlarında smektit çökeli ile oluşur (Grim ve Güven, 1978; Christidis, 2008; Christidis ve Huff, 2009; Köster, 2018). Diyajenetik alterasyonda volkanik kül, tüf veya piroklastik kayalar, yerinde (in-situ) altere olur ve stratiform özellik gösterirler. Hidrotermal alterasyon yoluyla oluşan bentonitler, büyük oranda çatlak, kırık ve faylar ile ilişkili olup, düzensiz (kama, mercek, vb)

veya stratiform kütleler halinde bulunmakta olup, ana kayadan bentonite doğru mineralojik zonlanma gösterirler (Belousov ve Krupskaya, 2019). Bu çalışmada 1:25.000 ölçekli Ayvalık İ17-d1 topoğrafik paftasında yer alan ve Miyosen yaşlı Arıklı İgnimbiriti ile ilişkili olan Koşuburnu bentonitinin mineralojisi, alterasyon sırasında ana, eser ve nadir toprak elementlerinin mobilizasyonu incelenmiştir.

## **MATERYAL ve METOT**

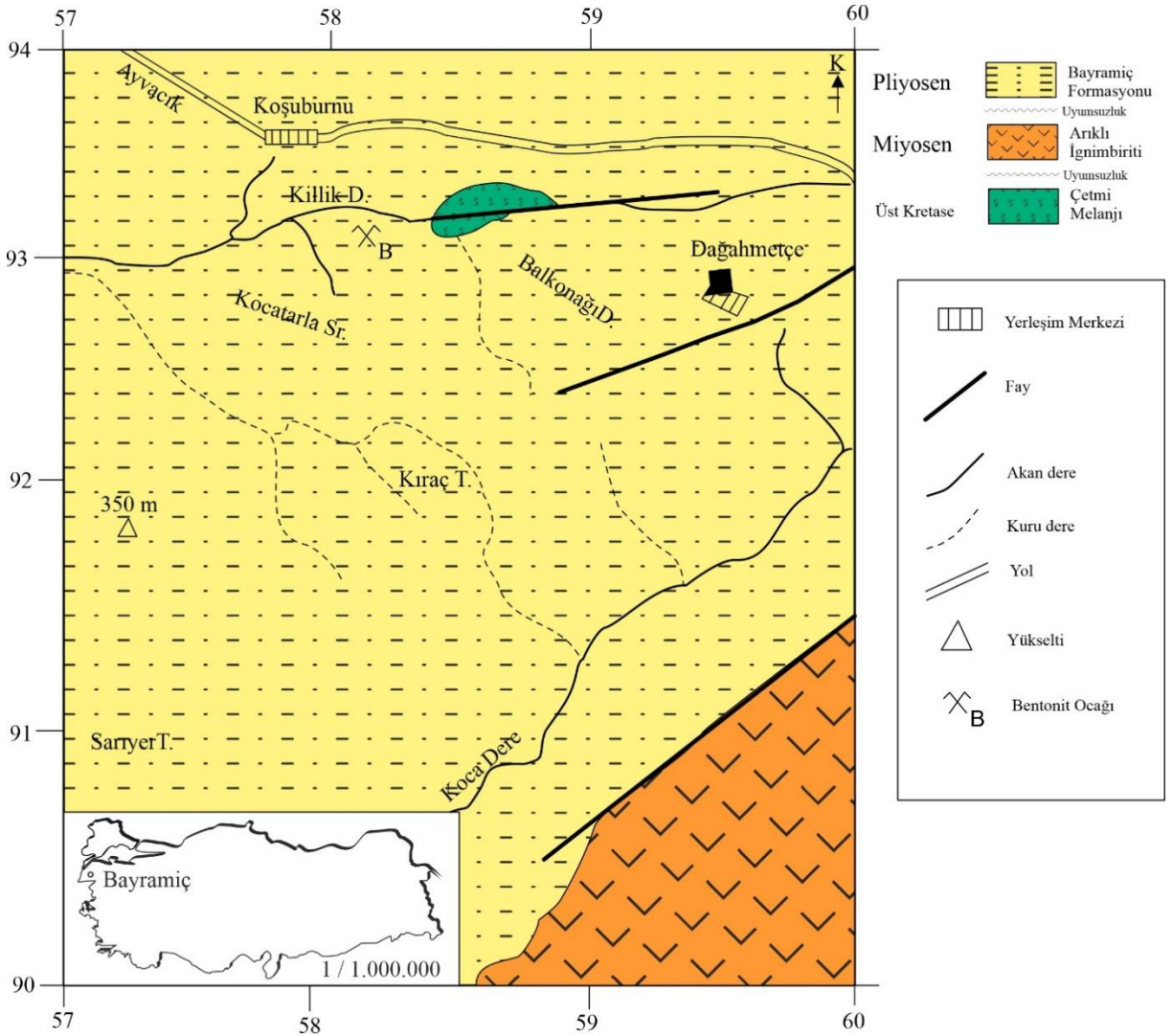
İnceleme alanından sistematik olarak petrografik, mineralojik ve kimyasal analiz amaçlı toplam 35 adet örnek alınmıştır. Derlenen tuf örneklerinden yapılan petrografik ince kesitler Balıkesir Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü Mineraloji-Petrografi Anabilim Dalı Laboratuvarı'ndaki Olympus CX31-P marka polarizan mikroskobu ile incelenerek örneklerin mineralojik bileşimleri ve dokusal özellikleri belirlenerek kayaç adlamaları yapılmıştır. 12 adet bentonit örneğinin X-ışınları difraksiyonu (XRD) incelemeleri İTÜ Maden Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü'nde Bruker D8 Advance model XRD cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kil mineralojisinin tespiti için <2µm taneler saf suda dağıtılarak santrifüj ile ayrılmış ve kil fraksiyonu cam slaytlar üzerine serilerek atmosfer koşullarında kurumaya bırakılmıştır (Brindley ve Brown, 1980). Kil fraksiyonundan yönlendirilmiş numuneler üzerinde normal, etilen glikollü ve 550°C'de fırınlanmış XRD çekimleri yapılmıştır. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) incelemesi İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi Elektron Mikroskop Laboratuvarındaki JEOL-T330 model elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir. 9 adet bentonit ve 1 adet ana kayaç örneğinin major oksit, eser element ve Nadir Toprak Element (REE) analizleri Acme Analytical Laboratories (ACME-Kanada) laboratuvarlarında yaptırılmıştır. Major oksit analizlerinde ICP-ES (Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry) yöntemi, eser element ve nadir toprak element analizlerinde ise ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) yöntemi uygulanmıştır.

## JEOLOJİ-PETROGRAFI

İnceleme alanı, 1:25.000 ölçekli Ayvalık İ17-d1 topoğrafik paftası içinde yaklaşık 15 km<sup>2</sup>'lik bir alanı kapsar. İnceleme bölgesindeki en yaşlı birim Üst Kretase yaşlı Çetmi Melanjı'na ait serpantinleşmiş peridotitlerdir (Şekil 1). Serpantinleşmiş peridotitler üzerine uyumsuzlukla Orta-Üst Miyosen yaşlı Arıklı İgnimbiriti gelir. En üstte ise Pliyosen yaşlı Bayramiç Formasyonu (konglomera, kumtaşı, çamurtaşı) bulunur (Duru vd., 2007; Duru vd., 2012). İnceleme alanındaki Çetmi Melanjı'na ait; (ofiyolitik kökenli) serpantinize peridotitler (Şekil 2a) bölgenin kuzey-kuzey doğusunda Killik dereye dar bir alanda mostra verir ve Killik dereye tüfler ile olan dokanağı faylıdır (Şekil 1). Koyu yeşilimsi kahve renkli, bol çatlaklı, kırıklı olan birimin çatlakları manyezit (Şekil 2b) ve yer yer de kalsit dolguludur. Peridotitler yer yer tümüyle serpantinleşmiş ve tipik elek dokulu görünüm kazanmıştır.

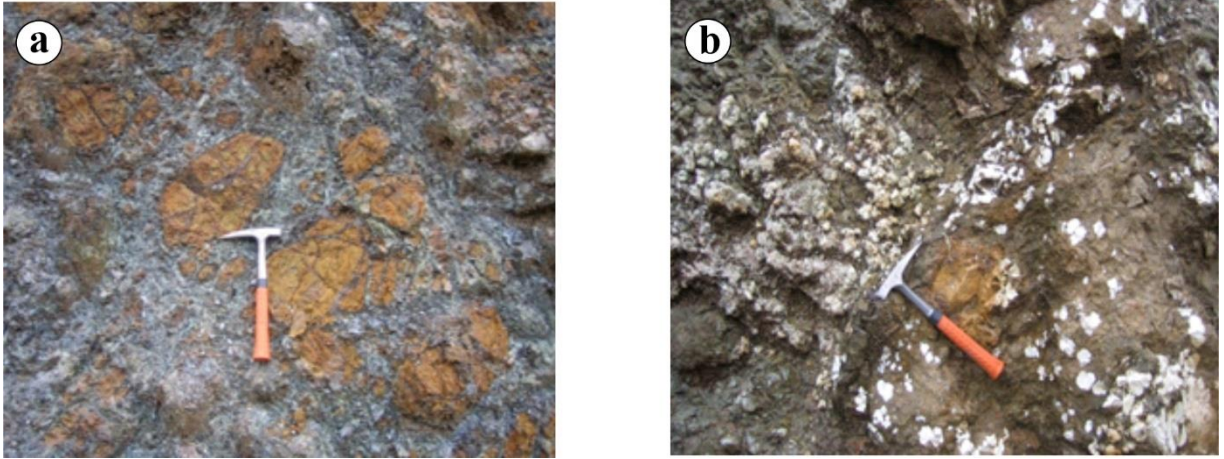
**Arıklı ignimbiriti tüfleri;** riyolitik, dasitik, andezitik karakterli camsal tuf ve litik tüflerden meydana gelmiştir. Bölgenin güneydoğu kesimlerinde izlenen koyu grimsi, kahverengimsi renkli tüfler; yer yer ileri derecede ayrılmış olup, bol çatlaklı ve kırıklıdır. Bayramiç formasyonu ile olan dokanağı faylı olan tüfler Vural (2006) tarafından yapılan çalışmada (Şekil 1) Alakeçi-Kısacık Volkanikleri (başlıca andezit, lapilli taşı, riyolit, litik kristal tuf, dasitik tuf, andezitik tuf, ilksel kayacı tanınamayan altere volkanik kayalar ve ignimbiritler) olarak tanımlanan birimin bir kısmı ile; Kılıç vd., (2009) tarafından tanımlanan ignimbiritik tüfler ile litolojik benzerlik gösterir. Tüflere ait örneklerde litik malzeme, feldspat, biyotit, kuvars, hornblend ve opak mineraller, çoğunlukla camsal hamur içinde izlenir. Litik malzeme büyük oranda 50-200 mikron arasında değişebilen boyutlarda volkanik ve metamorfik kayaç parçalarından oluşmaktadır (Akbulut, 1989).

Volkanik kayaç parçaları çoğunlukla andezitik karakterli olup, büyük oranda ayrılmıştır. Metamorfik kayaç parçaları alterasyondan çok fazla etkilenmemiş olup, ilksel dokularındaki mineral yönelimleri gösterirler. Küçük yarı öz şekilli plajiyoklaslar, kırılanmış ve ayrılarak kile dönüşmüştür. Kül boyutlu matriks ayrılarak killeşmiş, silisleşmiş ve yer yer de karbonatlaşmıştır. Dasitik karakterli tüflerde kemirilmiş kuvars, alkali feldspat ve plajiyoklaslarla beraber volkanik kayaç parçaları, uzamış küçük pomza parçaları izlenir. Volkan camı çoğunlukla killeşmiş, silisleşmiştir.



Şekil 1. İnceleme alanının yer bulduru ve jeoloji haritası. (Duru vd. 2007)'den değiştirilmiştir.

Figure 1. Location and geological map of the study area (modified after Duru et al. 2007).



Şekil 2. İnceleme alanının kuzeydoğusunda Killik derede; a) Serpantinize peridotitler ve b) manyezit oluşumları.

*Figure 2. In Killik stream (in the northeast of the study area), a) Serpentinized peridotites, b) magnesite formations.*

İgnimbiritik özellik gösteren örneklerde biyotit, plajiyoklaz ve kuvars mineralleri, kayaç parçaları ve volkan camı gözlenir. Yer yer uzamış cam kıymıkları ötaksitik doku oluşturmuştur. Plajiyoklaslar killeşmiş serisitleşmiştir. Benzer olarak volkan camı silişleşmiş killeşmiş olarak izlenmektedir. Tüflerde alterasyon sonucunda killeşme, yer yer karbonatlaşma ve demirleşme meydana gelmiştir.

**Bayramiç Formasyonu;** inceleme bölgesinde ortalama 10-15 metre kalınlık gösteren gri, açık sarımsı renkli başlıca yarı köşeli yuvarlak şist, mermer, kireçtaşı, ultrabazik ve volkanik kayaç çakılları ile çakıllı kaba kumtaşlarından meydana gelmiştir. Geniş alanlarda mostra veren (Kocatarla sırtı, Kırış Tepe, Sarıyer Tepe) birim, tüfler üzerinde yaklaşık yatay konumdadır (Şekil 3). Tabanda belirsiz kalın tabakalı polijenik konglomeralar ile başlayan birim, üstte doğru karbonat ara seviyeli kaba kumtaşları ile devam eder. Killik Dere'nin güneydoğusunda bulunan bentonit yatağı (Koordinat: 93250/58375) yaklaşık 10 metre kalınlık gösterir (Şekil 1). Alt kesimi gözlenemeyen bentonit seviyesi üstte ayrılmış tüfler ile örtülüdür (Şekil 4). Bentonit, alt seviyelerde yaklaşık 1-1,5 metre kalınlıktaki az kumlu ve küçük çakıllı kırmızımsı-turuncu renkli bir seviye ile başlar. Bu kesimdeki yaklaşık 0.5-1 cm büyüklüğündeki (küçük) çakıllar-kırıntılar; ayrılmış volkanik kaya ve peridotit karakterlidir. Orta kesimlerinde (3-5 metre kalınlıkta) ise pembemsi-sarı renkli, seyrek kum ve çakıllı olup;



sabunumsu özellik gösterir ve nadiren jips içerir. Üst kesimlerine doğru turuncu renkli, bol çakıllı ve kumlu bentonit özelliği gösterir. Bentonit içinde bulunan çakıllar çoğunlukla andezitik ve/veya dasitik bileşimli tüf karakterindedir.



Şekil 3. Yaklaşık 10-15 metre kalınlıktaki Bayramiç Formasyonunun Killik Dere güney doğusundaki mostraları (Altta bentonit (beyaz kesimler) ile geçişli ayrışmış tüfler (pembe-kahverengimsi kesim) ve üstte (yaklaşık) yatay konumlu Bayramiç Formasyonu).

*Figure 3. Bayramiç Formation outcrops (approximately 10-15 meters in thickness) in the South-east of Killik Stream (At the bottom, transitionally weathered tuffs (pink-brownish) with bentonite (white sections) and on the top, horizontally positioned Bayramiç Formation).*

Tüm seviyeler yer yer birbirleri ile girik-merceksel ilişkilidir. Killik Dere boyunca doğu-batı yönünde yaklaşık 500 metre uzanımına sahip olan bentonitler 3 ila 5 derece güneye doğru eğimlidir. Bentonitlerin üstünde bulunan tüfler ise pembemsi renklidir. Yer yer silisleşmiş olan bu tüfler ortalama 5-8 metre kalınlıktadır.

## **MİNERALOJİ**

Koşuburnu bentonitine ait 12 adet bentonit örneğinin mineralojik bileşimleri (tüm kayaç ve kil boyutu) XRD incelemeleri ile belirlenmiştir. Buna göre; dioktaedral smektit (Ca-montmorillonit, Na-montmorillonit), karışık tabakalı illit-smektit (I/S), illit, halloysit (10°A) ve

kaolinit belirlenen esas kil mineralleridir. Opal-C,  $\alpha$ -kristobalit, feldspat, kalsit ve hematit bileşime giren diğer minerallerdir.

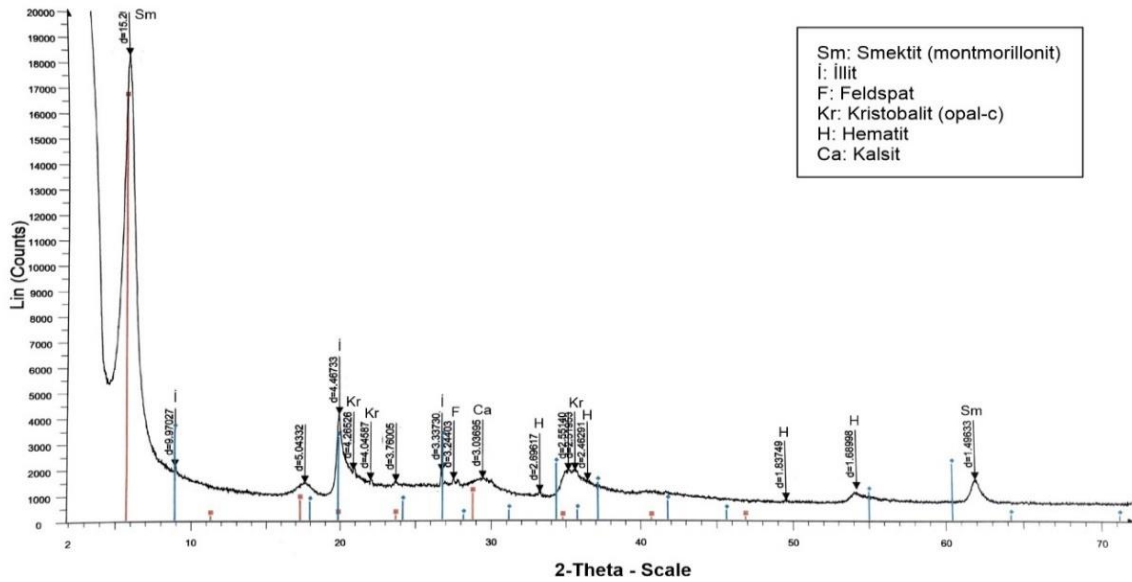
XRD incelemelerinde 1,48580-1,49729°A arasında değişen  $d_{(060)}$  değerlerine sahip smektitlerin, dioktaedral smektit (montmorillonit) olduğu belirlenmiştir (Brindley ve Brown, 1980). Kil boyutu XRD incelemelerinde  $d_{(001)}$  değerleri 11.632°A ile 12.628°A arasında değişim gösteren smektitlerin Na-montmorillonit;  $d_{(001)}$  değerleri 15.086°A ile 15.497°A arasında değişen smektitlerin ise Ca-montmorillonit olduğu belirlenmiştir (Brindley ve Brown, 1980; Wilson, 1987). Etilen glikol ile doyurmada  $d_{(001)}$  yansımalarının 17.327°A'a değiştiği ve 550 °C ısıtma sonucunda ise 9.21-9.93°A arasında yıkıldığı görülmüştür (Şekil 4, 5). Karışık tabakalı illit-smektit (I/S), 8.5°A ve 5.6°A'daki pikleri ile belirlenmiştir (Inoue vd., 2004). 4.17°A ve 4.46°A'deki pikleri ile tanımlanan ve özellikle bentonitin tüflerle olan sınır kesimlerinde izlenen kötü kristalli kaolinit, çoğunlukla feldspat ile birlikte dir.

Opalin silika, genel formülü  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  olan doğal hidratlı bir silikadır ve XRD ölçümlerine göre üç kategoriye ayrılır; Opal-C, Opal-CT ve Opal A. Opal-C, belirgin XRD deseni ile görülen "iyi düzenlenmiş  $\alpha$ -kristobalite" yapısına sahiptir (Jones ve Segnit, 1971) ve %20-30 tridimit tabakası kapsar (Graetsch, 1994). XRD incelemesinde; Opal-A sadece 4.0°A'deki geniş pik; Opal-C, 4.04°A ve 2.5°A'de belirgin (keskin) pikleri ve Opal-CT ise yaklaşık 4.1°A, 2.5°A ve 4.27°A'deki pikleri ile birbirinden ayırt edilir (Jones ve Segnit, 1971; Hatipoğlu vd., 2015; Sodo vd., 2016). Ayrıca Opal-C için, 3.13°A ( $2\theta = 28.48^\circ$ ) ve 2.84°A ( $2\theta = 31.46^\circ$ ) ek pikleri verilir (Elzea vd., 1994). Opal-C ve Opal-CT, silika yönünden zengin çözeltilerden doğrudan çökelebildiği gibi (Flörke vd., 1991, 1995), diyajenez sürecinde gerçekleşen Opal-A  $\rightarrow$  Opal-CT  $\rightarrow$  Opal-C  $\rightarrow$  Kuvars dönüşümünde ara faz olarak oluşur ve bu dönüşüm sırasında 4.0°A'deki pik 4.04°A'e değişim gösterir (Murata ve Nakata; 1974). İnceleme konusu bentonit örneklerinde Opal-C, (101) yüzeyine ait tipik 4.04226°A-4.04752°A arasında değişen düzenli-keskin; 2.49281°A ile 2.51°A arasında değişen keskin pikleri ve ayrıca 3.13 °A ve 2.84 °A'deki küçük pikleri ile tanımlanmıştır. İncelenen örneklerde Opal-CT'ye ait olan 4.1°A ve 4.27°A esas piklerinin gözlenmeyişi Opal-C'nin diyajenetik süreçlere bağlı olarak oluşmadığına işaret eder.

ICDD (Uluslararası Kırınım Veri Merkezi, <http://www.icdd.com> PDF-2 veri tabanındaki sentetik  $\alpha$ -kristobalit standardı için (101) yüzeyine ait yansıma 4.055°A (Hemenway) olarak verilmektedir. Diğer taraftan;  $\alpha$ -kristobalit için diğer ana pikler sırasıyla 3.12°A, 2.83°A ve

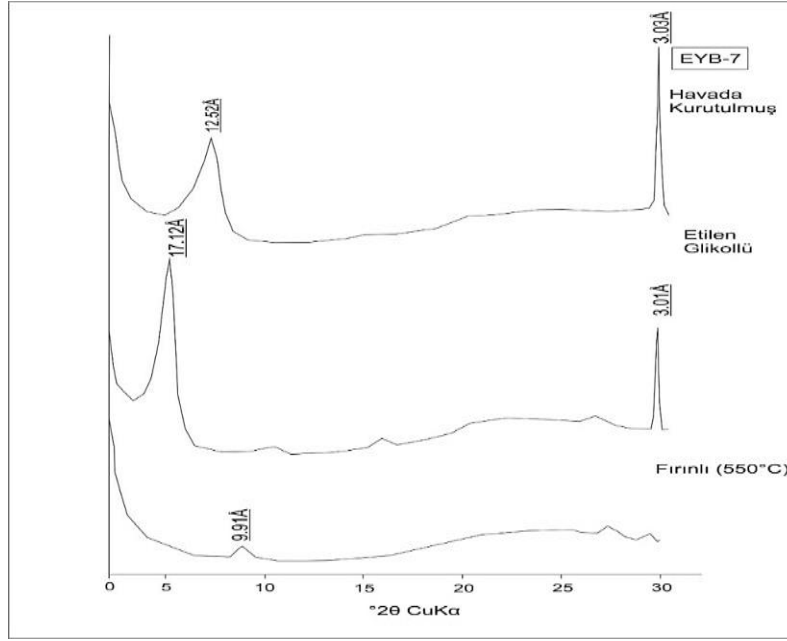


2.48 °A olarak verilir (Curtis vd., 2019). Düzensiz  $\alpha$ -kristobalit (yüksek sıcaklık) için ise (101) pik aralığı  $d(101) = 4.081^\circ\text{A}$ 'dır (Damby vd., 2014). İnceleme konusu bentonit örneklerinin bir kısmında gözlenen ve (101) yüzeyine ait yansımaları  $4.05022^\circ\text{A}$  ile  $4.05715^\circ\text{A}$  arasında değişmekte olan bu pikler  $\alpha$ -kristobalite ait olmalıdır. Halloysit, piroklastik kayaçların hidrotermal döterik alterasyonu sonucunda oluşan bentonit yataklarında montmorillonit'in bozunması sonucunda ve kristobalit çökmesi ile birlikte aynı anda oluşabilmektedir (Watanabe vd., 1992; Damian vd., 2021). Bazı bentonit örneklerinde Opal-C ve/veya  $\alpha$ -kristobalit ile birlikte, özellikle de fay zonuna yakın kesimlerde  $7.44^\circ\text{A}$  ve  $4.43^\circ\text{A}$ 'deki temel yansımaları (Brindley ve Brown, 1980; Ece ve Schroeder, 2007) ile belirlenen halloysit ( $10^\circ\text{A}$ ); hidrotermal süreçler ile ilişkili oluşumu işaret etmektedir.



Şekil 4. Bentonit örneği tüm kaya X-ışınları difraktogramı.

Figure 4. The x-ray diffraction pattern of whole rock sample of bentonite.



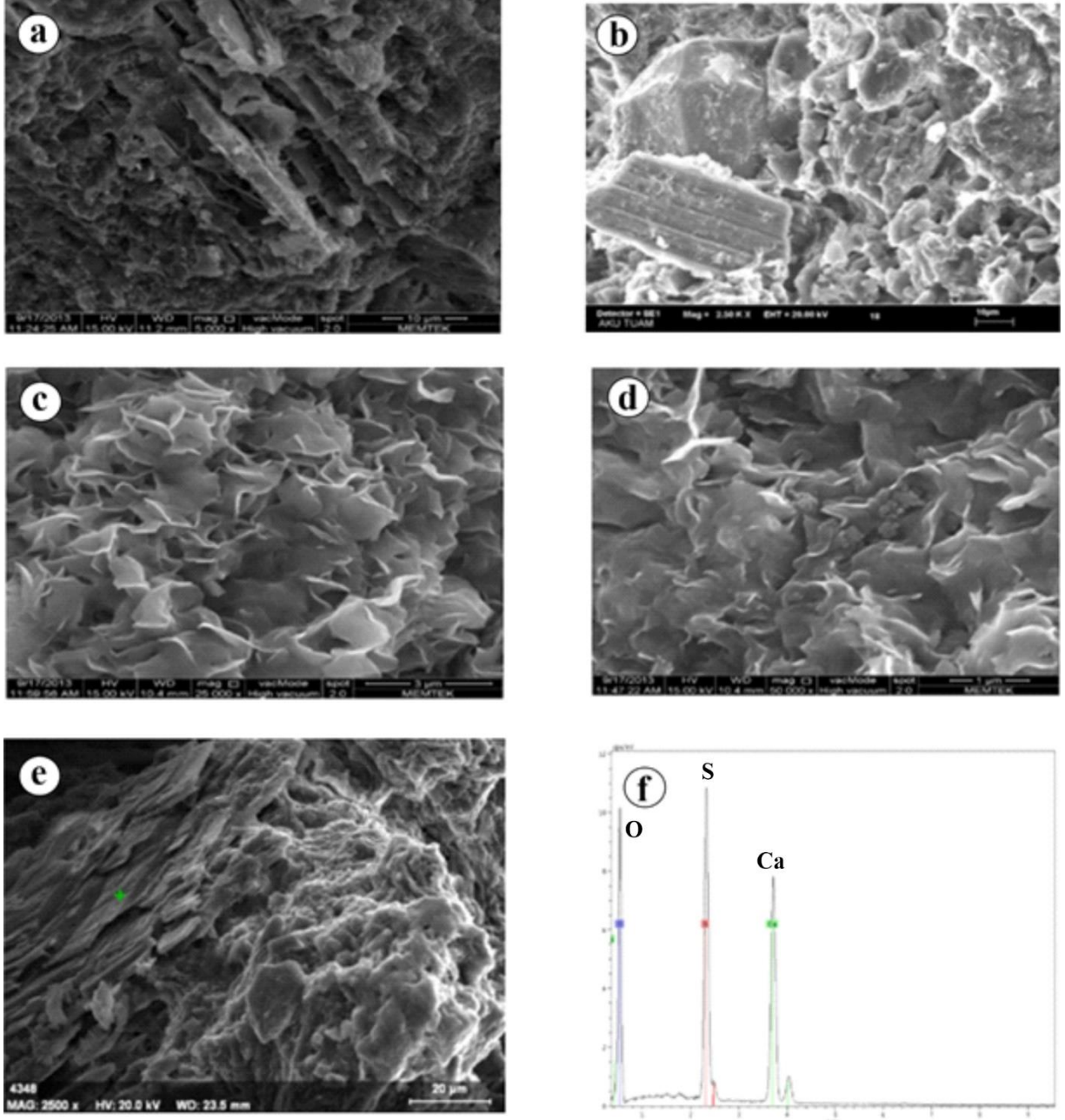
Şekil 5. Na-montmorillonit kil boyutu x-ışınları difraktogramları.

Figure 5. The x-ray diffraction patterns of Na-montmorillonite clay particle sizes.

### Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) İncelemeleri

Taramalı elektron mikroskop incelemelerinde montmorillonit-baydellit serilerinde en yaygın morfoloji kıvrımlı-dalgalı yapraksal morfolojidir (Anderson ve Reynolds, 1966; Güven ve Peace, 1975). Diğer taraftan; gül şekilli (rosetta-shaped) morfoloji montmorillonitin volkanik camdan itibaren oluşmaya başladığı evreyi işaret eder (Henning ve Störr, 1986). Bal peteği (honey comb) morfolojisi ise boşluklardaki dehidratasyona bağlı olarak oluşmaktadır (Christidis vd., 1995). Koşuburnu bentonit örneklerinde yapılan SEM incelemelerinde; volkanik camdan smektite dönüşümün gerçekleştiğini gösteren psödomorfik yapılar (Şekil 6a) ve Wyoming tipi bentonitlerde tipik olarak gözlenen ve (volkanik camdan itibaren) smektit oluşumunun ilk evresini yansıtan gül şekilli (rosetta-shaped) morfoloji; bentonit ile volkaniklerin sınır bölgelerine yakın kesimlerdeki örneklerde (Şekil 6c) gözlenmiştir. Bunun dışında tüflerin boşluklarındaki dehidratasyona bağlı olarak gelişen bal peteği benzeri globüler smektit morfolojisi belirlenmiştir. Diğer taraftan; feldspatların dissolüsyonu ile smektit gelişimi özellikle XRD incelemelerinde feldspat tespit edilen örneklerde gözlenmektedir (Şekil 6b). EDX analizlerinde  $SO_4$  yönünden zengin olan ve bentonit alt seviyelerindeki örneklerde belirlenen mineral oluşumlarının bir kısmı anhidrit (Şekil 6 d, e,f) olarak

belirlenmiş,  $\text{SO}_4$  fazlalığının ise anhidrit/jips oluşum süreci ile ilişkili olabileceği öngörülmüştür.



Şekil 6. Bentonitlerin SEM görüntüleri. (a) Volkanik camın smektite yerdeğişimi sonucu oluşan psödomorfik yapılar ve ipliksi illit. (b) Feldspat üzerinde smektite dönüşüm. (c) Gül şekilli (rosetta-shaped) morfoloji. (d) Smektitin illite dönüşümü. (e) Anhidrit minerali. (f) EDX (CaO: % 43.47,  $\text{SO}_3$ : % 56.53).

*Figure 6: SEM images of bentonites. a) Pseudomorphic structures and fibrous illite resulting from the smectite alteration of volcanic glass. b) Smectite transformation on feldspar. c) Rosette-shaped morphology. d) Smectite to illite transformation. e) Anhydrite mineral. f) EDX (CaO: %43.47, SO<sub>3</sub>: %56.53).*

## **JEOKİMYA**

Bentonite dönüşüm sırasında gelişen alterasyonun özellikleri ve bentonitleşme sırasında gerçekleşen element hareketliliğini belirleyebilmek için inceleme bölgesinden derlenen 10 adet örneğin kimyasal analizleri yapılmıştır. Ana kaya (FB1) ve bentonit örneklerinin (9 adet) ana element, eser element, nadir toprak element içerikleri ve bazı parametreler Çizelge 1’de, alterasyon indeksleri Çizelge 2’de verilmiştir.

### **Ana Elementler**

Koşuburnu bentonitlerinde SiO<sub>2</sub> değerleri %51.39 ile %54.60; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> değerleri %12.46 ile %18.85; MgO değerleri %2.82 ile % 6.90; CaO değerleri % 1.69 ile % 6.04 arasında; ateş kaybı (A.K) ise %16.3 ile %21.2 arasında değişmektedir (Çizelge 1). Kimyasal Ayrışma İndeksi (CIA) = $[\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})]\times 100$  şeklinde ifade edilir ve ana kayacın kimyasal ayrışma derecesi ile ilişkili olup, feldspatların kile dönüşüm ölçüsü olarak kullanılır. CIA değerleri, kil minerallerinin artışına bağlı olarak artış gösterir ve 60-80 arasındaki CIA değerleri orta derecede alterasyona, 80 üzerindeki değerler ise yüksek derecede alterasyona işaret eder (Nesbitt ve Young, 1982; Othmann vd., 2022). İncelenen örneklerdeki CIA değerleri 66.13 ile 88.67 arasında değişim gösterir (Çizelge 2). Buna göre; örneklerin CIA değerleri kimyasal ayrışma derecesinin orta-yüksek olduğunu ve feldspatların bozularak kile dönüştüğünü ifade eder. SEM incelemelerinde feldspat üzerinde gelişen smektitlerin belirlenmesi bu durumu desteklemektedir. Diğer taraftan; FB<sub>1-6</sub> örneklerinde 86.90 ile 88.67 arasında değişim gösteren CIA değerleri, FBC<sub>1-4</sub> örneklerinin CIA değerlerinden (66.13-78.45) daha yüksektir ve FB<sub>1-6</sub> örneklerinde killeşme daha fazladır.

Alterasyon indekslerinden Ishikawa İndeksi (AI)= $100 (\text{K}_2\text{O} + \text{MgO}) / (\text{K}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO})$ ; serisit ve klorit alterasyon şiddeti ve hidrotermal alterasyon sisteminde plajiyoklas mineralinin bozunmasının belirlenmesinde kullanılır (Ishikawa vd., 1976). Klorit-Karbonat-Pirit İndeksi (CCPI) = $100 (\text{MgO}+\text{FeO}) / (\text{MgO}+\text{FeO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  ise, Fe veya Mg yönünden

zengin minerallerin (yoğun) alterasyonu ile ilişkilendirilir (Large vd., 2001). Buna bağlı olarak Ishikawa İndeksi (AI) ile Klorit-Karbonat-Pirit İndeksi (CCPI) arasındaki ilişkiyi yansıtan “alterasyon kutusu” diyagramı, alterasyon şiddeti ve diyajenetik alterasyon ile hidrotermal alterasyon ayırımında kullanılmaktadır.

AI değerleri 50’den büyük olduğu zaman, hidrotermal alterasyon etkisinden bahsedilir (Siritongham vd., 2020). İnceleme konusu bentonit örneklerindeki (AI) değerleri 44.21 ile 92.87 arasında; (CCPI) değerleri ise 79.16 ile 95.98 arasında değişim gösterir. Gerek (AI) ve gerekse (CCPI) değerleri FB<sub>2</sub>, FB<sub>3</sub>, FB<sub>4</sub>, FB<sub>5</sub> ve FB<sub>6</sub> örneklerinde daha yüksek olup, FB<sub>1-6</sub> örneklerinde alterasyon şiddetinin daha yüksek olduğunu göstermektedir (Çizelge 2). Diğer taraftan; FBC<sub>2</sub> örneği hariç diğer örneklerde 50’nin üzerinde olan (AI) değerleri, hidrotermal alterasyonu işaret etmektedir. Aynı şekilde AI-CCPI “alterasyon kutusu” diyagramına göre örneklerin dağılımları, hidrotermal alterasyonu yansıtan bir dağılım sergiler (Şekil 7).

Koşuburnu bentonit örneklerinin ana kayaca (FB<sub>1</sub>) göre normalize edilmiş ana element içeriklerinin dağılımına bakıldığında (Şekil 8a); alterasyon ile birlikte gerçekleşen element hareketliliğine bağlı olarak, MgO tüm örneklerde zenginleşirken Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O ve TiO<sub>2</sub> tüm örneklerde fakirleşmiştir. En fazla kayıp Na<sub>2</sub>O’da meydana gelmiş, bunu sırasıyla K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub> ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> izlemiştir. CaO bir örnekte zenginleşirken diğer örneklerde fakirleşmiş, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> izafi zenginleşme göstermiştir (Şekil 8a).

Koşuburnu bentoniti içindeki tespit edilen  $\alpha$ -kristobalit, opal-C ve kuvars ortamdaki kalıntı serbest silisin doğrudan çökmesi ile ilişkili olmalıdır. Al, volkanik kül’ün kimyasal ayrışması, taşınması ve diyajenezi sırasında çoğunlukla immobil davranır. Al’un bentonitte zenginleşmesi ise çoğunlukla alterasyon esnasında erimeyen kalıntı malzemede birikme (yerinde zenginleşme) şeklinde gerçekleşir (Christidis, 1998; Kiipli vd., 2017; Hong vd., 2019). Diğer taraftan; volkanik camın dönüşümü sırasında Al’un kil mineralleri yapısına girmesi sonucunda bentonitte Al zenginleşmesi gerçekleşebilir (Broxton vd., 1987; Altaner ve Grim, 1990). İncelenen örneklerdeki kısmi Al zenginleşmesinin, yerinde zenginleşme ve Al’un yeni oluşan kil minerallerinin yapısına girmesi nedeniyle gerçekleşmiş görünmektedir. XRD ve SEM incelemelerinde belirlenen feldspat, smektit, kaolinit gibi mineraller bu durumu desteklemektedir. Düşük miktarda Mg içeren asidik volkanik kayaların bentonite dönüşümünde bentonitleşme ortamına sıvı faz ile yeterli Mg getirimi sağlanması gerekir ve bu Mg, gerek bentonitleşen ana kayalardan ve gerekse dış kaynaklı getirim şeklinde

olabilmektedir (Christidis, 1998; Christidis ve Dunham, 1997; Namayandeh vd., 2020). İnceleme konusu bentonit örneklerinde ana kayaca göre dereceli olarak 1.29 ile 3.17 kat zenginleşen MgO, dış kaynaklı zenginleşmeye işaret eder ve Mg'un bir kısmı smektit oktaedral yapısında tutulmuş bir kısmı da örneklerde belirlenen dolomit oluşumunda kullanılmıştır.

Volkanik külün transformasyonu sırasında; smektit veya zeolit oluşumunu alkali elementler kontrol eder (Christidis vd., 1995; Hay ve Guldman, 1987). Buna göre alkaliler ortamdaki taşınmaz ise  $(Na^+ + K^+) / (H^+)$  oranı yükselir ve smektit yerine zeolit oluşur. Koşuburnu bentonit örneklerinin ana kayaca göre normalize edilmiş diyagramında alkalilerin kayba uğraması ve bentonitte zeolit minerali tespit edilmeyişi; alterasyon ile birlikte alkalilerin sistemden taşındığını gösterir. Tüketilen Ca; Ca-montmorillonit ve kalsit, tüketilen Na; Na-montmorillonit ve tüketilen K ise illit oluşumunda kullanılmış olmalıdır.  $TiO_2$ ; bentonit oluşumu sırasında immobil davranır (Zielinski, 1985; Kiipli vd., 2017). Mobil olması, oluşum ortamındaki (özellikle hidrotermal alterasyon ortamında) pH'a bağlıdır ve hidroksit  $(Ti(OH)_4)$  olarak asit ortamda (pH: 5-6)  $Al_2O_3$ 'e göre daha fazla eriyebilir (Loughnan, 1969; Finlow-Bates ve Stumpfl, 1981).

Tablo 1. Koşuburnu bentoniti tüm kayacın kimyasal analiz sonuçları (A.K: Ateş kaybı, FB<sub>1</sub>: Ana kaya, FB<sub>2-6</sub> ve FBC<sub>1-4</sub>: Bentonit).

Table 1. Chemical analysis results of the Koşuburnu bentonite whole rock (LOI: Loss of Ignition, FB<sub>1</sub>: Parent rock, FB<sub>2-6</sub> and FBC<sub>1-4</sub>: Bentonite).

Ana Elementler (% ağırlık)										
Örnek	FB <sub>1</sub>	FB <sub>2</sub>	FB <sub>3</sub>	FB <sub>4</sub>	FB <sub>5</sub>	FB <sub>6</sub>	FBC <sub>1</sub>	FBC <sub>2</sub>	FBC <sub>3</sub>	FBC <sub>4</sub>
SiO <sub>2</sub>	56.97	52.98	53.82	53.57	54.35	53.71	54.6	54.33	51.39	52.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.93	16.44	16.68	16.72	16.99	16.6	16.5	18.85	12.46	14.47
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.74	2.55	2.76	2.74	2.64	2.65	1.77	1.94	1.37	1.54
MgO	2.17	5.6	5.57	5.7	5.31	5.78	4.73	2.82	6.9	5.97
CaO	5.22	1.88	1.74	1.69	1.75	1.65	3.75	4.1	6.04	3.93
Na <sub>2</sub> O	2.09	0.15	0.18	0.12	0.17	0.12	0.26	0.43	0.07	0.09
K <sub>2</sub> O	2.88	0.38	0.45	0.34	0.64	0.35	0.52	0.77	0.27	0.28
TiO <sub>2</sub>	0.59	0.32	0.34	0.34	0.34	0.34	0.15	0.22	0.08	0.09
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.12	0.06	0.06	0.06	0.04	0.07	0.02	0.04	0.01	0.01
MnO	0.14	0.09	0.09	0.08	0.05	0.08	0.04	0.02	0.03	0.06
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.002	0.002	0.004	0.005	0.004	0.004	0.002	0.003	0.002	0.002
A.K	9	19.3	18	18.22	17.4	18.4	17.5	16.3	21.2	20.6
Toplam	99.82	99.75	99.74	99.6	99.73	99.72	99.8	99.84	99.82	99.79
Eser Elementler (ppm)										
Ba	500	361	365	327	419	413	419	550	105	129
Be	1	4	6	3	6	4	1	1	1	3
Co	7.6	3	2.7	3.3	2.4	3.2	4.2	4.8	0.9	0.9
Cs	1.2	4.3	3.6	3.3	2.8	5.3	23.8	41.5	10.4	6.4



Büyükkahraman ve Çoban, 2024

Ga	15.5	16.1	16.1	16.1	14.5	15.2	17.6	18.3	12.4	12.8
Hf	3.6	10.4	10.9	11.7	11.9	11.1	4.6	4.8	3.9	4.7
Nb	9.6	21.3	21.6	22.7	21.7	21	23.5	25.6	17	18.5
Rb	83.3	16.9	29.3	16.9	15.4	20	35.1	52.8	15.5	16.9
Sn	2	4	3	4	3	3	5	4	5	6
Sr	205.9	93.8	88.9	87.6	93.7	89.1	113.7	93.8	139.4	113.7
Ta	0.7	1.5	1.3	1.5	1.8	1.5	2.1	2.7	1.6	1.9
Th	8.8	50.2	50.3	49.9	51.4	49.7	36.8	35.8	34.5	39.4
U	1.9	1.2	1	1.4	2.1	1.2	1.2	1.5	2.2	0.8
V	99	34	33	32	28	33	29	39	14	22
W	1.4	1.8	1.4	15.4	4.2	3.1	2.8	3.4	1	2.1
Zr	133.3	379.8	410	439.1	443.4	420	118.6	101.3	98.1	106.5
Y	21	25.5	23.8	25.4	19.7	25.7	32.1	34.9	28.5	30.8
Mo	2.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Cu	11.2	6.6	6.8	154	51.8	23.8	22	25.6	7.1	13.8
Pb	7.2	44	39.3	40.1	29.9	38.3	44.2	30.7	42.8	46.9
Zn	41	20	22	702	146	84	152	40	46	162
Ni	2.1	5.9	6.6	6.6	8	4.8	8.1	10.1	3.7	7.5
As	2.1	2.8	2.1	1.3	1.3	2	22.7	28.4	19.3	14.5
Au(ppb)	3.5	1.5	0.5	4.9	0.5	1.1	0.5	0.5	0.5	0.1
<b>Nadir Toprak Elementleri (ppm)</b>										
La	24.2	75.9	74.8	81	72.2	81.2	24.9	16.5	28.8	28.9
Ce	46.3	149.7	145.5	146.5	120.6	147.8	49.6	36.6	52.9	63.4
Pr	5.14	15.43	15.72	15.9	14.56	16.47	5.59	4.19	6.38	6.42
Nd	19.4	52.7	54.8	55	48.7	58.5	21.1	15.2	23.7	21.9
Sm	3.94	8.5	8.6	8.67	7.57	9.12	4.73	4.17	5.61	5.47
Eu	0.99	1.57	1.63	1.7	1.49	1.79	0.49	0.7	0.33	0.31
Gd	3.75	6.32	7.16	7.45	5.77	6.97	5.26	4.57	5.29	5.27
Tb	0.61	0.85	0.85	0.9	0.74	0.89	0.88	0.89	0.76	0.96
Dy	3.34	4.51	4.58	4.46	3.82	4.81	4.69	5.67	4.18	5.21
Ho	0.78	0.92	0.95	0.83	0.65	0.96	1.01	1.24	0.86	1.12
Er	2.17	2.84	2.76	2.59	1.98	2.62	3.32	3.62	2.85	3.3
Tm	0.37	0.44	0.44	0.39	0.32	0.45	0.51	0.57	0.44	0.5
Yb	2.27	2.71	2.8	2.86	2.18	2.99	3.71	2.01	3.24	3.57
Lu	0.38	0.43	0.43	0.44	0.33	0.42	0.56	0.65	0.49	0.52
ΣREE	134.64	348.32	344.82	354.07	300.61	360.19	158.45	131.48	162.33	177.65
LREE	103.72	310.12	308.21	316.20	270.89	321.85	111.67	81.93	123.01	131.67
HREE	30.92	38.20	36.61	37.87	29.72	38.34	46.78	49.55	39.32	45.98
LREE/HREE	3.35	8.12	8.42	8.35	9.11	8.39	2.39	1.65	3.13	2.17
HFSE	147.2	413	444	475	479	454	149	134.4	121	132
LILE	803.34	2055	2356	1847.5	3189	1982	2751	3728	1382	1428
(La/Yb) <sub>CN</sub>	7.64	20.08	19.15	20.31	23.75	19.47	4.81	5.89	6.37	5.80
(Eu) <sub>N</sub>	17.07	27.07	28.10	29.31	25.69	30.86	8.45	12.07	5.69	3.34
Eu*	22	43.15	45.53	46.46	38.78	46.77	28.26	24.75	31.21	30.70
Eu/Eu*	0.79	0.65	0.62	0.64	0.69	0.68	0.30	0.49	0.19	0.11
Ce/Ce*	1.01	1.07	1.04	1.00	0.92	0.99	1.03	1.08	0.96	1.14
Zr/Hf	37.02	36.46	37.61	37.52	37.26	37.83	25.78	21.10	25.15	22.65
Th/U	4.63	41.83	50.30	35.64	24.47	41.41	30.66	23.86	15.68	49.25
ΣREE	134.64	348.32	344.82	354.07	300.61	360.19	158.45	131.48	162.33	177.65

HFSE: Hf, Zr, Nb, Ta; LILE: K, Rb, Sr, Cs, Ba

Tablo 2. Bentonit örneklerinin; AI: Ishikawa İndeksi; CCPI: Klorit-Karbonat-Pirit İndeksi ve CIA: Kimyasal ayrışma indeksi değerleri.

*Table 2. The values of AI: Ishikawa Index, CCPI: Chlorite-Carbonate-Pyrite Index, and CIA:*

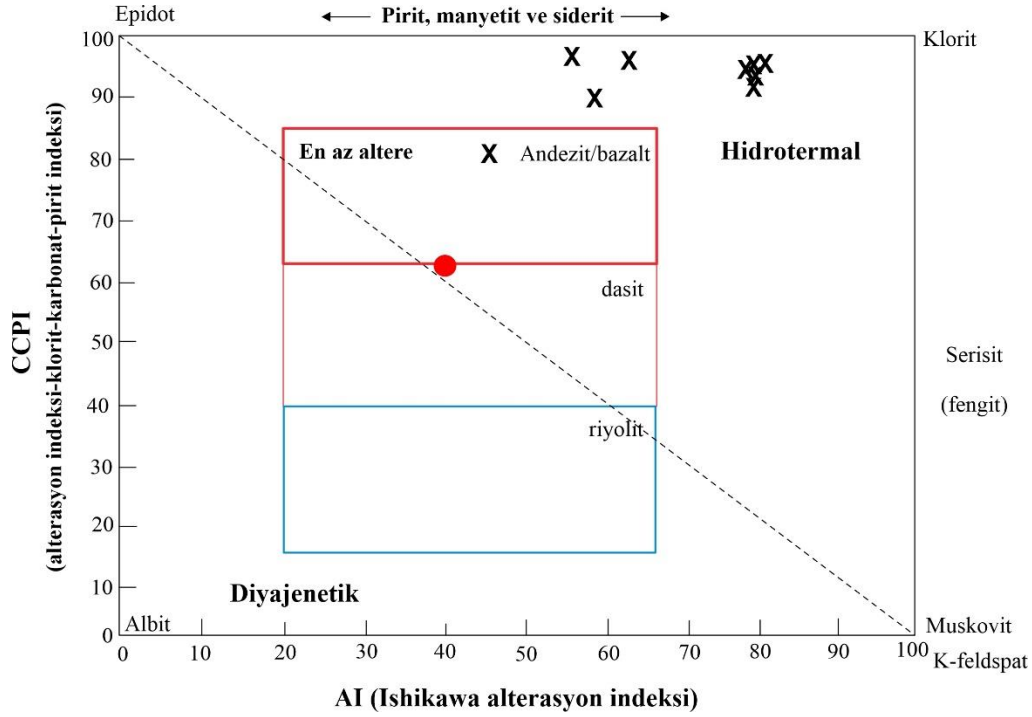
*Chemical Index of Alteration for the bentonite samples.*

Örnek	FB <sub>2</sub>	FB <sub>3</sub>	FB <sub>4</sub>	FB <sub>5</sub>	FB <sub>6</sub>	FBC <sub>1</sub>	FBC <sub>2</sub>	FBC <sub>3</sub>	FBC <sub>4</sub>
(AI)	74.65	75.84	76.94	75.60	92.87	56.69	44.21	53.99	60.85
(CCPI)	93.70	92.74	94.66	90.45	94.55	89.01	79.16	95.98	95.20
(CIA)	87.21	87.56	88.60	86.90	88.67	78.45	78.05	66.13	77.09

İnceleme konusu bentonit örneklerinde TiO<sub>2</sub> alterasyon ile birlikte mobilize olmuş ve ilerleyen alterasyona bağlı olarak sistemden taşınmıştır (Şekil 8a). İnceleme konusu bentonit örneklerinin ateş kaybı (LOI)'ndaki %16.5 ile %21.2 arasındaki değişimler bentonit oluşumu esnasında (küçük) fiziko-kimyasal değişimlere ve yeni oluşan tabakalı silikat minerallerine işaret ediyor olmalıdır.

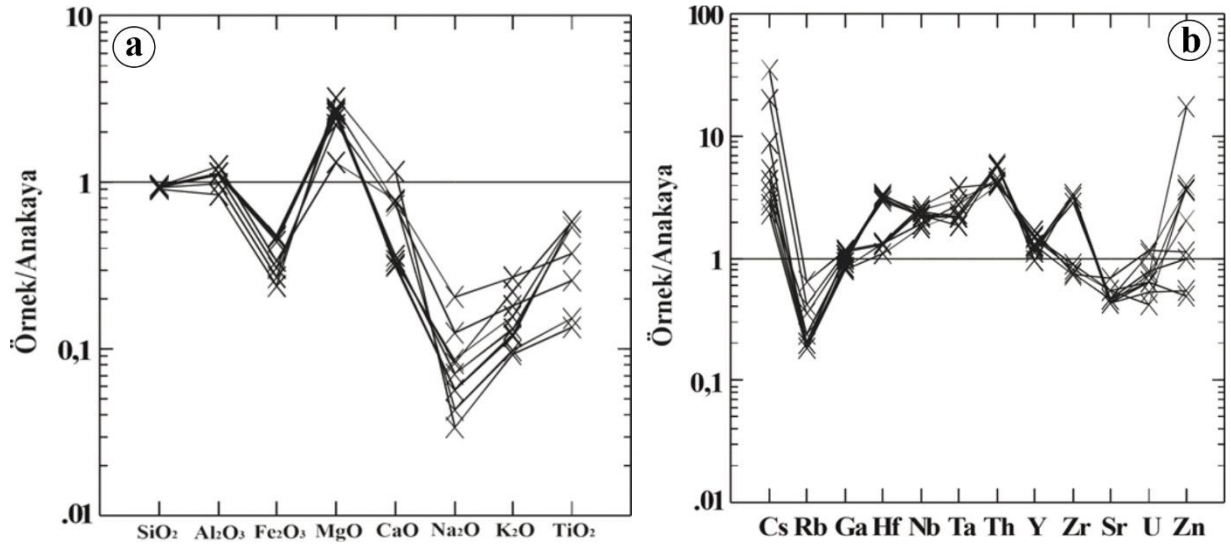
### Eser Elementler

Eser elementlerin mobilitesi, alterasyon ortamının fizikokimyasal şartları (ph, Eh, tuzluluk) ve immobil elementlerin yeniden dağıtılması ile kontrol edilir ve güçlü eser element değişkenliği altere malzemenin farklı alterasyon derecelerine maruz kaldığına işaret eder (Muchangos, 2000; Hong vd., 2019). Zr, Hf, Nb, Ta, Ti ve Th gibi (HFSE) grubu elementler (genellikle jeolojik ortamların çoğunda hareketsiz olarak kabul edilir (Christidis, 1998; Zielinski, 1985; Kipli vd., 2017).



Şekil 7. İnceleme konusu örneklerin CCPI (Klorit-Karbonat-Pirit İndeksi)-AI (Ishikawa Alterasyon İndeksi) diyagramındaki dağılımları (Large vd., 2001; Siritongkham vd., 2020). (İçi dolu yuvarlak FB<sub>1</sub> ana kaya).

Figure 7. The distribution of the studied samples on the CCPI (Chlorite-Carbonate-Pyrite Index)-AI (Ishikawa Alteration Index) diagram (Large et al., 2001; Siritonkham et al., 2020). Solid circle represents the FB<sub>1</sub> parent rock.



Şekil 8. Bentonite dönüşüm sırasında; (ana kayaya göre) a) ana elementlerin, b) bazı eser elementlerin değişim diyagramları.

*Figure 8. During bentonite transformation relative to the parent rock, a) Change diagrams of major elements, b) Change diagram of some trace elements.*

Bununla beraber klor, flor gibi halojenlerin etkisi ile sıvı tabanlı sistemlerde HFSE hareketli davranır ve hidrotermal ortamlarda çeşitli sıvılar tarafından taşınır (Jiang vd., 2005; Marschall vd., 2013). Diğer taraftan; hidrotermal alterasyon etkisi ile bentonitleşme sürecinde HFSE hareketliliğine dair çeşitli çalışmalar mevcuttur (Decher, 1996; Caballero vd., 2005; Ddani vd., 2005; Yıldız ve Kuşçu, 2007; Karakaya vd., 2011). Sr, Ba, Rb, Cs, Pb, K gibi büyük iyon yarıçaplı elementler (LILE), sulu ortamlarda yüksek oranda mobil davranır ve sıvılar tarafından (özellikle Ba) kolayca taşınır (Zielinski, 1985; Hong vd., 2019; Motoki vd., 2015). Volkanik kül bileşimindeki biyotit ve feldspatlar Ba ve Sr için esas kaynaktır.

Alterasyon ile birlikte feldspat ve mikaların çözünmesine bağlı olarak serbest kalan Ba ve Sr bentonit yüzeyi üzerine sorption mekanizmasıyla tutunur (Renock vd., 2016; Nesbitt vd., 1980; Hodson, 2002). Diğer taraftan; volkanik kayaların bentonite dönüşümünde Ba ve Rb kayba uğrarken Zr ve Nb altere ürünlerde zenginleşir (Nesbitt ve Young, 1982). Koşuburnu bentonitine ait bazı eser element sonuçları, HFSE ve LILE içerikleri Çizelge 1’de; eser elementlerin ana kayaya göre normalize edilmiş değişim diyagramı Şekil 8b’de verilmiştir. Örneklerdeki HFSE miktarları 121 ppm ile 479 ppm arasında değişir. FB2-6 örneklerinde ortalama 453 ppm, FBC1-4 örneklerinde ise ortalama 134 ppm’dir. Buna göre FB2-6 örneklerindeki HFSE ana kayaya göre 3 kat zenginleşmiş; FBC1-4 örneklerinde ise izafi fakirleşme olmuştur. Örneklerdeki LILE değerleri 1382 ppm ile 3728 ppm arasında değişir (ort. 2300 ppm). FBC2-6 örneklerinde ana kayaya göre ortalama 2.84 kat, FB1-4 örneklerinde ise ortalama 2.88 kat LILE zenginleşmesi gerçekleşmiştir (Çizelge 1).

Koşuburnu bentonit örneklerinin ana kayaya göre normalize edilmiş eser element içeriklerindeki değişime bakıldığında, Rb, Sr ve U kaybı gerçekleşirken, Cs, Hf, Nb, Ta, Th, Y ve Zn zenginleşmesi meydana gelmiş, Ga ise immobil davranmıştır (Şekil 8b). En fazla zenginleşen Cs olmuş ve onu sırasıyla Th, Nb, Ta ve Zr izlemiştir. En fazla kayıp ise Rb’da gerçekleşmiştir. Alterasyon ile birlikte tuf içindeki özellikle feldspat ve biyotitlerin

ayrışmasına bağlı olarak Ba ve Rb mobilize olarak sistemden taşınırken, Sr örneklerin bir kısmında belirlenen stronsiyanit oluşumunda kullanılmış olmalıdır.

Cs genellikle mineral (alkali feldspat, biyotit, illit) yapılarındaki K'nın yerini alır ve bentonit örneklerinde zenginleşir. Su yönünden zengin çözeltilerde ise diğer LILE elementlerine (K, Rb, Sr, Ba) göre daha fazla mobilize olarak taşınır (Bebout vd., 2007). Na-montmorillonit büyük bir ara katman boşluğuna sahip olduğu için Cs'yi absorbe edebilir (Coppin vd., 2002; Konya vd., 2005). Koşuburnu bentonit örneklerinde Cs miktarı, 2.8 ppm ile 41.5 ppm arasında değişir (Çizelge 1) ve ana kayaya göre FB2-6 örneklerinde ortalama 3.2 kat, FBC1-4 örneklerinde ise 17 kat, benzer olarak FBC1-4 örneklerinde felsik üst kabuk Cs: 4.9 ppm (Rudnick ve Gao, 2003) içeriğine göre 8 kat zenginleşme göstermiştir.

Gerek ana kaya ve gerekse felsik üst kabuğa göre Cs'deki yüksek zenginleşme dış kaynaklı (hidrotermal) zenginleşmeye işaret etmektedir (Malek-Mahmoodi vd., 2013). Buna göre; inceleme bölgesinde ana kayalardan çözünen Cs, hidrotermal çözeltiler yoluyla taşınmış ve kation değiştirme yoluyla montmorillonit ve illit bileşiminde tutulmuştur. XRD incelemelerinde belirlenen Na-montmorillonit Koşuburnu bentonitindeki Cs zenginleşmesinde daha fazla rol oynamıştır.

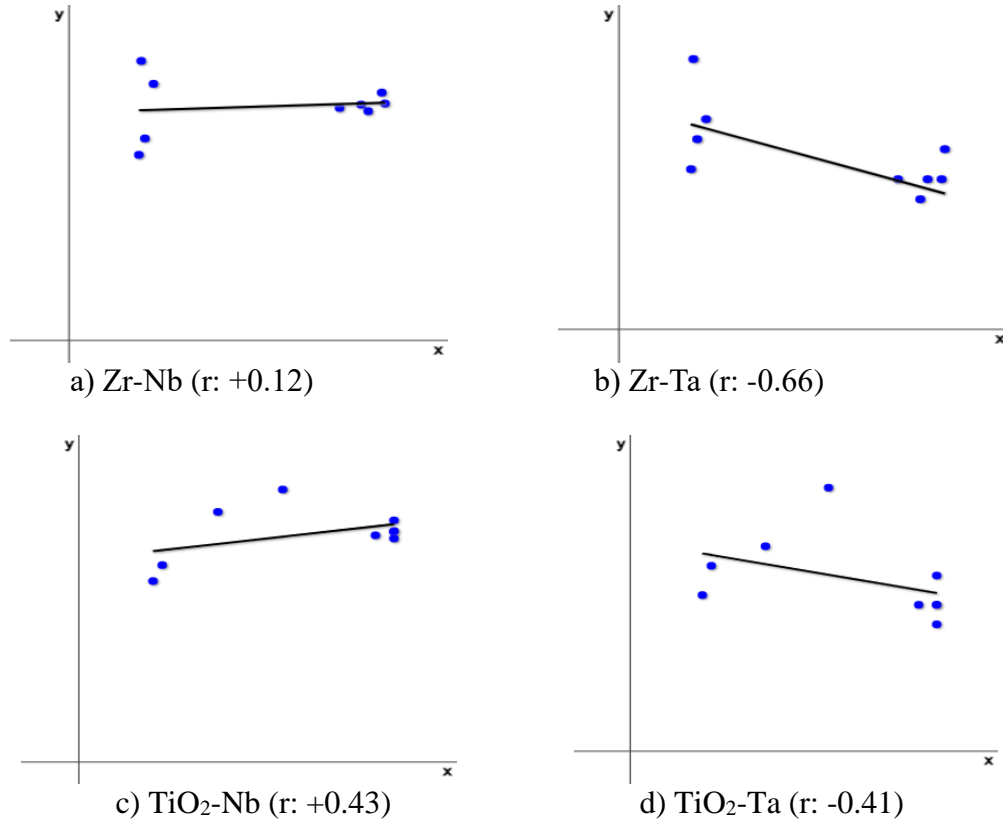
Nb ve Ta; başlıca biyotit, piroksen, amfibol, anatas, rutil, zirkon, sfen, ilmenit gibi mineraller içinde bulunur ve hidrotermal çözeltilerle mobilize olarak taşınır (Raymond vd., 1968; Wang vd., 2021; Finkelman vd., 2019). Katı fazlardan çözünen Nb ve Ta; özellikle zirkon kristal yapısına girebilir (Belousova vd., 2002). Bentonit örneklerindeki Nb ana kayaya göre ortalama 2.22 kat; Ta ise 2.56 kat zenginleşme göstermiştir. Örneklerdeki Nb ve Ta zenginleşmesinin belirlenebilmesi için Zr-Nb, Zr-Ta ve TiO<sub>2</sub>-Nb, TiO<sub>2</sub>-Ta diyagramları çizilmiştir (Şekil 9). Zr ile Nb arasında zayıf pozitif korelasyon (r: +0.12), TiO<sub>2</sub> ile Nb arasında orta pozitif korelasyon (r: +0.43) bulunmaktadır. Örneklerdeki Nb, zirkondan ziyade Ti içeren minerallerde (sfen, rutil, ilmenit, vb) tutulmuştur. Zr-Ta arasındaki orta negatif korelasyon (r: -0.66) ve TiO<sub>2</sub>-Ta arasındaki orta negatif korelasyon (r: -0.41) Ta'nın mika tarafından tutulduğuna işaret ediyor olmalıdır. Koşuburnu bentonit örneklerindeki Nb ve Ta zenginleşmesi; ana kayalarda zirkon ve Ti içeren minerallerden hidrotermal çözeltiler ile çözünen Nb ve mikadan çözünen Ta'nın hidrotermal çözeltiler yoluyla taşınarak bentonitte yeniden dağıtılması ile ilişkili olmalıdır (Wang vd., 2021).

Riyolitik-andezitik karakterli volkanik kayaların alkali, F ve S<sub>04</sub> içeren çözeltiler ile hidrotermal alterasyonu sonucunda altere üründe Zr zenginleşmesi meydana gelir. Bu zenginleşme; kayalardaki sodik piroksen, amfibol ve mikaların hidrotermal çözeltiler etkisiyle ayrılarak bu minerallerdeki Zr'nin serbest kalması, Zr yönünden zenginleşen çözeltilerin Zr'yi taşıyıp yeniden çökeltmesi ile meydana gelebilmektedir (Pandarinatha vd., 2008). Diğer taraftan; hidrotermal çözeltiler neojenik minerallerin yüzeylerine Hf absorpsiyonu yapar [83]. İnceleme bölgesinde gerçekleşen alterasyon sonucunda Hf, FB2-6 numaralı bentonit örneklerinde ana kayaca (FB1) göre ortalama 3 kat, FBC1-4 örneklerinde yaklaşık 1.5 kat zenginleşirken; Zr, FB2-6 örneklerinde 3 kat zenginleşmiş, FBC1-4 örneklerinde ise yaklaşık % 20 oranında kayba uğramıştır (Çizelge 1, Şekil 8b).

Diğer taraftan; örneklerdeki Zr miktarı kondritlere göre (Kondrit Zr: 3.87 ppm (Sun ve McDonough, 1989) 27.41 (FBC1-4 örnekleri) ile 113.49 kat (FB2-6 örnekleri) arasında değişen oranlarda (ortalama 70.45) zenginleşmiştir. Özellikle Zr'deki bu zenginleşme; inceleme alanındaki KD-GB yönlü faylar yoluyla yükselen hidrotermal çözeltilerin, serpantinize peridotit ve tüflerdeki piroksen, amfibol ve mika minerallerini ayrıştırarak minerallerden çözünen Zr'nin çözeltilere katılması ve Zr (aynı zamanda Hf) yönünden zenginleşen çözeltilerin tüfleri ayrıştırma sürecinde (smektit oluşumu) Zr'nin yeniden dağılımı-çökelişi sonucunda meydana gelmiş olmalıdır.

Ayrıca Zr'nin bu şekilde zenginleşmesi bentonit örneklerindeki REE zenginleşmesine neden olmuştur. Kondritik Zr/Hf oranı  $36.6 \pm 2.9$  olarak verilir ve bu değerden uzak Zr/Hf oranı hidrotermal değişime uğramış kayalar için geçerlidir (Iveson vd., 2018). Benzer olarak Zr/Hf oranı andezitik kayalarda yaklaşık 40 ppm'dir (Gill, 1987). Zr/Hf oranı ana kayada 37.02 olup, hidrotermal alterasyonu işaret eder. Diğer taraftan; Zr/Hf oranları FBC2-6 örneklerinde 36.46 ile 37.83 arasında (ort. 37.33), FB1-4 örneklerinde ise 21.10 ile 25.78 arasında değişir (ort. 23.67). Zr/Hf oranlarındaki bu değişim altere olan ana kayaların (riyolitik-dazitik-andezitik) bileşimsel değişimini ve değişik alterasyon işlemlerinin gerçekleştiğini yansıtır (Karakaya vd., 2011).





Şekil 9. a) Zr-Nb b) Zr-Ta c) TiO<sub>2</sub>-Nb d) TiO<sub>2</sub>-Ta diyagramları.

*Figure 9. a) Zr-Nb b) Zr-Ta c) TiO<sub>2</sub>-Nb d) TiO<sub>2</sub>-Ta diagrams.*

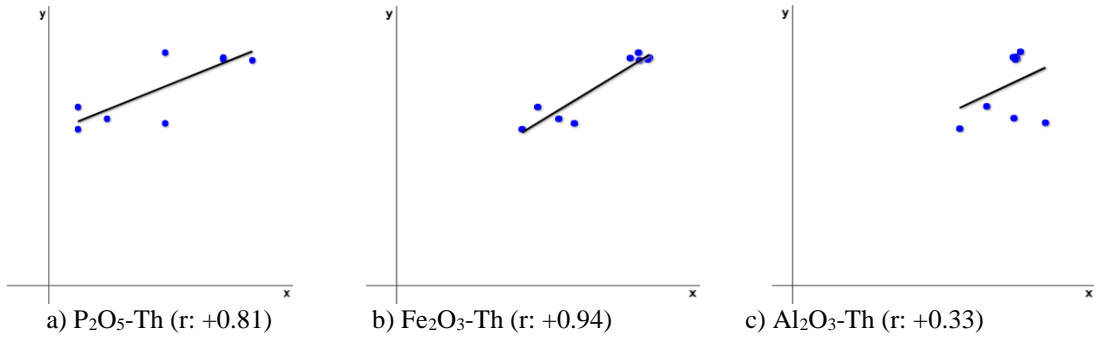
Y; alterasyon gelişiminde ağır nadir toprak elementleri (HREE)'nin durumu hakkında bilgi verir (Lipin ve McKay, 1989). İncelenen örneklerde ilerleyen alterasyon ile birlikte Y, HREE ile birlikte davranmış ve bentonit içinde zenginleşmiştir. Zn zenginleşmeleri ise yapısal birleşme yoluyla (dış kaynaklı) gerçekleşmiş olmalıdır. Bunun dışında kısmi Cu ve Pb artışları hidrotermal süreçler ile ilgili olmalıdır (Çizelge 1).

Th ve U genellikle dış süreçler tarafından fraksiyonlaştırılır (Wedepohl, 1978). Düşük ila orta sıcaklıklarda (<200°C), jeolojik olarak önemli uranyum konsantrasyonları (>0.01-1 ppm) sadece yüksek derecede okside edilmiş sıvılarda taşınabilir ve alterasyonun ilk evresine ait Mg fakir, Fe zengin hidrotermal çözeltiler alkalin çözeltilerdir (Skirrow vd., 2009).

Meteorik su katkısı olan bu çözeltilerde pH 6.5'ten 3.5-5.5'e düştüğünde oksidasyon yükselir ve bu çözeltilerin etkilemiş olduğu altere üründe U kaybı gerçekleşir (Ni ve Jin, 1992; Zhong vd., 2023). Benzer olarak pH'sı 6'dan düşük hidrotermal çözeltide oksidasyon durumunda

(örn. hematit varlığı) U çözünerek V ile birlikte sistemden taşınır (Zhong vd., 2023). İnceleme konusu bentonit örneklerinde Th, 34.5 ppm ile 51.4 ppm arasında, U ise 0.8 ppm ile 2.1 ppm arasında değişir. Th/U oranları ise 15.68 ile 50.30 arasındadır (Çizelge 1).

Koşuburnu bentonit örneklerinde alterasyon ile birlikte ana kayaya göre dereceli bir U kaybı gerçekleşmiş buna karşın; örnekler Th yönünden zenginleşmiştir (Şekil 8b). Yüksek Th/U oranları oksidasyon koşullarını yansıtır ve bu durumda U, Th'a göre daha fazla erir (Rivas ve diğ., 2018). Örneklerdeki yüksek Th/U oranları ve Th zenginleşmesi oksidasyon koşullarını yansıtır. Altere ürünlerdeki Th zenginleşmesi ikincil mineraller tarafından Th tutulması ile ilişkilidir ve bu anlamda en yaygın Th kaynağı monazit [(Ce, Y, La, Th) PO<sub>4</sub>] olarak bilinir (Short, 1989). Bu çerçevede Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Th, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Th ve P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Th arasındaki ilişki incelenmiş ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Th (r: +0.94) ve P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Th (r: +0.81) arasında yüksek pozitif ilişki, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Th arasında ise orta pozitif ilişki (r: +0.33) olduğu belirlenmiştir. (Şekil 10). Buna göre; Koşuburnu bentonitindeki Th zenginleşmesinde sırasıyla hematit, monazit ve kil mineralleri rol oynamıştır.



Şekil 10. a) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Th, b) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Th, c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Th diyagramları.

*Figure 10. a) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Th, b) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Th, c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Th diagrams.*

### Nadir Toprak Elementleri (REE)

Alterasyon sırasında nadir toprak elementleri (REE)'nin davranışı başlıca ana kayaların özellikleri ve alterasyon ortamının fiziko-kimyasal koşullarına bağlıdır (Nesbitt, 1979; Muchangos, 2006). Hafif nadir toprak elementleri (LREE) asidik koşullarda mobilize olurken, ağır nadir toprak elementleri (HREE) alkalın koşullarda mobilize olur (Christidis ve Huff, 2009; Pandarinatha vd., 2008; Nesbitt, 1979). Bundan dolayı pH'sı yüksek olan sıvılar

HREE'nin mobilize olmasına ve  $(La/Yb)_{CN}$  oranının artmasına neden olur. Asit-ortaç bileşimli volkanik kayaların bentonitleşmesi sırasında; bentonitte LREE, HREE'ye göre daha fazla zenginleşir ve negatif Eu anomalisi oluşur (Christidis ve Huff, 2009; Muchangos, 2006; Abedini vd., 2011), (Şekil 11a).

İnceleme bölgesindeki bentonitleşme sürecinde nadir toprak elementlerinin davranışını belirleyebilmek için;  $(Fraksiyonlaşma\ Derecesi)=(La/Yb)_{CN}$  ile REE'nin ana kayaç ve kondrite göre normalize edilmiş diyagramları kullanılmıştır. LREE'nin HREE'ye göre konsantrasyonunu gösteren "REE fraksiyonlaşma derecesi";  $(La/Yb)_{CN}$  olarak ifade edilir ve  $(La/Yb)_{CN}$  oranı büyüdükçe HREE'nin daha fazla mobilizasyonu söz konusudur (Goldstein ve Jacobsen, 1988; Kundal vd., 2022).  $(La/Yb)_{CN}$  oranının Eu anomalisi ile birlikte değerlendirilmesi alterasyon ortam koşulları hakkında bilgi verir (Bau, 1991; Badurina ve Segvic, 2022). Diğer taraftan; Koşuburnu bentonitinin oluşumunu sağlayan ana kayacın belirlenebilmesi amacıyla Zr/TiO<sub>2</sub>-Nb/Y diyagramı (Winchester ve Floyd, 1977) kullanılmış ve bentonit oluşumuna neden olan ana kayaların kısmen riyolitik, ağırlıklı olarak trakiandezitik karakterli kayalar olduğu belirlenmiştir (Şekil 11b).

İnceleme konusu bentonit örneklerinde toplam REE 131.48 ppm ile 360.19 ppm arasında (ortalama 259.76 ppm) değişmekte olup, FB<sub>2-6</sub> örnekleri ile FBC<sub>1-4</sub> örneklerindeki miktarları farklıdır. FB<sub>2-6</sub> örneklerinde toplam REE 341.60 ppm; FBC<sub>1-4</sub> örneklerinde ise 157.47 ppm'dir.  $(La/Yb)_{CN}$  değerleri FB<sub>2-6</sub> örneklerinde 23.75 ile 19.15 arasında değişir (ortalama 20.55). Bu oran FBC<sub>1-4</sub> örneklerinde ise 4.81 ile 6.37 arasındadır (ortalama 5.71) (Çizelge 1). FB<sub>2-6</sub> örneklerindeki  $(La/Yb)_{CN}$  oranının FBC<sub>1-4</sub> örneklerinden büyük olması; yüksek pH'ya sahip sıvıların FB<sub>2-6</sub> örneklerindeki HREE'ni daha fazla fraksiyonlaştırdığını gösterir. Ana kayaca (FB1) göre normalize edilmiş diyagramda; bentonit örneklerinin ana kayaca göre LREE ve HREE yönünden genel olarak zenginleştiği, FB<sub>2-6</sub> örneklerindeki zenginleşmenin FBC<sub>1-4</sub> örneklerine göre daha fazla olduğu görülmektedir. Negatif Eu anomalisi ise FBC<sub>1-4</sub> örneklerinde daha fazladır (Şekil 9a). İnceleme konusu bentonit örneklerinde  $\Sigma LREE/\Sigma HREE$  oranı FBC<sub>1-4</sub> örneklerinde 1.65 ile 3.13 arasında değişir (ortalama 2.34), FB<sub>2-6</sub> örneklerinde ise bu oran 8.12 ile 9.11 arasındadır (ortalama 8.48). Buna göre; FB<sub>2-6</sub> örnekleri diğerlerine göre LREE yönünden daha fazla zenginleşmiştir. Benzer olarak; kondrite göre normalize edilmiş diyagramda da örneklerin  $\Sigma REE$  yönünden zenginleştiği; LREE'deki zenginleşmenin HREE

zenginleşmesinden daha fazla olduğu ve negatif Eu anomalisi meydana geldiği görülür (Şekil 11c).

Ce ve Eu hariç tüm REE oksidasyon durumunda 3 değerlikli oluşurlar. Ce oksidasyon durumunda +4 değerlikli, Eu ise oksidasyon durumunda +2 değerliklidir ve bunlar diğerlerine göre (izafi) daha fazla fraksiyonlaşarak redoks koşulları altında pozitif ve negatif anomali oluştururlar (Bau, 1991; Ederfield, 1988). Eu ve Ce'deki değişim paleosedimanter ortam ve kil minerallerinin oluşumundaki işlemler hakkında bilgi verir (Christidis, 1998; Kiipli vd., 2017; Hong vd., 2019). Eu anomalisi genellikle  $(Eu/Eu^*) = (Eu_N)/[(Sm_N + Tb_N)^{1/2}]$ ; Ce anomalisi ise  $(Ce/Ce^*) = [(Ce_N)/(La_N + Pr_N)^{1/2}]$  şeklinde ifade edilir (Liao vd., 2016) ve  $Eu/Eu^*$  değeri 0.85'ten küçükse negatif anomali söz konusudur (Kundal vd., 2022). Negatif Eu anomalisi; yüksek LREE/HREE oranına sahip felsik karakterli kayalarda görülür ve feldspatın (plajiyoklas) alterasyonu ile ilişkilendirilir (Rudnick, 1992; Liao vd., 2016).

Ce ve Eu anomalilerini belirleyebilmek için,  $(Eu/Eu^*) = [(Eu_N)/(Sm_N + Tb_N)^{1/2}]$  ve  $(Ce/Ce^*) = [(Ce_N)/(La_N + Pr_N)^{1/2}]$  formülleri kullanılmıştır (N, kondrit normalize değerleri temsil eder ve kondrit değerleri (Sun ve McDonough, 1989)'dan alınmıştır).

Örneklerin  $(Eu/Eu^*)$  değerleri; FB<sub>2-6</sub> örneklerinde 0.62-0.69 arasında (ortalama: 0.65), FBC<sub>1-4</sub> örneklerinde ise 0.11 ile 0.49 arasında değişir (ortalama 0.27), ana kayada (FB<sub>1</sub>) bu oran 0.79'dur. Buna göre; örneklerdeki  $Eu/Eu^*$  değerleri 0.85'ten küçük olup, negatif Eu anomalisi söz konusudur. Diğer taraftan; Eu kaybı örneklerde farklı oranlarda gerçekleşmiş olup, bu farklılık alterasyon ortamının redoks potansiyelindeki lokal değişimler ile ilgili olmalıdır. Benzer olarak  $Ce/Ce^*$  anomali miktarları FB<sub>2-6</sub> örneklerinde 0.92-1.07 arasında (ortalama: 1), FBC<sub>1-4</sub> örneklerinde ise 0.96 ile 1.14 arasında değişir (ortalama 1.05), ana kayada (FB<sub>1</sub>) bu oran 1.01'dir. FB<sub>2-6</sub> örneklerindeki zenginleşme daha fazla olmuştur (Çizelge 1). Bentonitleşme sırasında bentonitte Ce zenginleşmesi oksidasyon koşullarında  $Ce^{3+}$ 'un  $Ce^{4+}$ 'a dönüşmesi sonucu gerçekleşir (McLennan, 1989). Örneklerde görülen Ce zenginleşmesi alterasyon sisteminde oksidasyon koşullarının (meteorik su katkısı ve yüzeye yakın alterasyon) varlığını ifade ediyor olmalıdır. Nadir toprak elementleri çözeltide genellikle, halojenler, oksit ve hidroksitlerle güçlü kompleksler; sülfat, karbonat ve fosfatlarla orta derecede güçlü kompleksler yaparak veya serbest iyonlar halinde bulunurlar. Çözeltideki sıcaklık artışı komplekslerin kararlılığını artırır (Cantrell ve Byrne, 1987; Wood, 1990a,b; Lewis vd., 1997).

Buna bağlı olarak, alterasyon ürünlerindeki kil mineralleri, apatit, monazit, xenotim gibi ikincil fosfat mineralleri, manganez oksit ve hidroksitleri ile demir oksit ve hidroksitleri, zirkon, sfen, allanit ve garnet mineralleri alterasyon ürünlerindeki nadir toprak elementlerinin zenginleşmesine neden olur (Nesbit, 1979; Aja, 1998; Lopez vd., 2005; Kanazawa ve Kamitani, 2006). Koşuburnu bentonit örneklerindeki REE'leri için potansiyel REE tutan minerallerin belirlenmesi amacıyla  $\Sigma$ REE ile,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $MnO$ ; LREE- $P_2O_5$ , HREE- $P_2O_5$ ; HREE-Zr, LREE-Zr ve HREE-Y arasındaki korelasyonları hesaplanmıştır (Şekil 12).  $\Sigma$ REE ile  $Al_2O_3$  (r: + 0.22) ve  $SiO_2$  (r: +0.12) arasındaki zayıf pozitif korelasyon varken;  $\Sigma$ REE ile  $Fe_2O_3$  (r: +0.91),  $TiO_2$  (r: +0.87) ve  $MnO$  (r: +0.89) arasında yüksek pozitif korelasyon mevcuttur.

Diğer taraftan; LREE ile Zr (r: +0.97) arasında yüksek pozitif korelasyon varken, HREE\_Zr arasında yüksek negatif korelasyon (r: -0.81) mevcuttur. Benzer olarak LREE ile  $P_2O_5$  arasında yüksek pozitif korelasyon bulunurken (r: +0.84), HREE- $P_2O_5$  arasındaki korelasyon orta negatiftir (r: -0.43). HREE ile Y arasında ise yüksek pozitif korelasyon (r: +0.98) vardır (Şekil 12).

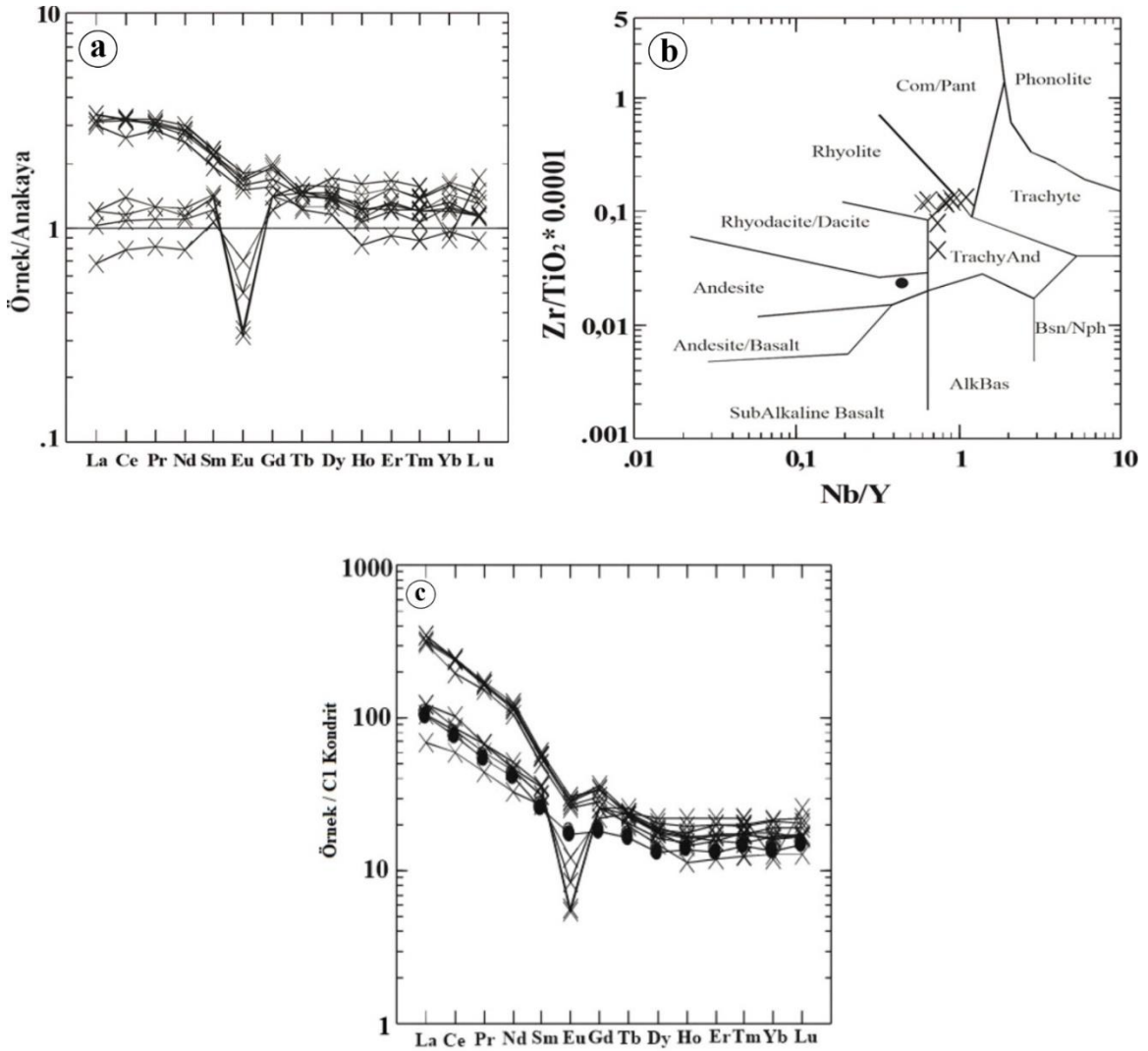
Monazit; LREE (La-Sm) ve U, Th gibi elementleri kristal yapısında tutan bir fosfat mineralidir (Chen vd., 2017). Ksenotim [(Y, HREE)  $PO_4$ ] ise özellikle HREE ve Y içeren bir mineraldir (Förster, 1998). LREE-  $P_2O_5$  arasındaki pozitif korelasyon (r: +0.84, Şekil 12,) ve HREE- $P_2O_5$  arasındaki orta negatif korelasyon (r: -0.43) örneklerdeki LREE zenginleşmesine neden olabilecek fosfat mineralinin monazit olduğunu işaret eder. Bentonit örneklerinde gerek ana kayaca göre normalize edilmiş ve gerekse kondrite göre normalize edilmiş diyagramlarda LREE zenginleşmesi bunu desteklemektedir. Diğer taraftan; HREE-Y arasındaki yüksek pozitif ilişki (r: +0.98), örneklerdeki HREE ve Y zenginleşmesinde xenotim mineralinin etkin rol oynadığını ifade eder (Şekil 8b, iii). Zirkon ( $ZrSiO_4$ ) genellikle küçük miktarda (ağırlıkça en fazla %3) Y ve REE içerir (Keith vd., 2010). Zr ile LREE arasındaki yüksek pozitif korelasyon (r: +0.97) buna karşın HREE-Zr arasındaki yüksek negatif korelasyon (r:-0.81) bentonit örneklerindeki LREE zenginleşmesinde zirkon mineralinin önemli rol oynadığını gösterir (Şekil 12).

Diğer taraftan; REE- $Fe_2O_3$  (r: +0.91), REE- $MnO$  (r: +0.89) ve REE- $TiO_2$  (r: +0.87) arasındaki yüksek pozitif korelasyonlar, Fe, Mn ve Ti içeren minerallerin örneklerdeki REE konsantrasyonunda önemli rol oynadığına işaret etmektedir. XRD incelemelerinde bentonit

örneklerinde belirlenen hematit minerali bu durumu destekler. REE-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve REE-SiO<sub>2</sub> arasındaki zayıf pozitif korelasyonlar, kil minerallerinin REE zenginleşmesinde rol oynamadığını gösterir.

## SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Orta-Üst Miyosen yaşlı Arıklı ignimbiritine ait; riyolitik, traki-andezitik karakterli camsal tüf ve litik tüflerin alterasyonu sonucunda oluşan Koşuburnu bentonitinin görünür maksimum kalınlığı 10-15 metredir.

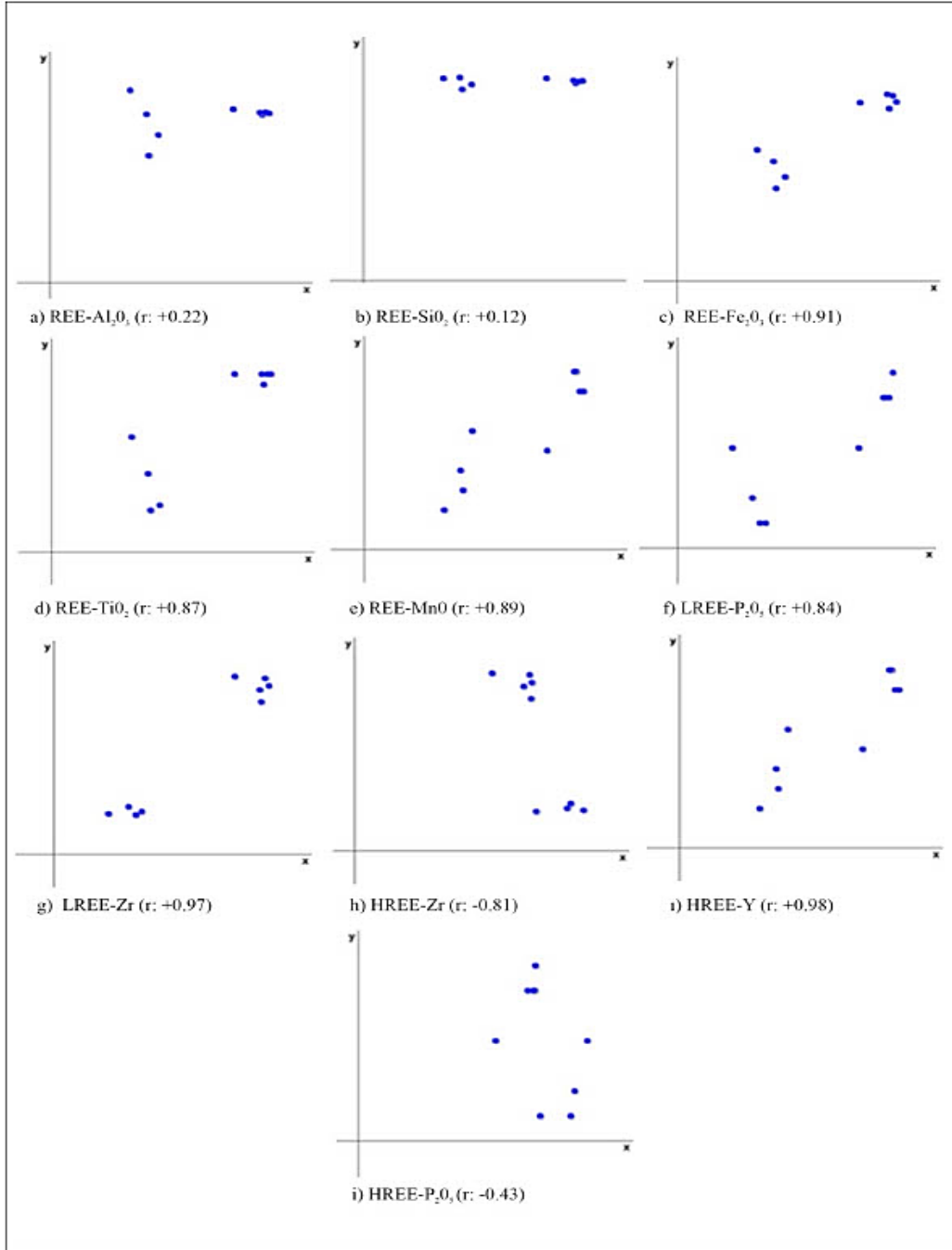




Şekil 11. a) Bentonite dönüşüm sırasında nadir toprak elementlerinin değişim diyagramı; b) Bentonitlerin Zr/TiO<sub>2</sub> - Nb/Y diyagramındaki yeri (Winchester ve Floyd, 1977). (İçerideki daire: Ana kaya); c) Nadir toprak elementlerinin kondrit normalize diyagramı.

*Figure 11. a) Change diagram of rare earth elements during bentonite transformation, b) Position of bentonites in the Zr/TiO<sub>2</sub>-Nb/Y diagram (Winchester and Floyd, 1977). Solid circle: Parent rock. c) Chondrite normalized diagram of rare earth elements.*

Stratiform-merceksel geometriye sahip olan bentonit içinde küçük çakıl-kum boyutlu altere olmuş volkanik kayaç parçaları içerir ve tektonik kontrollü olarak oluşmuştur. Mineralojik incelemelere göre bentonitin esas minerali dioktaedral smektit (Ca ve Na montmorillonit)'tir. Kuvars, opal-C, α-kristobalit, kaolinit, karışık tabakalı illit-smektit (I/S), illit, feldspat, kalsit, dolomit, hematit, halloysit, stronsiyanit, jips ve pirit bileşime giren diğer minerallerdir. 66.13 ile 88.67 arasında değişen kimyasal ayrışma indeksi (CIA) değerleri, alterasyon sırasında orta-yüksek derecede kimyasal ayrışma olduğu ve feldspatların bozularak kile dönüştüğü, diğer taraftan; Ishikawa indeksi ile klorit-karbonat-pirit indeksi arasındaki ilişki (alterasyon kutusu)'ye göre; Fe ve Mg yönünden zengin minerallerin ve plajiyoklasların hidrotermal alterasyon sisteminde ayrıştığını göstermektedir. Koşuburnu bentoniti oluşumu sırasında ilerleyen alterasyona bağlı olarak element hareketliliği gerçekleşmiş ve bentonit; MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cs, Hf, Nb, Ta, Th, Y, Zn, hafif nadir toprak elementleri (LREE) ve ağır nadir toprak elementleri (HREE) yönünden zenginleşmiş; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, Rb, Sr ve U yönünden fakirleşmiştir. En fazla kayıp Na<sub>2</sub>O'te gerçekleşirken en fazla zenginleşme Cs'da olmuştur. Ana kayaya göre bentonitte 3.2 ile 17 kat; felsik üst kabuğa göre 8 kat Cs zenginleşmesi dış kaynaklı Cs getirimine (hidrotermal) işaret etmektedir (Malek-Mahmoodi vd., 2013). Bentonitte zenginleşen Cs, (özellikle) Na-montmorillonit'in tabakalar arası boşluğunda tutulmuştur. Na-montmorillonit içeren örneklerdeki daha fazla Cs zenginleşmesi bu durumu desteklemektedir. Benzer olarak, MgO'nun bentonitte 1.29 ile 3.17 kat zenginleşmesi, zenginleşmenin dış kaynaklı olduğuna işaret eder. Mg; inceleme alanındaki Killik dere ve Dağahmetçe köyü güneyinde bulunan KD-GB yönlü faylar yoluyla ofiyolitik kökenli serpantinize peridotitlerden hidrotermal çözeltiler yoluyla sağlanmış olmalıdır.



Şekil 12. a) REE-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) REE-SiO<sub>2</sub>, c) REE-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, d) REE-TiO<sub>2</sub>, e) REE- MnO, f) LREE-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, g) LREE-Zr, h) HREE-Y, i) HREE-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ve j) HREE-Zr diyagramları.

Figure 12. a) REE-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) REE-SiO<sub>2</sub>, c) REE-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, d) REE-TiO<sub>2</sub>, e) REE- MnO, f) LREE-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, g) LREE-Zr, h) HREE-Y, i) HREE-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ve j) HREE-Zr diagrams.

İnceleme alanında bulunan bu kayaların yoğun alterasyona maruz kalmış olması ve manyezit oluşumu; inceleme alanının yaklaşık 8 km güneydoğusundaki Kısacık çevresinde domsal yapılı dasit-riyodasitlerin yerleşimine bağlı olarak gelişen hidrotermal alterasyon (Kılıç vd., 2004) ve bu bölgedeki epitermal tip altın oluşumları (Kılıç vd., 2009) ile; inceleme alanının yaklaşık 5 km. doğu-kuzey doğusundaki Alakeçi yöresinde hidrotermal alterasyon sonucunda oluşan listvenitler içinde oluşum sıcaklıkları 190-290°C arasında değişen epitermal tip altın zenginleşmeleri (Vural, 2006) bölgedeki hidrotermal alterasyon etkisini desteklemektedir.

Montmorillonit yapısında tutulan Mg'un fazlası örneklerde tespit edilen dolomit mineralinin oluşumunda kullanılmıştır. Alterasyon ile birlikte kayba uğrayan Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hematit oluşumunda; tüketilen Na, Na-montmorillonit; K, illit; Ca ise Ca-montmorillonit ve kalsit oluşumunda kullanılmıştır. Diğer taraftan; örneklerdeki izafi Al zenginleşmesi, erimeyen kalıntı malzemeden kaynaklı yerinde zenginleşme ve/veya yeni oluşan kil minerallerinin yapısındaki Al ile ilişkilidir. Bölgede Killik deredeki fay hattına yakın kesimlerdeki bentonit örneklerinde, XRD verilerine göre tipik 4.04°A'deki yansıması ile belirlenen opal-C, halloysit ile birlikte bulunur. İncelenen örneklerde Opal-A→Opal-CT→Opal-C→Kuvars dönüşümünü yansıtan verilerin bulunmaması opal-C'nin diyajenetik süreçlere bağlı olarak oluşmadığını belirtmektedir. Buna göre; Koşuburnu bentonit örneklerindeki opal-C, silika zengin çözültiden doğrudan çökelmiş olmalıdır (Flörke vd., 1991). Altere olan malzemenin (tüfler) farklı alterasyon derecelerine maruz kalmasından dolayı Zr, Hf, Nb, Ta ve Th gibi HFSE grubu elementler güçlü değişkenlik göstererek ana kayaya göre 3 kat bentonitte zenginleşmiştir. Benzer olarak bentonit örneklerindeki 23.67 ile 37.33 arasında değişen Zr/Hf oranları altere olan ana kayanın bileşimsel değişimini ve değişik alterasyon işlemlerinin gerçekleştiğini belirtir. Örneklerdeki Zr/Hf oranı (ortalama 37.33), kondritik Zr/Hf oranından (36.6) büyük olup, hidrotermal değişimi işaret eder (Iveson vd., 2018).

Bentonit örneklerinde belirlenen yüksek Th/U oranları (5.68 ile 50.30), U ve V kayıpları; alterasyonun ilk evresini yansıtan meteorik su katkılı Mg fakir, Fe zengin hidrotermal çözültülerin etkisi ile gerçekleşmiştir (Skirrow vd., 2009). Örneklerde belirlenen hematit, hidrotermal çözültideki oksidasyon koşullarını yansıtır. Th zenginleşmesi, sırasıyla hematit, monazit ve kil minerallerinin Th'u kristal yapılarında tutması yoluyla gerçekleşmiştir.

İnceleme bölgesindeki bentonitleşme sırasında KD-GB yönlü faylar yoluyla yükselen çözültüler; ana kaya (tüfler) ve serpantinize peridotitlerdeki minerallerden (amfibol, piroksen,

mika) çözdükleri nadir toprak elementlerini mobilize etmiş, ilerleyen alterasyona bağlı olarak bentonitte REE zenginleşmesi meydana gelmiştir. LREE'deki zenginleşme HREE'ne göre daha fazladır. REE zenginleşmesinde REE tutan monazit, xenotim, zirkon ile demir, mangan ve Ti içeren mineraller rol oynamış ve smektit oluşumu (bentonitleşme) sürecinde REE'lerin yeniden dağılım/çökme ile REE zenginleşmesi gerçekleşmiştir.

Örneklerdeki LREE zenginleşmesi asidik koşullara, HREE zenginleşmesi de alkalın koşullara işaret eder. Altere olan ana kayanın (tüfler) asidik-ortaç karakteri LREE zenginleşmesini; (La/Yb)<sub>CN</sub> oranlarının özellikle FB<sub>2-6</sub> örneklerindeki yüksekliği alkalın koşulların varlığını desteklemektedir. Farklı derecelerde LREE ve HREE zenginleşmeleri alterasyon ortamındaki yerel fiziko-kimyasal değişiklikler ve ana kayanın (riyolitik-trakiandezitik) bileşimsel farklılığından kaynaklanmıştır. İnceleme konusu örneklerdeki dış kaynaklı element zenginleşmeleri, yüksek Th/U ve Zr/Hf oranları, yanal ve düşey olarak birbirleriyle geçişli mineralojik zonlanma varlığı, bentonit içinde ana kaya çakıllarının bulunması, kırık-fay kontrollü bentonit geometrisi; Koşuburnu bentonitinin hidrotermal alterasyon etkisiyle oluştuğu şeklinde değerlendirilmiştir.

## **KAYNAKLAR**

- Abedini, A., Calagari A.A., and Akbari M., 2011. Geochemistry and genesis of Mehredjan bentonite deposit, southeast of Khor, Isfahan province. *Journal of Geopersian*, 1/1, 47-58.
- Aja, S.U., 1998. The sorption of rare earth element, Nd to kaolinite at 25 °C. *Clays Clay Minerals*. 46, 103–109.
- Akbulut, A., 1989. A.R.40041 numaralı Koşuburnu (Bayramiç-Çanakkale) bentonit yatağı maden jeolojisi raporu. MTA Rapor No: 8928, Ankara.
- Altaner, P., and Grim, R.E., 1990. Mineralogy, chemistry and diagenesis of tuffs in the Sucker Creek Formation (Miocene), Eastern Oregon Stephen. *Clays and Clay Minerals*, 38/6, 561-572.
- Anderson, M.D., and Reynolds, C.R., 1966. Umiat bentonite: An unusual montmorillonite from Umiat, Alaska. *The American Mineralogist*, 51, 1443-1456.

- Badurina, L., and Segvic, B., 2022. Assessing trace-element mobility during alteration of rhyolite tephra from the Dinaride Lake System using glass-phase and clay-separate laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Clay Minerals*, 57, 1–6.
- 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.
- Bebout, G.E., Bebout, A.E., and Graham, C.M., 2007. Cycling of B, Li, and LILE (K, Cs, Rb, Ba, Sr) into subduction zones: SIMS evidence from micas in high-P/T metasedimentary rocks. *Chemical Geology*, 239, 284–304.
- Belousova, E., Griffin, W., O'Reilly, S.Y., and Fisher, N., 2002. Igneous zircon: Trace element composition as an indicator of source rock type. *Contrib. Mineral. Petrol.* 143, 602–622.
- Belousov, P.E., and Krupskaya, V.V. 2019. Bentonite clays of Russia and neighboring countries. *Georesursy Georesources*, 21(3), 79-90.
- Brindley, G.W., and Brown, G., 1980. Crystal Structures of Clay Minerals and their Identification” (in: Brindley, G. W. ve Brown, G., Eds,) *X-Ray Diffraction Procedures for Clay Mineral Identification*, 305-360, Mineralogical Society, London.
- Broxton, D.E., Bish, D.L., and Warren, R.G., 1987. Distribution and chemistry of diagenetic minerals at Yucca mountain, Nye County, Nevada. *Clays and Clay Minerals* 35, 89-110.
- Caballero E., de Cisneros C.J., Huertas F.J., Huertas F., Pozzuoli A., and Linares J., 2005. Bentonites from Cabo de Gata, Almería, Spain: a mineralogical and geochemical overview. *Clay Minerals*, 40, 463– 480.
- Cantrell, K.J, and Byrne, R.H., 1987. Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 597-606.
- Chen, W., Honghui, H., Bai, T., and Jiang, S., 2017. Geochemistry of Monazite within Carbonatite Related REE Deposits. *Resources*, 6, 51.

- Christidis, E.G., 2008. Do bentonites have contradictory characteristics? An attempt to answer unanswered questions. *Clay Minerals*, 43(4), 515-529. Christidis, E. G., and Huff, D. W., 2009. Geological Aspects and Genesis of Bentonites. *Elements*, 5, 93–98.
- Christidis, G., and Dunham, A.C., 1997. Compositional variations in smectites: Part II. Alteration of acidic precursors. A case study from Milos Island, Greece. *Clay Minerals*, 32, 253-270.
- Christidis, G., and Huff, D.H., 2009. Geologic aspects and genesis of bentonites. *Elements* 5(2), 93–98.
- Christidis, G., Scott, P.W., and Marcopoulos, T., 1995. Origin of the bentonite deposits of Eastern Milos, Aegean, Greece. Geological, mineralogical and geochemical evidence. *Clays and Clay Minerals*. 43, 63-67.
- Christidis, G., 1998. Comparative study of the mobility of major and trace elements during alteration of an andesite and a rhyolite to bentonite, in the islands of Milos and Kimolos, Aegean, Greece. *Clays and Clay Minerals*, 46, 379–399.
- Coppin, F., Berger, G., Bauer, A., Castet, S., and Loubet, M., 2002. Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite. *Chemical Geology* 182, 57–68.
- Curtis, J.N., Gascooke, R.J., Johnston, R.M., and Pring, A., 2019. A review of the Classification of Opal with Reference to Recent New Localities. *Minerals*. 9/299, 1-20.
- Damby D.E., Llewellyn, E.W., Horwell C.J., Williamson, B.J., Najorka, J., Cressey, G., and Carpenter M., 2014. The a–b phase transition in volcanic cristobalite. *Journal of Applied Crystallography*. 1205-1215.
- Damian, G., Damian, F., Szakács, Z., Iepure, G., and Dan A., 2021. Mineralogical and Physico-Chemical Characterization of the Orașu-Nou (Romania) Bentonite. *Resources Minerals*. 11/938, 1-19.
- Ddani, M., Meunier, A., Zahraoui, M., Beaufort, D., El Wartiti, M., Fontaine, D., Boukili, B., and El Mahi, B., 2005. Clay mineralogy and chemical composition of bentonites from



- the Gourougou volcanic massif (northeast Morocco). *Clays and Clay Minerals*, 53, 250-267.
- Decher, A., 1996. Bentonite der Inset Milos/Griechenland Mineralogie, Geochemie and Entstehung. Bowie ihre geotechnische Verwendung, PhD thesis, 210pp.
- Duru, M., Pehlivan, Ş., Ilgar, A., Dönmez, M., Akçay, E. A., Alan, B., Aydın, A., Erdoğan, K. ve Özer, D., 2007. 1:100.000 ölçekli Türkiye Jeoloji Haritaları, Ayvalık-İ 17 Paftası. No: 98. MTA Genel Müdürlüğü, Ankara.
- Duru, M., Pehlivan, Ş., Okay, İ.A., Şentürk, Y. ve Kar, H., 2012. Biga Yarımadası'nın Tersiyer öncesi jeolojisi. (Biga Yarımadası'nın Genel ve Ekonomik Jeolojisi, (Eds.: Yüzer, E ve Tunay, G.), sayfa: 7-74, MTA Genel Müdürlüğü, Ankara.
- Ece Ö.I., and Schroeder P.A., 2007. Clay mineralogy and chemistry of the halloysite and alunite deposits in the Turplu area, Balıkesir, Turkey. *Clays and Clay Minerals*, 55, 18-36.
- Elzea, J.M., Odom, I.E., and Miles, W.J., 1994. Distinguishing well ordered opal-CT and opal-C from high temperature cristobalite by X-ray diffraction. *Analytica Chimica Acta*, 286, 107–116.
- Flörke, O.W., 1955. Zur Frage des Hoch-Cristobalits in Opalen, Bentoniten und Glasern. *Neues Jarcbuch Miner. Mh*, 217–233.
- Flörke, O.W., Graetsch, H., Martin, B., Röller, K., and Wirth, R., 1991. Nomenclature of micro-and non-crystalline silica minerals, based on structure and microstructure. *N.Jb. Miner. Abh.*, 163, 19–42.
- Finkelman, R.B., Dai, S., and French, D., 2019. The importance of minerals in coal as the hosts of chemical elements. A review. *Int. J. Coal Geol.* 212, 103-251.
- Finlow-Bates, T., and Stumpfl, E.F., 1981. The behaviour of so-called immobile elements in hydrothermally altered rocks associated with volcanogenic submarine-exhalative ore deposits. *Mineralium Deposita*, 16, 319-328.

- Förster, H.J., 1998. The chemical composition of REE-Y-Th-U-rich accessory minerals in peraluminous granites of the Erzgebirge-Fichtelgebirge region Germany. Part II: Xenotime” *American Mineralogist*. 83,1302–1315.
- Gill, J.B., 1987. Early Geochemical Evolution of an Oceanic Island Arc and Backarc: Fiji and the South Fiji Basin. *The Journal of Geology* 95/5, 589-615.
- Goldstein, S.J., and Jacobsen, S.B., 1988. REE in the Great Whale River estuary, northwest Quebec. *Earth and Planetary Science Letters* 88, 241-252
- Graetsch, H., 1994. Structural characteristics of opaline and microcrystalline silica minerals. In: Heaney, P.J., Prewitt, C. T. and Gibbs, G. V. (eds.): *Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Silica: Physical Behaviour, Geochemistry and Materials Applications*, 209–232.
- Grim, R.E., and Güven, N., 1978. *Bentonites. Geology, Mineralogy, Properties and Uses*”, *Developments in Sedimentology*, 24. Elsevier Scientific Publishing Company.
- Güven, N., and Peace, R.W., 1975. Electron-optical investigations on montmorillonites. II. morphological variations in the intermediate members of the montmorillonite-beidellite series. *Clays and Clay Minerals*, 23, 187-191.
- Hay, R.L., and Guldman, S.G., 1987. Diagenetic alteration of silicic ash in Searles Lake, California. *Clays and Clay Minerals*, 35, 449-457.
- Henning, K.,H., and Störr, M., 1986. *Electron Micrographs (TEM, SEM) of Clays and Clay Minerals*”, Akademie-Verlag, 350 sayfa, Berlin.
- Hodson, M.E., 2002. Experimental evidence for mobility of Zr and other trace elements in soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 66, 819-828.
- Hong, H., Algeo, T.J., Fang, Q., Zhao, L., Ji, K., Yin, K., Wang, C., and Cheng, S., 2019. Facies dependence of the mineralogy and geochemistry of altered volcanic ash beds: An example from Permian-Triassic transition strata in southwestern China. *Earth-Science Reviews*, 190, 58–88.

- Inoue, A., Meunier, A., and Beaufort, D., 2004. Illite-smectite mixed-layer minerals in felsic volcaniclastic rocks from drill cores, Kakkonda, Japan. *Clays and Clay Minerals*, 52, 66–84.
- Ishikawa Y., Sawaguchi T., Iwaya S., and Horiuchi M., 1976. Delineation of Prospecting Targets for Kuroko Deposits Based on Modes of Volcanism of Underlying Dacite and Alteration Haloes. *Mining Geology*, 26: 105-117.
- Iveson, A.A., Rowe, M.C., Webster, J.D., and Neill, O.K., 2018. Amphibole-, clinopyroxene- and plagioclase melt partitioning of trace and economic metals in halogen-bearing rhyodacitic melts. *Journal of Petrology*, 59, 1579–1604.
- Jiang, S.Y., Wang, R.C., Xu, X.S., and Zhao, K.D., 2005. Mobility of high field strength elements (HFSE) in magmatic, metamorphic, and submarine-hydrothermal systems. *Phys. Chem. Earth*, 30, 1020–1029.
- Jones, J.B., and Segnit, E.R., 1971. The nature of opal I. Nomenclature and constituent phases. *Journal of the Geological Society of Australia*, 18, 57–68.
- Kanazawa, Y., and Kamitani, M., 2006. Rare earth minerals and resources in the world. *Journal of Alloys and Compounds* 408, 1339–1343
- Karakaya, M.Ç., Karakaya, N., and Küpeli, Ş., 2011. Mineralogical and geochemical properties of Na- and Ca-bentonites of Ordu (NE Turkey). *Clays and Clay Minerals*. 59/1, 75-94.
- Kılıç, M., Küçükkefe, Ş., Avşar, M., Sarı, R., Vural, A., ve Pehlivan, N., 2004. Kısacık (Ayvacık-Çanakkale) Au sahasının jeolojisi ve jeokimyasına ait ilk veriler. 57. Türkiye Jeoloji Kurultayı Bildiri Özleri. Sayfa 100. Ankara.
- Kılıç, M., Sarı, R., Avşar, M. ve Küçükkefe, Ş., 2009. Kısacık (Ayvacık-Çanakkale) altın sahası maden jeolojisi raporu. MTA Genel Müdürlüğü, Ankara.
- Kiipli, T., Hints, R., Kallaste, T., Verš, E., and Voolma, M., 2017. Immobile and mobile elements during the transition of volcanic ash to bentonite – an example from the early

- Palaeozoic sedimentary section of the Baltic basin. *Sedimentary Geology*, 347, 148–159.
- Konya, J., Nagy, N.M., and Nemes, Z., 2005. The effect of mineral composition on the sorption of cesium ions on geological formations. *Journal of Colloid and Interface Science*. 290/2, 350-356.
- Köster, H.M., 2018. Tracing fluids involved in the formation of bentonite deposits”, Technische Universität München Ingenieur fakultät, PhD Thesis.
- Kundal, N.S., Chowdhary, N., and Kumar, S., 2022. Geochemistry of bentonitized tuff band of outer NW Himalaya, Jammu and Kashmir, India. *Indian Academy of Sciences. J. Earth Syst. Sci.*,131:110.
- Large R.R., Gemmeil J.B., Paulick H., and Huston D.L., 2001. The alteration box plot: A simple approach to understanding the relationship between alteration mineralogy and litho geochemistry associated with volcanic hosted massive sulfide deposits. *Economic Geology*, 96, 957-971.
- Lewis, A.J., Palmer, M.A., Sturchio, N.C., and Kemp, A.J., 1997. The rare earth element geochemistry of acid-sulphate and acid-sulphate-chloride geothermal systems from Yellowstone National Park, Wyoming, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 61, 695-706.
- Liao, Z., Hu, W., Cao, J., Wang, X., Yao, S., Wu, H., Wan, Y., 2016. Heterogeneous volcanism across the Permian–Triassic Boundary in South China and implications for the Latest Permian Mass Extinction: New evidence from volcanic ash layers in the Lower Yangtze Region. *Journal of Asian Earth Sciences* 127, 197-210.
- Lipin, B.R., and McKay, G.A., 1989. *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*. The Mineralogical Society of America, Washington, D.C., 278pp
- Loughnan, F.C., 1969. *Chemical Weathering of the Silicate Minerals*” American Elsevier Publication.

- Lopez, J.M.G., Bauluz, B., Nieto, C.F. and Oliete, A.Y., 2005. Factors controlling the trace elements distribution in fine grained rocks: The Albian Kaolinite rich deposits of the Oliete Basin (NE Spain). *Chemical Geology*. 214, 1–19.
- Malek-Mahmoodi, F., Khalili, M., and Mirlohi, A., 2013. The origin of the Bentonite deposits of Tashtab Mountains (Central Iran) Geological, Geochemical, and Stable Isotope evidences. *Journal of Geopercian* 3/2, 73-86.
- Marschall, H.R., Dohmen, R., and Ludwig, T., 2013. Diffusion-induced fractionation of niobium and tantalum during continental crust formation. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 375, 361–371.
- McLennan, M.S., 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes. In (Lipin, B.R., and McKay, G.A., eds.) *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*, The Mineralogical Society of America, 169-196
- Motoki, S.E., Siche, T.V., Dean P.M., and Motoki, K.F., 2015. Geochemical behaviour of trace elements during fractional crystallization and crustal assimilation of the felsic alkaline magmas of the state of Rio de Janeiro, Brazil. *Annals of the Brazilian Academy of Sciences*. 87/4, 1959-1979.
- Muchangos, A.C., 2000. Mineralogy and geochemistry of bauxite and bentonite deposits from Mozambique. *Geologica Ultraiectina Mededelingen van de Faculteit Aardwetenschappen Universiteit Utrecht* No. 192, PhD Thesis, 110 pp.
- Muchangos, A.C., 2006. The mobility of rare-earth and other elements in the process of alteration of rhyolitic rocks to bentonite (Lebombo Volcanic Mountainous Chain, Mozambique). *Journal of Geochemical Exploration* 88, 300–303.
- Murata, K.J., and Nakata, J.K., 1974. Cristobalite stage in the diagenesis of diatomaceous shales, Temblor Range, California. *Journal of Geology Research, USGS* 30, 567–572.
- Namayandeh, A., Modabeberi, S., and Lopez-Galindo, A., 2020. Trace and rare earth element distribution and mobility during diagenetic alteration of volcanic ash to bentonite in Eastern Iranian bentonite deposits. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 68, No. 1:50–66.

- Nesbitt, H.W., 1979. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature*, 279, 206.
- Nesbitt, H.W., Markovics, G., and Price R.C., 1980. Chemical processes affecting alkalis alkaline earths during continental weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 44, 1659-1666.
- Nesbitt, H.W., and Young, G.M., 1982. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature* 299, 715–717.
- Ni, S.J., and Jin, J.F., 1992. The mixing and boiling of hydrothermal solution of uranium deposit and the geological interpretation” *Journal of Chengdu College of Geology*,4.
- Othman, D., Melegy A., and Abdelhalima, A., 2022. Stratigraphy, Geochemical and Mineralogical Characterization of Lower Miocene Smectitic clay deposits, case: South El-Hammam, Egypt. *Egypt Journal of Chemistry*. Vol. 65, No. SI: 13B, pp. 59-72.
- Pandarínatha, K., Dulskib, P., Torres-Alvaradoa, I.S., Verma, S.P., 2008. Element mobility during the hydrothermal alteration of rhyolitic rocks of the Los Azufres geothermal field, Mexico. *Geothermics*. 37, 53–72.
- Raymond, L.P., and Fleischer, M., 1968. Geochemistry of Niobium and Tantalum. Geological survey professional paper 612. Washington.
- Renock, D., Landis, J.D., and Sharma, M., 2016. Reductive weathering of black shale and release of barium during hydraulic fracturing. *Applied Geochemistry*, 65, 73-86.
- Rudnick, R.L., 1992. Xenoliths samples of the lower continental crust. In (Fountain, D., Arculus, R. and Kay, R.W., eds.) *Continental Lower Crust*, Elsevier, Amsterdam. 269-316.
- Rudnick, R.L., and Gao, S., 2003. Composition of the continental crust. In: Holland, H.D. and Turekian, K.K. (eds), *Treatise on Geochemistry*, Vol. 3. Pergamon, Oxford, 1–64.
- Short, A.S., 1989. Chemical transport of uranium and thorium in Alligator Rivers Uranium Province, Northern Territory, Australia. The University of Wollongong. Department of Chemistr. Phd Thesis, 301 pp

- Siritongkham N., Srichan, W., Khositantont, S., and Limtrakun, P., 2020. Mineralogy, geochemistry and genesis of bentonite deposits in Lam Narai volcanic belts, Lop Buri province, central Thailand. *Applied Sciences*. 2:946.
- Skirrow, R.G., Jaireth, S., Huston, D., Bastrakov, E., Schofield, A., van der Wielen, S. E., and Barnicoat, A., 2009. Uranium mineral systems: Processes, exploration criteria and a new deposit framework. *Geoscience Australia*, 2009/20, 38p.
- Sodo, A., Casanova-Municchia, S., Barucca, F., Bellatreccia, G., Della Ventura, F. Butinib, M., and Riccia, A., 2016. Raman, FT-IR and XRD investigation of natural opals A. *Journal of Raman Spectroscopy*.
- Sun, S.S., and McDonough, W.F., 1989. Chemical and isotope systematics of oceanic basalts; implication for mantle compositions and processes. – In: Saunders, A. D., Nory, M. J. (eds.): *Magmatism in the Ocean Basins*. – *Geol. Soc. Spec. Publ.* 42, 313–345.
- Wang, X.,J. Zhang, A. Tommasi, Z. Jing, and M. Yuan, 2021. Microstructure and seismic properties of amphibole-rich rocks from the deep crust in southern Tibet. *Tectonophysics*, 811.
- Watanabe, T., Sawada, Y., Russel. J. D., McHardy, , and Wilson, M. J., 1992. The conversion of montmorillonite to interstratified halloysite-smectite by weathering in the Omi acid clay deposit, Japan. *Clay Minerals*. 27, 159-173.
- Wedepohl, K.H., 1978. *Handbook of Geochemistry*. Volume II, Springer, Berlin.
- Wilson, M.J., 1987. *A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy*. Blackie and Son, London.
- Winchester, J.A., and Floyd, D.A., 1977. Geochemical Discrimination of Different Magma Series and their Differentiation Products Using Immobile Elements. *Chemical Geology*, 20, 325-343.
- Wood, S.A., 1990a. The aqueous geochemistry of the REE's and yttrium. 1. Review of available lowtemperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters. *Chemical Geology*, 82,159-186.

- Wood, S.A., 1990b. Theoretical predictions of speciation in hydrothermal solutions at 350 ~ at saturation water vapour pressure. *Chemical Geology*, 88, p. 99-125.
- Vural, A., 2006. Bayramiç (Çanakkale) ve çevresindeki altın zenginleşmelerinin araştırılması. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara.
- Yıldız, A., and Kuşçu, M., 2007. Mineralogy, chemistry and physical properties of bentonites from Başören, Kütahya, W. Anatolia, Turkey. *Clay Minerals*, 42, 399-414
- Zielinski, R.A., 1985. Element mobility during alteration of silicic ash to kaolinite-a study of tonstein. *Sedimentology*, 32, 567–579.
- Zhong, J.F., Wang, L., Wang, K.X., Liu, J.G., Zhang, Y., Lib, H., Yang, S., Chen, Y. P., Xia, F., and Pan, J.Y., 2023. Mineralogy and geochemistry of hydrothermal alteration of the Mianhuakeng uranium deposit in South China: Implications for mineralization and exploration *Ore Geology Reviews*, 160, 1-19.