



## Çamoluk (Burdur) Yöresi Fe-Mn Cevherleşmeleri

### *Fe-Mn Mineralizations of Çamoluk (Burdur)*

Yeliz TEKER

Süleyman Demirel Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 32260, Isparta  
(e-posta: yeliz@mmf.sdu.edu.tr)

Mustafa KUŞCU

Süleyman Demirel Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 32260, Isparta

### Öz

Çamoluk (Burdur) demir ve manganez cevherleşmeleri, Orta Triyas-Liyas (Jura) yaşı Duttadere kireçtaşları içerisinde yer alır. Cevherleşme, Akpinarkale Tepe, Kulübe Tepe ve Elmaçukuru mevkilerinde gözlenir. Demir-manganez cevherleşmeleri çoğulukla damar ve merceksi damarlar şeklinde kireçtaşlarını keserek gelişmiş olup kalınlıkları 0.6-2 m arasında değişmektedir. Cevherleşmenin mineral birliğini; pirolusit, psilomelan, kriptomelan, hausmanit, hollandit, koronadit, kalkofanit, todorokit, braunit, manganit, pirit, limonit (götit), hematit, barit, kuvars, kristobalit, kalsit, klorit, mika/illit, jarosit ve feldspat oluşturmaktadır.

Demir-manganez zuhurlarında  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oranı ortalama % 30.51,  $\text{MnO}$  oranı ortalama % 23.60 ve  $\text{SiO}_2$  oranı ise ortalama % 10.07'dir. Sahadaki demir-manganez zuhurlarının Ba, Sr, As, Zn, Pb ve Sb iz element içeriklerinin yüksek olduğu belirlenmiştir. Analiz sonuçlarına göre, demir-manganez cevherleşmelerinde; Ba oranı % 0.4 ile % 36.1 arasında değişmekte olup ortalama % 4.9'dur. Sr oranı ise % 0.01 ile % 0.9 arasında değerler gösterir ve ortalama % 0.1'dir. Demir-manganez cevherleşmelerinin epigenetik olarak damar ve merceksi damar şeklinde yerleşimi, mineral birliği, iz element içeriklerinin yüksekliği ve BaSr olması cevherleşmenin hidrotermal-metasomatik yerleşimli olduğunun kanıtlarıdır.

**Anahtar Kelimeler:** Duttadere kireçtaşı, Fe-Mn cevherleşmeleri, hidrotermal-metasomatik, major-iz element içeriği.

### *Abstract*

*Çamoluk (Burdur) iron-manganese mineralizations are found in the Middle Triassic-Liassic (Jurassic) Duttadere limestone. The mineralizations are situated in Akpinarkale Tepe, Kulübe Tepe and Elmaçukuru locations. The iron-manganese mineralizations have thicknesses ranging from 0.6 m to 2 m and are seen generally cutting limestones in lenticular and normal vein forms. Mineral assemblage consists of pyrolusite, psilomelane, criptomelane, hausmannite, hollandite, coronadite, chalcophanite, todorokite, braunite, manganite, pyrite, limonite (goethite), hematite, barite, quartz, cristobalite, calcite, chlorite, mica/illite, jarosite, and feldspar.*

*In the iron-manganese occurrences, average composition is 30.51 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 23.60 %  $\text{MnO}$  and 10.07 %  $\text{SiO}_2$ . It was determined that the iron-manganese occurrences in the study area have high amounts of Ba, Sr, As, Zn, Pb, and Sb contents. Ba and Sr contents range between 0.4 % and 36.1 %, averaging 4.9 %, between 0.01 % and 0.9 %, averaging 0.1%, respectively. Findings such as epigenetic vein form, mineral assemblage,*

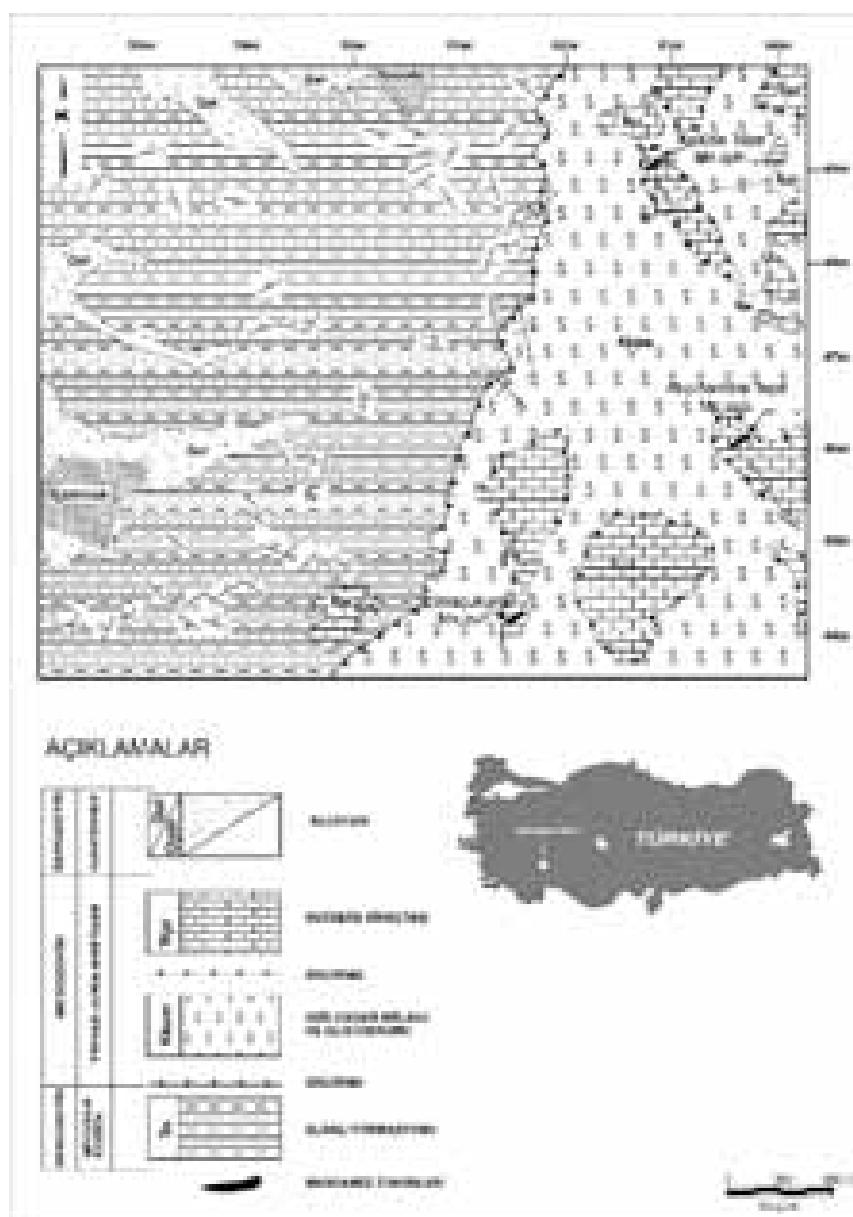
*higher trace element contents, and BaSr are significant evidences of a hydrothermal-metasomatic origin.*

**Keywords:** *Dutdere limestone, Fe-Mn mineralization hydrothermal-metasomatic, major-trace element contents.*

## GİRİŞ

İnceleme alanı, Isparta büklümünün batı kesiminde, Burdur ili Çamoluk Köyü'nün doğusunda yer alır (Şekil 1).

İnceleme alanındaki manganez cevherleşmeleri ilk olarak Biçen (1975), Başarı (1980), Önder ve Kurugöl (1983) tarafından araştırılmıştır.



**Şekil 1.** İnceleme alanının jeolojik haritası (Teker, 2004).  
**Figure 1.** Location and geological map of the study area (Teker, 2004).

Biçen (1975), yaptığı çalışmada sahada bulunan demir ve manganez oluşumlarının iki şekilde olduğunu belirtmiştir. Araştırmacıya göre birinci tip oluşum; Mesozoyik komprehensif seride dahil kristalize kalkerler içindeki kırıklarda ve hidrotermal-metasomatik niteliktedir. İkinci tip oluşum ise; ofiyolitik volkanizmaya bağlıdır. Cevherleşme volkanik sedimanter olup, Mesozoyik jeosenklinal oluşumun son safhasında, orojenik safha başlangıcındaki denizaltı volkanizmasıyla ilgilidir.

Başarı (1980), Akpinarkale Tepe manganez cevherleşmesinin ekonomikliğini belirlemek için yöredeki tüm manganez zuhurlarını incelemiş ve 1/2 000 ve 1/500 ölçekli detay jeolojik çalışmalar yapmıştır. Akpinarkale Tepe'de ekonomik bir cevherleşme görülmemiğini ve görünür+muhtemel 660 ton, % 45.70 (Fe+Mn) tenörlü, muhtemel 410-420 ton, % 45.70 (Fe+Mn) tenörlü cevher rezervi olduğunu belirtmiştir. Ayrıca, cevherleşmenin Üst Kretase ofiyolitleri ile ilgili olarak olduğunu ve daha sonra nap oluşumuyla birlikte bulundukları yerden taşınarak yan kayacı olan kireçtaşlarının kırıklarına yerleştiği kanısında olduğunu belirtmiştir.

Önder ve Kurugöl (1983), Akpinarkale Tepe ve Kestel İlevedalı sırtında mangan ve demir zuhurlarını ayrıntılı olarak çalışmışlardır. Bu çalışmada, Bucak yöresinde çeşitli tenör ve rezervdeki manganez zuhurlarının jeolojisi ve rezervlerinin birlikte değerlendirilme olanaklarının araştırılmasını amaçlamışlardır. Çalışma sahasındaki stratigrafik birimleri, asit daykları ve bu dayklar ile ilgili olarak hidrotermal faz ürünü demir ve mangan zuhurlarının olduğunu belirtmektedir. Ayrıca, sahadaki zuhurların kökenini volkano sedimanter ve hidrotermal olarak yorumlamışlardır.

Bu çalışma kapsamında, demir-manganez cevherleşmeleri; jeolojik özellikleri, yataklanma şekli, mineral birligi, major ve iz element içerikleri bakımından değerlendirilerek cevherleşmenin kökeni yorumlanmıştır.

### Metod

Bu araştırma ile cevherleşmelerin jeolojik konumunu belirlemek amacıyla, yörede 1/25.000 ölçekli harita alımı yapılmış, cevherleşmelerin özellikleri ve birbirleriyle ilişkileri saptanmıştır. Saha çalışmaları sırasında toplanan örneklerden hazırlanan ince kesit ve

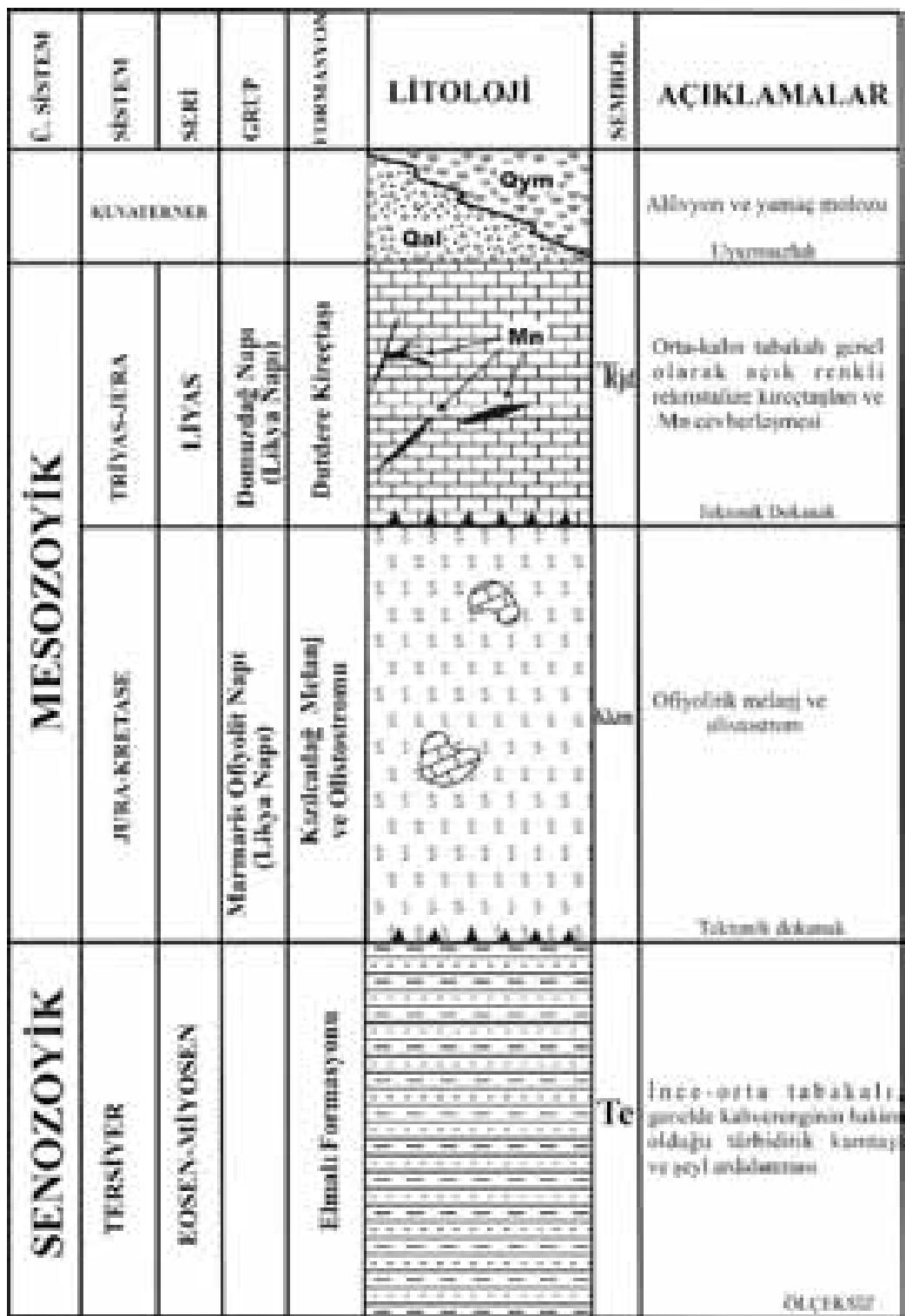
parlak kesitler mikroskopik yöntemlerle incelenerek yan kayaçların türleri, cevherleşmenin mineralleri ve dokusu incelenmiştir. Ayrıca cevherli alanlardan derlenen toplam 30 adet cevher ve yan kayaç örneklerinden major, minör ve iz element analizleri yapılmıştır. Ancak, bu örneklerden 21 tanesi yüksek silis ve kalsiyum içeriğinden dolayı değerlendirmeye alınmamıştır. Major oksit, iz element ve nadir toprak element analizleri, ICP-MS ve ICP-ES yöntemleri ile ACME (Kanada) laboratuvarlarında, X-Ray difraktometre analizleri ise Ankara M.T.A. Genel Müdürlüğü laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

### GENEL JEOLOJİ

İnceleme alanında en alta; otokton konumlu, Üst Lütesiyen (Eosen)-Alt Burdigaliyen (Miyosen) yaşı, ince-orta tabakalı, genellikle kahverenginin hakim olduğu turbiditik kumtaşı ve şeyllerden oluşan Elmalı formasyonu yer alır. Bu birim üzerinde allokton konumlu Marmaris Ofiyolit Napına ait Eosen sonu-Alt Langhiyen (Miyosen) sonrasında bölgeye yerleşen Kızılçadag melanjı ve Olistostromu yer alır. Daha üstte de, Domuzdağ Napı ile ilişkili Orta Triyas-Liyas (Jura) yaşı, orta-kalın tabakalı, genel olarak açık renkli rekristalize kireçtaşlarından oluşan Durdere kireçtaşları ve Kuvaterner yaşılı alüvyonlar bulunur (Şekil 2).

### Elmalı Formasyonu

Formasyonu, ince-orta kalın tabakalı, gri, koyu gri, beyaz, yeşilimsi gri, yeşil, kahverengi kumtaşı ve şeyller oluşturur. Birim içinde kumlu-killi kireçtaşı, kalkarenit seviyeleri bulunur. Formasyondaki kumtaşları içerisinde yer yer iri demir ve mangan cevher çakılları görülür. Elmalı formasyonu, genel olarak Kapaklı ve Çamoluk köyleri civarında gözlenmektedir. Birim aşırı deformasyondan dolayı makaslanmış ve çoğun blok görünümü kazanmıştır. Birim, tamamen turbiditik nitelikte olup kendi içinde kıvrımlı, kırıklı ve ekaylı bir yapı sunar. Birimin tabanı, inceleme alanı içerisinde gözlenmemiştir. Üstündeki Kızılçadag melanjı ve Olistostromu ile tektonik dokanaklıdır. Birimin yaşı Üst Lütesiyen-Alt Burdigaliyen olarak belirlenmiştir (Şenel ve diğ., 1989).



**Şekil 2.** İnceleme alanının tektono-stratigrafik sütn kesiti (Teker, 2004).  
**Figure 2.** Tectono-stratigraphic columnar section of the study area (Teker, 2004).

### Kızılçadağ Melanj ve Olistostromu

Melanj kesimi, serpantinit bir hamur içinde Permiyen yaşlı karbonat, Triyas-Kretase aralığında çökelsiz radyolarit, çörtlü kireçtaşı, neritik kireçtaşı ile bazalt, tuf, tüfit, gabro, diyabaz, harzburjıt, dunit gibi bloklardan oluşur. Olistostrom kesimi oldukça kaotik bir yapıda olup, konglomera, kumtaşları, kiltaşı ile silttaşları matrikslidir ve değişik türde ofiyolit kökenli olistolitler ile değişik yaşta karbonat, çörtlü kireçtaşı, radyolarit, çört vb. olistolitler kapsar. Melanj ve olistostromlar çoğu alanda karışmıştır. Birimin içerisinde Durdere kireçtaşı olistolit olarak da yer almaktadır. Birimin tabanı Elmalı formasyonu ile tavanı ise Durdere kireçtaşları ile tektonik dokanaklıdır. Senonyen döneminde olmuş olan birim, daha sonra Eosen sonu ile Alt Langhiyen sürüklemlerinin sırasında tekrar deformasyona uğramıştır (Şenel, 1997).

### Durdere Kireçtaşı

Birim, orta-kalın tabakalı, yersel olarak masif, aşınma yüzeyi gri, açık gri, kırılma yüzeyi kirli beyaz, açık gri, gri, beyazimsi rekristalize kireçtaşlarından oluşur. Birimin üst düzeyinde orta-kalın tabakalı, gri, krem renkli kireçtaşları bulunur. Alt ilişkisi tektonik olan birimin üst dokanağı alüvyonlar tarafından uyumsuz olarak örtülü. Bölgede bulunan demir-manganez cevherleşmeleri Durdere kireçtaşları içerisinde yer almazı bakımından önemlidir. Birimin yaşı Orta Triyas-Liyas olarak belirlenmiştir (Şenel ve diğ., 1989).

### DEMİR-MANGANEZ CEVHERLEŞMELERİ

Çalışma alanında demir-manganez cevherleşmeleri; Akpinarkale Tepe'de, Kulübe Tepe'de ve Elmaçukuru mevkiiinde gözlenir (Şekil 1).

**Elmaçukuru Zuhuru;** Burdur iline bağlı Çamoluk Köyü'nün yaklaşık 7 km doğusunda bulunan Elmaçukuru Mevkiiinde yer alır (Şekil 1). Cevherleşme beyaz, krem ve gri renkli Durdere kireçtaşlarına ait breşik görünümlü rekristalize kireçtaşları içerisinde K15°B/36°KD konumundaki bir fay zonunda gözlenir. Söz konusu kireçtaşları içerisinde yer yer mangan dentritleri gözlelmektedir. Cevher kireçtaşları içerisinde ağsal ve damar şekilli bulunmaktadır. Kireçtaşları kontakta cevher tarafından ornatılmış olup, cevher breşik bir görünümdedir. Cevher kireçtaşları içerisinde ağsal ve damar şekilli bulunmaktadır. Yer yer tektonik yüzeylerde, kayma yüzeylerinde parlamalar görülmektedir. Cevherleşme yüzeyde siyahimsi kahve renkte olup kırık yüzeyi siyahdır. Cevher K30°B/43°KD doğrultulu olup, görünür olarak 25 cm kalınlıkta, uzanımı

mostrada yaklaşık doğrultusu boyunca 1.80 m, derine doğru ise 1 m olarak gözlenmektedir.

**Akpınarkale Tepe Zuhurları;** Burdur-Bucak ilçesine bağlı Yazıpınar Köyü'nün yaklaşık 35 km kadar batısında, Akpinarkale Tepe Mevkiiinde yer alır (Şekil 1). Bu alanda 4 ayrı demir-manganez cevherleşmesi bulunur.

**Zuhur 1:** Cevherleşme grimsi, beyaz renkli rekristalize Durdere kireçtaşları içerisinde mercek şeklinde bulunur (Şekil 3) ve yüzeyde bordo-kahve renkli, kırık yüzeyinde ise siyah renkli olup bir fay zonunda oluşmuştur. Cevherin görünür kalınlığı 60 cm'dir. Üstünde yer yer çörtlü kireçtaşları ile yaklaşık 1 m kalınlıkta sarımsı, bordo, kırmızımsı renkli radyolarit düzeyi bulunmaktadır. Söz konusu kireçtaşları cevher tarafından ornatılmıştır (Şekil 4).

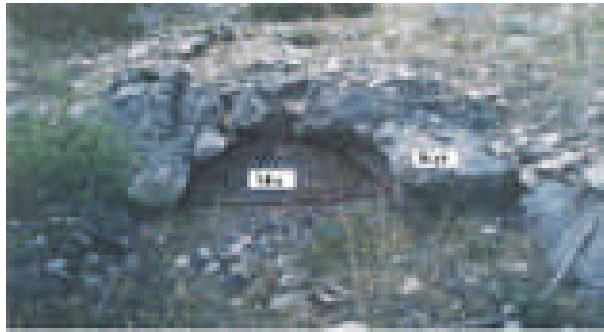
**Zuhur 2:** Cevherin kalınlığı 2.30 m olup uzanımı doğrultusu boyunca 10 m'dir. Yan kayacı kireçtaşı ve içerisindeki radyolaritlerdir (Şekil 5). Cevherin konumu K65°B/60°GB'dır. Cevherin doğrultusu boyunca yaklaşık 1 m derinlikte, 3 m genişlikte yarma açılmıştır. Cevher kireçtaşları içerisinde ağsal damarlar şeklinde bulunur (Şekil 6).

**Zuhur 3:** Demir-mangan cevherleşmesinin dokanakta olduğu yan kayaç yer yer pelajik ve yer yer de çörtlü kireçtaşıdır. Cevher kireçtaşları içerisinde ince damarlar, damarcıklar halinde ve yer yer 50 cm kalınlıkta gözlelmektedir (Şekil 7). Ayrıca zuhurda ağ şeklinde kalsit damarları ve makaslama çatlakları gözlenir.

**Zuhur 4:** Cevher, Durdere kireçtaşları içerisinde damar (Şekil 8) ve ağsal damarlar şeklinde gözlelmekte olup, yer yer kalsit damarlarıyla kesilmektedir. Cevherleşme fay zonunda olmuş ve bundan dolayı bazı kesimlerde ezik bir yapıya sahiptir. Demir-manganez kireçtaşlarını ornatarak çatlaklarına yerleştirmiştir. Yer yer zuhurda limonitleşmeler gözlelmektedir. Cevher mostrasının kalınlığı yaklaşık olarak 4.8 m, doğrultusu boyunca uzanımı ise yaklaşık 10 m'dir.

**Kulübe Tepe Zuhuru;** Kapaklı Köyü'nün yaklaşık 10 km güneydoğusunda bulunan Kulübe Tepe mevkiiinde gözlenir. Cevher gri ve pembemsi kireçtaşları içerisinde bireysel damar ve ağsal damar şeklinde gözlelmektedir. Kulübe Tepe zuhuru Haziran 2003 tarihinde özel bir şirket tarafından işletmeye alınmış ve halen işletilmektedir.

Çalışma sahasındaki cevherler, hemen hemen bütün demir-manganez mostrallarında ve el örneklerinde dış yüzeyleri siyah ile koyu kahverenginin değişik



**Şekil 3.** Akpinarkale Tepe'de gözlenen mercek şeklinde yataklanmış mangan (Mn) cevherleşmesi.

**Figure 3.** Lens-shaped manganese (Mn) mineralization at Akpinarkale Tepe Occurrence.



**Şekil 6.** Durdere kireçtaşı (Kçt) içerisinde gözlenen ağsal mangan (Mn) cevherleşmesi.

**Figure 6.** Stockwork manganese (Mn) mineralization in the Durdere limestone (Lm).



**Şekil 4.** Durdere kireçtaşı (Kçt) içerisinde gözlenen ağsal mangan (Mn) cevherleşmesi.

**Figure 4.** Stockwork manganese (Mn) mineralization in the Durdere limestone (Lm).



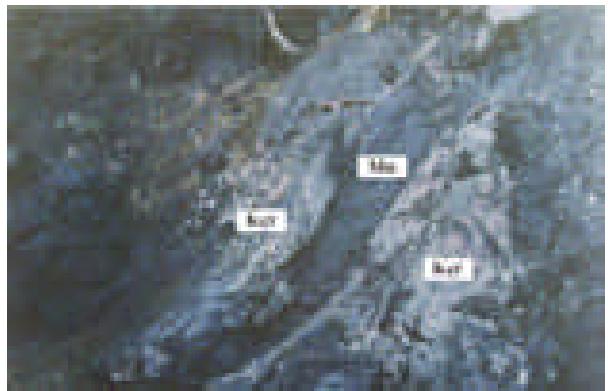
**Şekil 7.** Akpinarkale Tepe Zuhuru 3'deki ağsal mangan (Mn) cevherleşmenin görünümü.

**Figure 7.** Stockwork manganese (Mn) mineralization in the Akpinarkale Tepe Occurrence 3.



**Şekil 5.** Durdere kireçtaşı (Kçt) ile mangan (Mn) cevherleşmesi arasındaki keskin dokanak.

**Figure 5.** The contact zone between the Durdere limestone (Lm) and the manganese mineralization (Mn).



**Şekil 8.** Durdere kireçtaşları (Kçt) içerisinde damar şeklinde yataklanmış mangan (Mn) cevherleşmesi.

**Figure 8.** Vein type manganese (Mn) mineralization in the Durdere limestone (Lm).

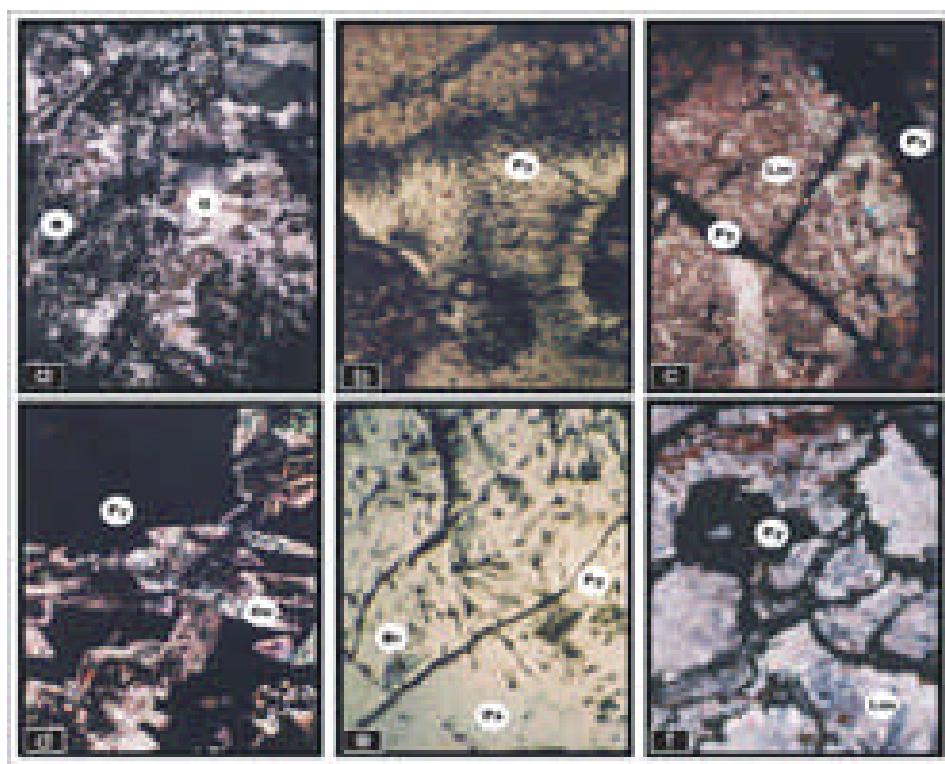
tonlarında, genellikle masif ve yer yer de breşik olarak bulunurlar. Manganez el örneklerinin taze yüzeyleri bordo ve siyahımsı kahve rengindedir.

### Mineralojik Bileşim ve Dokusal Özellikler

Demir-manganez cevherlerinden alınan örneklerden yapılan X-Ray difraksiyon (XRD) ve parlak kesit sonuçlarına göre zuhurlarda tespit edilen mineraller; pirolusit  $[MnO_2]$ , psilomelan  $[BaMn_9O_{18} \cdot 2H_2O]$ , kriptomelan  $[KMn_8O_{16}]$ , hausmanit  $(Mn_3O_4)$ , hollandit  $[BaMn_8O_{16}]$ , koronadit  $[PbMn_8O_{16}]$ , kalkofanit  $[(Zn,Mn,Mg,Fe)Mn^{4+}_3O_7 \cdot 3H_2O]$ , todorokit  $[(Mn^{2+},Mg,Ca)Mn_3O_7 \cdot H_2O]$ , braunit  $[3Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3]$ , manganit  $[Mn_2O_3 \cdot H_2O]$ , pirit, limonit (götit), hematit, barit, kuvars, kristobalit, kalsit, klorit ve mika/illit, jarosit ve feldspat'tır. Bütün zuhurlarda mineral birliği aynı olup yalnız diğer zuhurlardan farklı olarak Kulübe Tepe zuhurunda todorokit ve kalkofanit minerallerine rastlanmıştır.

Mikroskopik incelemeler sonucunda cevherleşmelerde kolloform dokulu (jel doku) pirolusit ve psilomelana sıkça rastlanılmaktadır. Yer yer pirolusit ve psilomelana dönüsen çubuk şekilli manganit ve öz şekilli braunit gözlenmektedir. Bazı örneklerde ise kriptomelan ve hausmanit pirolusite dönüşmuş şekillerde izlenmiştir. Psilomelan pirolusiti kesen damarlar şeklinde gelişmiştir. Yer yer pirolusit karbonatların çatlak ve dilinimlerine girerek dal şeklinde oluşumlar göstermektedir (Şekil 9). Mineral birliğinde yer alan diğer mangan mineralleri X-Ray difraktometre ölçümleri ile saptanmıştır.

Basınç ikizli ve çok iri kristalli karbonatlar en yaygın gang mineralleridir. Genellikle çatlakları çokince taneli, kalsedon türü kristalli kuvars oluşumları ve genç kalsit damarları ile götit modifikasiyonu şeklinde limonit doldurmuştur. Ayrıca alınan örneklerde bol oranda çubuk demetleri şeklinde barit kristalleri gözlenmiştir.



**Şekil 9.** a) Kuvars (Q) gang içerisinde breşik cevher (B), İnce Kesitte, ( $N^+$ , 5X) b) Radial işinsal pirolusitler (Py), Parlatılmış Kesitte, ( $N^+$ , 20X) c) Kireçtaşı (Lm) içerisinde pirolusit (Py) damarları, İnce Kesitte, ( $N^+$ , 5X) d) Cevher pirolusitler (Py) içinde gözlenen özsekilli dolomit (Do) kristalleri İnce Kesitte, ( $N^+$ , 10X) e) Pirolusite (Py) dönüsen braunit (Br), psilomelan (Ps) ve damar şeklinde gang, Parlatılmış Kesitte, (10x25, yağda) f) Kireçtaşı (Lm) içerisinde gözlenen ağsal mineralizasyon (Py) ( $N^+$ , 4X).

**Figure 9.** a) The brecciated ore (B) in quartz (Q) qangue (Cross-polarized light, 5X) b) Radial pyrolusite (Py) (Plane-polarized light, 20X) c) Pyrolusite (Py) veins in limestone (Lm) (Cross-polarized light, 5X) d) Euhedral dolomite (Do) crystals observed in pyrolusite (Py) (Cross-polarized light, 10X) e) Braunite (Br) and psilomelane (Ps) changed into pyrolusite (Py) (10 x 25 oil) f) Stockwork mineralization in limestone (Lm) (Cross-polarized light, 4X).

## Jeokimyasal Veriler

İncelenen hemen tüm demir-manganez zuhurları gerek yataklanma şekli, gerek mineralojik özellikleri bakımından benzer özelliklere sahiptirler. Zuhurlardan alınan demir-mangan minerallerince zengin örneklerin analiz sonuçlarına göre Mn/Fe oranı yaklaşık 0.05-86.43 aralığında değişmektedir. Analizi yapılan 9 örneğin Mn/Fe oranlarının ortalaması yaklaşık 12.24'tür.

### Majör Oksitler

Çizelge 1'de görüldüğü gibi MnO oranı % 0.93-55.61 aralığında ve ortalama % 23.60'dır. Çizelge 2'de Türkiye'deki ve dünyadaki farklı tip demir-manganez yatakları ile çalışma alanındaki demir-manganez zuhurları karşılaştırılmıştır. Buna göre MnO oranının Groote Eylandt süperjen oolitik cevherinde % 67.57 (Precejus ve Bolton, 1992), Tokoro (Hinode) hidrojenetik manganez cevherinde % 67.21 (Choi ve Hariya, 1992), Ocaklı (Maçka-Trabzon) hidrotermal manganez yatağında % 65.53 (Gedikoğlu ve diğ., 1985), Ulukent (Tavas-Denizli) sedimanter manganez yatağında % 63.78 (Kuşcu ve Gedikoğlu, 1989), Binkılıç Pirolusit ve manganit cevherinde % 51.52 (Gültekin ve Örgün, 1994) ve Tokoro (Koryu) hidrotermal manganez yatağında ise % 42.06 (Choi ve Hariya, 1992) olduğu görülmüştür.

**Çizelge 1.** Çamoluk (Burdur) yoresi demir-manganez zuhurlarının major oksit içerikleri. AC-1, AC-2, AC-4: Akpinarkale Tepe Zuhuru 1, EÇ-1, EÇ-5: Elmaçukuru Zuhuru, AC-7, AC-8: Akpinarkale Tepe Zuhuru 2, KC-1, KC-2: Kulube Tepe Zuhuru

**Table 1.** Major element analysis of iron-manganese occurrences of Çamoluk (Burdur) AC-1, AC-2, AC-4: Akpinarkale Tepe Occurrence 1, EÇ-1, EÇ-5: Elmaçukuru Occurrence, AC-7, AC-8: Akpinarkale Tepe Occurrence 2, KC-1, KC-2: Kulube Tepe Occurrence

Örnek	AC-1	AC-2	AC-4	AC-7	AC-8	EC-1	EC-5	KC-1	KC-2	Ort.
SiO <sub>2</sub>	1.63	6.42	38.48	3.22	27.49	0.57	1.34	1.42	<.02	10.07
TiO <sub>2</sub>	<.01	<.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	<.01	0.02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.19	0.16	0.62	0.54	0.51	0.80	0.73	0.75	0.06	0.48
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47.36	0.57	32.29	71.88	21.31	19.71	22.14	45.31	14.05	30.51
MgO	0.26	0.13	0.23	0.20	0.24	0.31	0.23	1.19	1.25	0.45
MnO	8.54	44.68	6.29	10.71	8.73	41.53	0.93	35.41	55.61	23.60
CaO	20.57	23.46	9.18	1.17	20.50	15.65	1.94	1.15	10.07	11.52
K <sub>2</sub> O	0.08	0.06	0.30	0.28	0.53	0.09	0.06	0.09	0.21	0.19
Na <sub>2</sub> O	<.01	<.01	0.02	<.01	0.03	0.09	0.02	0.28	0.55	0.17
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.06	<.01	0.08	0.07	0.06	0.15	0.15	0.29	0.01	0.11
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.002	<.001	0.014	0.002	0.026	0.007	0.003	0.021	0.004	0.01
LOI	20.20	22.20	11.40	9.30	18.80	19.80	5.30	11.80	16.60	15.04
TOT/C	4.11	4.66	2.00	0.18	4.30	3.14	0.45	0.08	1.80	2.30
TOT/S	0.07	0.32	0.02	<.01	0.04	0.02	9.73	0.03	0.02	1.28
SUM	99.60	99.78	99.78	98.79	99.59	99.24	73.27	99.16	99.41	96.51

Çamoluk yoresi demir-manganez zuhurlarında, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranı % 0.57-71.88 arasında ve ortalama % 30.51'dir (Çizelge 1). Bu değer Wafangzi (Çin) süperjen pirolusit cevherinde % 22.57 (Delian ve diğ., 1992),

Ulukent (Tavas-Denizli) sedimanter manganez yatağında % 3.72 (Kuşcu ve Gedikoğlu, 1989) ve Tokoro (Wakasa) hidrotermal mangan oksit cevherinde % 0.92'dir (Choi ve Hariya, 1992). Buna göre çalışma sahasındaki Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranı diğer yataklara göre yüksek bir değer sunmaktadır (Çizelge 2).

Çamoluk yoresi demir-manganez zuhurlarında SiO<sub>2</sub> oranı % 0.57-38.48 arasında ve ortalama % 10.07; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranı % 0.06-0.80 arasında ve ortalama % 0.48'dir (Çizelge 1). Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranı Tokoro (Koryu) hidrotermal manganez yatağında % 0.63 (Choi ve Hariya, 1992), Tokoro (Wakasa) hidrotermal mangan oksit cevherinde % 0.55 (Choi ve Hariya, 1992), Nikopol (Ukrayna) pirolusit-psilomelan cevherinde % 7.96 (Force ve Cannon, 1988) ve Ulukent (Tavas-Denizli) sedimanter manganez yatağında % 2.49 olduğu görülmüştür (Kuşcu ve Gedikoğlu, 1989).

### İz Elementler

Çizelge 3'de verilen 9 örnektten yapılan iz element sonuçlarına göre miktarca önemli görülen elementlerden Ba oranı 4465-361909 ppm aralığında ve ortalama 49355 ppm'dir. Farklı tip yataklarda Ba oranının en yüksek değerleri Tokoro (Koryu) hidrotermal manganez yatağında 22126 ppm, Tokoro (Wakasa) hidrotermal mangan oksit cevherinde 13786 ppm (Choi ve Hariya, 1992) ve en düşük değerlerini ise Groote Eylandt süperjen oolitik cevherinde 568 ppm (Precejus ve Bolton, 1992), Ulukent (Tavas-Denizli) manganez yatağında ise 427 ppm olarak göstermiştir (Kuşcu ve Gedikoğlu, 1989). Buna göre sahamızdaki Ba oranının diğer yataklara kıyasla daha yüksek bir değer gösterdiği görülmektedir.

Ocaklı (Maçka-Trabzon) hidrotermal manganez yatağında As değeri 2050 ppm (Gedikoğlu ve diğ., 1985) olup çalışma sahasındaki demir-manganez zuhurunda As değeri 407-2968 ppm arasında ve ortalama olarak 1441 ppm'dir.

Çalışma sahasındaki demir-manganez zuhurlarında Sr 97-8798 ppm aralığında ve ortalama 1321 ppm; Zn 132-450 ppm aralığında ve ortalama 240 ppm; Pb 1.20-825 ppm aralığında ve ortalama 214 ppm ve Sb ise en düşük 10 ppm, en yüksek 508 ppm olup ortalama 200 ppm değer göstermektedir. Au ise manganez örneklerinde en düşük 0.50 ppb ve en yüksek 12.30 ppb'dir. Ayrıca, yapılan analiz sonuçlarında elementlerin birbirlerine göre miktarları karşılaştırıldığında Ni, Mo ve Ti elementlerinin de diğer elementlere göre oldukça yüksek oranlarda bulunduğu belirlenmiştir.

**Çizelge 2.** Bazı önemli demir-manganez yataklarının ve Çamoluk (Burdur) yöresi demir-manganez zuhurlarının ortalama kimyasal bileşimleri.

**Table 2.** The major and trace element analysis of the some important iron-manganese deposits and iron-manganese occurrences of Çamoluk (Burdur).

Örnek	1 (14)	2(3)	3(3)	4(13)	5	6	7(7)	8(13)	9(8)	10(7)	11	12(9)
SiO <sub>2</sub>	58.16	40.56	12.62	12.92	19.85	7.08	13.68	10.65	10.30	8.69	19.68	<b>10.07</b>
TiO <sub>2</sub>	0.04	0.05	0.04	0.15	-	0.23	0.10	0.02	0.03	0.61	-	<b>0.02</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.55	0.63	1.27	1.85	2.79	6.43	2.49	2.85	-	3.33	7.96	<b>0.48</b>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.92	0.55	0.59	1.19	22.57	2.00	3.72	2.46	1.36	2.90	0.64	<b>30.51</b>
<b>MnO</b>	<b>32.65</b>	<b>42.06</b>	<b>67.21</b>	<b>51.44</b>	<b>40.82</b>	<b>67.57</b>	<b>63.78</b>	<b>33.39</b>	<b>65.53</b>	<b>51.52</b>	<b>30.89</b>	<b>23.60</b>
MgO	0.19	0.02	0.08	0.48	2.24	0.68	1.99	1.27	-	1.04	0.30	<b>0.45</b>
CaO	4.15	1.65	1.67	1.03	5.04	0.10	4.05	18.96	5.28	15.98	0.90	<b>11.52</b>
Na <sub>2</sub> O	0.04	0.11	0.07	0.1	-	0.16	0.24	0.39	-	0.39	-	<b>0.17</b>
K <sub>2</sub> O	0.10	0.27	0.46	5.24	-	0.55	0.06	0.56	-	0.30	-	<b>0.19</b>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.10	0.02	0.12	-	0.09	0.11	0.18	0.31	0.21	0.91	-	<b>0.11</b>
Ba	13786	22126	8065	84	-	568	427	6892	2329	2708	1400	<b>49355</b>
V	258	211	468	238	-	331	-	106	-	30	-	<b>310</b>
Cr	10	7	16	-	-	15	-	26	-	16	-	-
Co	2	118	222	-	-	77	13	59	19	110	30	<b>3</b>
Ni	28	352	341	77	-	342	10	167	23	318	195	<b>96</b>
Cu	50	1174	691	54	-	139	56	26	81	108	20	<b>22</b>
Zn	26	129	147	<10	-	115	70	49	31	78	-	<b>240</b>
Pb	112	14	18	-	-	57	65	-	23	46	-	<b>214</b>
Th	2	2	98	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Rb	2	3	4	-	-	-	-	-	-	-	-	<b>2</b>
Sr	85	483	260	-	-	-	135	2100	95	427	-	<b>1321</b>
Y	5	-	-	-	-	-	-	15	-	11	-	<b>8</b>
Nb	3	8	4	-	-	-	-	-	-	-	-	<b>1</b>
Zr	12	62	48	180	-	43	-	32	-	62	-	<b>6</b>
As	-	-	-	-	-	-	-	-	2050	-	-	<b>1441</b>

Parantez içindeki rakamlar analiz sayısını gösterir.(oksidler ağırlık yüzdesi, iz elementler ppm, - = veri yok)

1. Tokoro (Wakasa) hidrotermal mangan oksid cevheri (Choi ve Hariya, 1992)
2. Tokoro (Koryu) hidrotermal manganez yatağı (Choi ve Hariya, 1992)
3. Tokoro (Hinode) hidrojenetik manganez cevheri (Choi ve Hariya, 1992)
4. Otjosondu (Namibya) hidrotermal katkılı sığ su ortamında gelişmiş, transgresyon kontrollü manganez ve demir yatağı (Bühn vd., 1992)
5. Wafangzi (Çin) süperjen pirolusit cevheri (Delian vd., 1992)
6. Groote Eylandt süperjen oolitik cevher (Precejus ve Bolton, 1992)
7. Ulukent (Tavas-Denizli) manganez yatağı (Kuşcu ve Gedikoğlu, 1989)
8. Binkılıç diyajenetik Mn oksid yatağı (Öztürk ve Frakes, 1995)
9. Ocaklı (Maçka-Trabzon) hidrotermal manganez yatağı (Gedikoğlu vd., 1985)
10. Binkılıç Pirolusit ve manganit cevheri (Gültekin ve Örgün, 1994)
11. Nikopol (Ukrayna) pirolusit-psilomelan cevheri (Force ve Cannon, 1988)
12. Çamoluk (Burdur)-Yazıpınar (Bucak) arasındaki manganez zuhurları (Teker, 2004)

**Çizelge 3.** Çamoluk (Burdur) yöresi demir-manganez zuhurlarının iz element içerikleri. AC-1, AC-2, AC-4: Akpinarkale Tepe Zuhuru 1, EC-1, EC-5: Elmaçukuru Zuhuru, AC-7, AC-8: Akpinarkale Tepe Zuhuru 2, KC-1, KC-2: Kulube Tepe Zuhuru

**Table3.** Trace element analysis of iron-manganese occurrences of Çamoluk (Burdur). AC-1, AC-2, AC-4: Akpinarkale Tepe Occurrence 1, EC-1, EC-5: Elmaçukuru Occurrence, AC-7, AC-8: Akpinarkale Tepe Occurrence 2, KC-1, KC-2: Kulube Tepe Occurrence

Örnek	AC-1	AC-2	AC-4	AC-7	AC-8	EC-1	EC-5	KC-1	KC-2	Ort.
Ga	9.20	36.60	9.90	12.50	10.60	33.90	4.50	26.00	43.90	<b>20.86</b>
Cs	<.1	0.10	0.10	<.1	0.40	0.20	0.80	<.1	0.20	<b>0.30</b>
V	218.00	88.00	153.00	290.00	95.00	496.00	271.00	821.00	359.00	<b>310,10</b>
Nb	<.5	<.5	<.5	<.5	<.5	0,9	0,8	<.5	<.5	<b>0.85</b>
Ni	88,40	151.00	82,40	34,60	87,80	114,90	49,70	192,30	63,20	<b>96,03</b>
Co	1,80	3.00	1,90	3,90	5,20	3,60	0,80	4,40	1,30	<b>2,88</b>
Cu	28,50	16.00	20,10	19,80	15,90	20,30	22,30	50,30	7,80	<b>22,33</b>
Zn	146.00	220.00	132.00	450.00	246.00	233.00	150.00	370.00	217.00	<b>240,44</b>
Zr	7.20	1.90	6.00	2.30	5.60	8.40	5.90	9.50	4.00	<b>5,64</b>
Sc	<1	<1	<1	2.00	1.00	1.00	<1	<1	<1	<b>1,33</b>
Y	2.80	0.60	3.10	6.60	5.60	12.80	9.70	13.20	14.90	<b>7.70</b>
Sr	257.80	683.10	306.60	668.80	181.60	96.90	8798.00	247.50	643.40	<b>1321.00</b>
Pb	214.50	44.90	454.30	825.50	187.90	57.40	120.80	17.60	1.20	<b>213.78</b>
Ba	6137.00	18486	7533.00	12458	11907	4465.00	361909	12581	8720.00	<b>49355</b>
Rb	<.5	1.70	2.40	1.90	3.80	0.70	2.70	0.50	1.10	<b>1,85</b>
U	1.00	1.60	0.80	1.80	1.00	4.20	0.90	3.10	2.10	<b>1,83</b>
Th	<.1	0.60	0.10	0.20	0.20	0.30	0.10	0.40	<.1	<b>0,27</b>
As	1241.70	407.20	1515.00	1473.00	2698.30	1137.70	1566.90	1894.60	766.20	<b>1441.22</b>
Mo	48.20	131.40	32.40	23.30	42.40	83.40	36.90	55.00	81.80	<b>59,42</b>
Cd	0.30	0.30	0.10	0.10	0.60	0.20	<.1	<.1	<.1	<b>0,27</b>
Sb	324.00	53.80	282.50	507.90	435.60	74.10	75.40	32.60	10.30	<b>199,56</b>
Bi	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	<.1	<.1	<.1	<.1	<b>0.10</b>
Ag	<.1	<.1	<.1	<.1	<.1	<.1	<.1	<.1	<.1	-
Au(ppb)	1.30	0.70	<.5	0.50	1.20	3.70	12.30	0.50	1.10	<b>2,66</b>
Hg	<.01	<.01	0.01	<.01	0.01	0.14	0.04	0.01	0.02	<b>0.04</b>
Tl	16.80	15.20	55.00	49.70	109.90	6.30	0.80	20.00	5.40	<b>31.01</b>
Hf	<.5	<.5	<.5	<.5	<.5	<.5	<.5	0.70	<.5	<b>0.70</b>
Sn	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-
Ta	<.1	0.10	<.1	<.1	<.1	<.1	<.1	1.60	<.1	<b>0.85</b>

### Nadir Toprak Elementler

Elmaçukuru (EC-1, EC-5), Akpinarkale Tepe (AC-1, AC-2, AC-4, AC-7, AC-8) ve Kulube Tepe (KC-1, KC-2) demir-manganez zuhurlarından alınan örneklerin nadir toprak element analiz sonuçları Çizelge 4'de verilmiştir. Buna göre; La 0.80-11 ppm, Ce 2.50-9.40 ppm, Nd 0.80-5.30 ppm ve Eu 0.08-1.50 ppm aralığında değişmektedir. Şekil 7'de bu elementlerin karşılaştırılması yapılmış ve buradan da AC-2 no'luk örnekte Ce, Eu, Dy, Ho, Er ve Lu elementlerinde diğer örneklerle nazaran kuvvetli bir negatif anomalinin olduğu görülmüştür (Şekil 10). Denizaltı volkanizmasıyla ilişkili hidrotermal yataklarda tanımsal nitelikli en önemli

verilerden biri Ce'un davranışında yatkınlıkta denizaltı hidrotermal yatakları kuvvetli bir şekilde negatif Ce anomalisi gösterirken, hidrojenetik demirli manganez nodülleri pozitif Ce anomalisi ile karakteristikler (Choi ve Hariya, 1992). Çalışma sahasındaki örneklerde REE içerikleri oldukça düşük olup gösterdiği kuvvetli negatif Ce anomalisi ile denizaltı hidrotermal yataklara benzerlik göstermektedir.

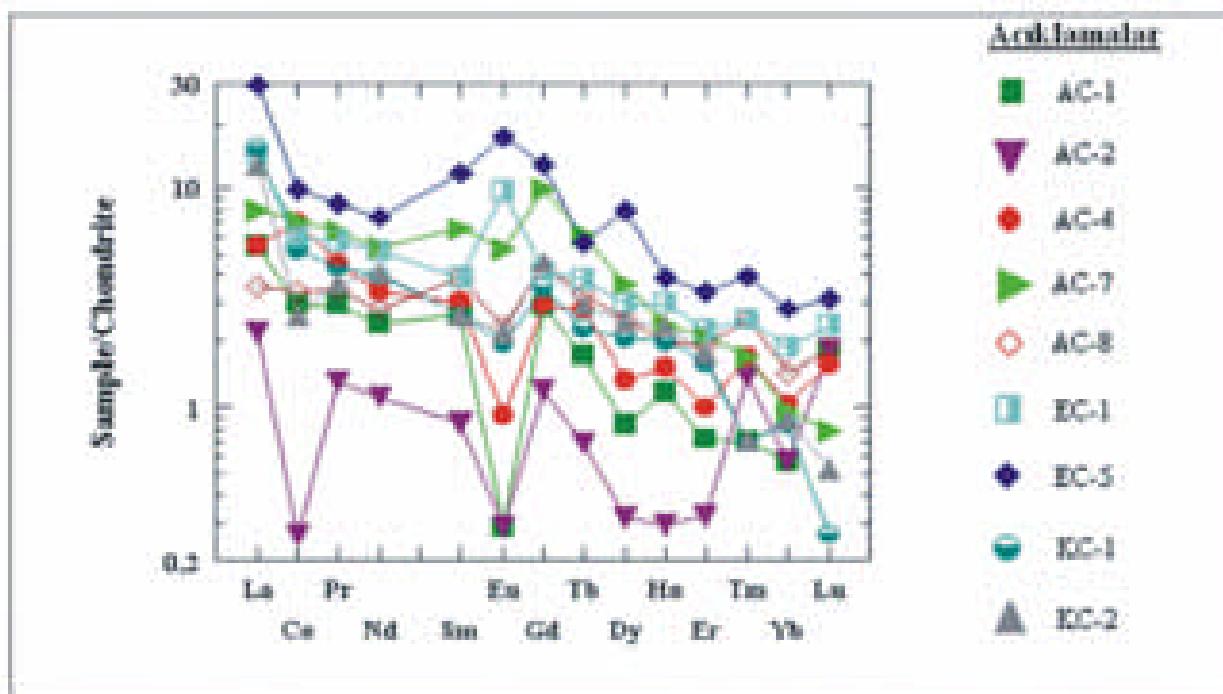
**Çizelge 4.** Çamoluk (Burdur) yöresi demir-manganez zuhurlarının nadir toprak element içerikleri.

AC-1, AC-2, AC-4: Akpinarkale Tepe Zuhuru 1, EC-1, EC-5: Elmaçukuru Zuhuru, AC-7, AC-8: Akpinarkale Tepe Zuhuru 2, KC-1, KC-2: Kulube Tepe Zuhuru

**Table 4.** Rare Earth element analyses of iron-manganese occurrences of Çamoluk (Burdur).

AC-1, AC-2, AC-4: Akpinarkale Tepe Occurrence 1, EC-1, EC-5: Elmaçukuru Occurrence, AC-7, AC-8: Akpinarkale Tepe Occurrence 2, KC-1, KC-2: Kulube Tepe Occurrence

Örnek	AC-1	AC-2	AC-4	AC-7	AC-8	EC-1	EC-5	KC-1	KC-2	Ort.
La	2.00	0.80	2.00	2.90	1.30	5.30	11.00	5.60	4.70	<b>3.96</b>
Ce	2.80	<.5	6.70	6.80	3.20	5.70	9.40	5.00	2.50	<b>5.26</b>
Pr	0.40	0.18	0.62	0.86	0.47	0.79	1.16	0.59	0.50	<b>0.62</b>
Nd	1.70	0.80	2.40	3.80	2.00	3.70	5.30	2.80	2.90	<b>2.82</b>
Sm	0.60	0.20	0.70	1.50	0.90	0.90	2.70	0.60	0.60	<b>0.97</b>
Eu	<.05	<.05	0.08	0.46	0.20	0.84	1.50	0.17	0.19	<b>0.49</b>
Gd	0.88	0.37	0.89	3.04	1.38	1.28	3.92	1.06	1.40	<b>1.58</b>
Tb	0.10	0.04	0.16	0.35	0.19	0.22	0.33	0.13	0.17	<b>0.19</b>
Dy	0.32	0.12	0.51	1.38	0.95	1.12	3.02	0.79	0.92	<b>1.01</b>
Ho	0.10	<.05	0.13	0.20	0.17	0.25	0.33	0.17	0.20	<b>0.19</b>
Er	0.18	0.08	0.25	0.52	0.47	0.55	0.83	0.40	0.44	<b>0.41</b>
Tm	<.05	0.05	0.06	0.06	0.09	0.09	0.14	<.05	<.05	<b>0.08</b>
Yb	0.14	0.14	0.26	0.24	0.36	0.46	0.70	0.21	0.22	<b>0.30</b>
Lu	0.07	0.07	0.06	0.03	0.07	0.09	0.12	0.01	0.02	<b>0.06</b>

**Şekil 10.** Çamoluk yöresi demir-manganez yataklarında nadir toprak elementlerinin kondirit normalize diyagramı.

AC-1, AC-2, AC-4: Akpinarkale Tepe Zuhuru 1, EC-1, EC-5: Elmaçukuru Zuhuru, AC-7, AC-8: Akpinarkale Tepe Zuhuru 2, KC-1, KC-2: Kulube Tepe Zuhuru

**Figure 10.** Chondrite normalized diagram of the iron-manganese occurrences of Çamoluk (Burdur).

AC-1, AC-2, AC-4: Akpinarkale Tepe Occurrence 1, EC-1, EC-5: Elmaçukuru Occurrence, AC-7, AC-8: Akpinarkale Tepe Occurrence 2, KC-1, KC-2: Kulube Tepe Occurrence

## KÖKEN ÜZERİNE TARTIŞMA

Dünya'daki ve Türkiye'deki manganez yataklarının kökeninin belirlenmesinde cevherleşmenin mineral birliğinin ve iz element içeriğinin önemi büyütür.

Nicholson (1992)'ye göre mineralojik zenginleşme açısından biksibit  $[(\text{Mn}, \text{Fe})_2\text{O}_3]$ , braunit, hausmanit, hübnerit  $[\text{MnWO}_4]$ , yakobsit  $[\text{MnFe}_2\text{O}_4]$  ve pirokrodit  $[\text{Mn}(\text{OH})_2]$  yalnızca hidrotermal yataklarda oluşur. Kalkofanit, koronadit, krednerit  $[\text{CuMn}_2\text{O}_4]$ ,  $\text{MnO}_2$ , lithioforit, manganit, nsutit  $[\text{MnO}_2]$ , kuenzelit  $[\text{PbMnO}_2(\text{OH})]$ , ramsdellit  $[\text{MnO}_2]$ , romaneşit  $[\text{Ba}(\text{Mn}^{+2}, \text{Mn}^{+4})_5\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ , todorokit, vodruffit  $[\text{Zn}^{2+}(\text{Mn}^{+4}, \text{Mn}^{+3})_5\text{O}_{10} \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}]$  ise genelde superjen orijinlidir. Romaneşit minerali açık bir şekilde superjen yataklarla ilişkilidir ve hidrotermal yataklarda nadiren gözlenir. Bununla birlikte, kalkofanit, koronadit, hetaerolit  $[\text{ZnMn}_2\text{O}_4]$  ve diğer Zn-Pb-(Cu) içeren oksitler (Krednerit ve Vodruffit), mevcut bir sülfürülü cevherleşmenin oksidasyonu sonucu olmuş yataklar için karakteristikler. Birnesit  $[(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}, \text{K})(\text{Mn}^{+4}, \text{Mn}^{+2})(\text{O}, \text{OH})]$  ve todorokit ekshalatif sedimanter yatakların birbelirteci olabilir.

Farklı araştırmacılarla göre bazı manganez mineralleri, oluşma ortamı ile cevherleşmenin kökenini de yansıtmaktadır. Sedimanter yataklarda rodokrodit, pirolusit, kriptomelan, psilomelan ve manganit yaygın olarak bulunan minerallerdir (Kuşcu ve Gedikoğlu, 1989). Braunit genellikle volkanik kökenli yataklarda bulunur (Roy, 1968; Stanton, 1972; Hewett, 1964). Yakobsit, Spessartit, Tefroit ve rodonit ise genellikle metamorfizma koşullarında oluşan ve artan sıcaklığı gösteren minerallerdir (Roy, 1968). Rodokrodit ise genellikle sedimanter, hidrotermal ve metamorfizma geçirmiş yataklarda bulunan ve ancak orta indirgen bir ortamda çökelen bir mineraldir (Hewett ve Fleischer, 1960; Roy, 1968). Manganit, pirolusit, psilomelan ve kriptomelan mineralleri ise superjen koşullarda oluşan ve birincil mangan minerallerinin oksidasyonu ile oluşan minerallerdir (Hewett ve Fleischer, 1960; Hariya, 1961).

Çamoluk cevherleşmelerin mineral birliği bütünüyle ayırtman olmamakla birlikte pirolusit, psilomelan, kriptomelan, hausmanit, hollandit, koronadit, kalkofanit, todorokit, braunit, manganit, limonit (götit), hematit, pirit, barit, kuvars, kristobalit, kalsit, klorit, mika/illit, jarosit ve feldspat'tan oluşmuştur. Böyle bir birliğin hidrotermal kökenli cevherleşmelerde bulunabileceği görülmektedir.

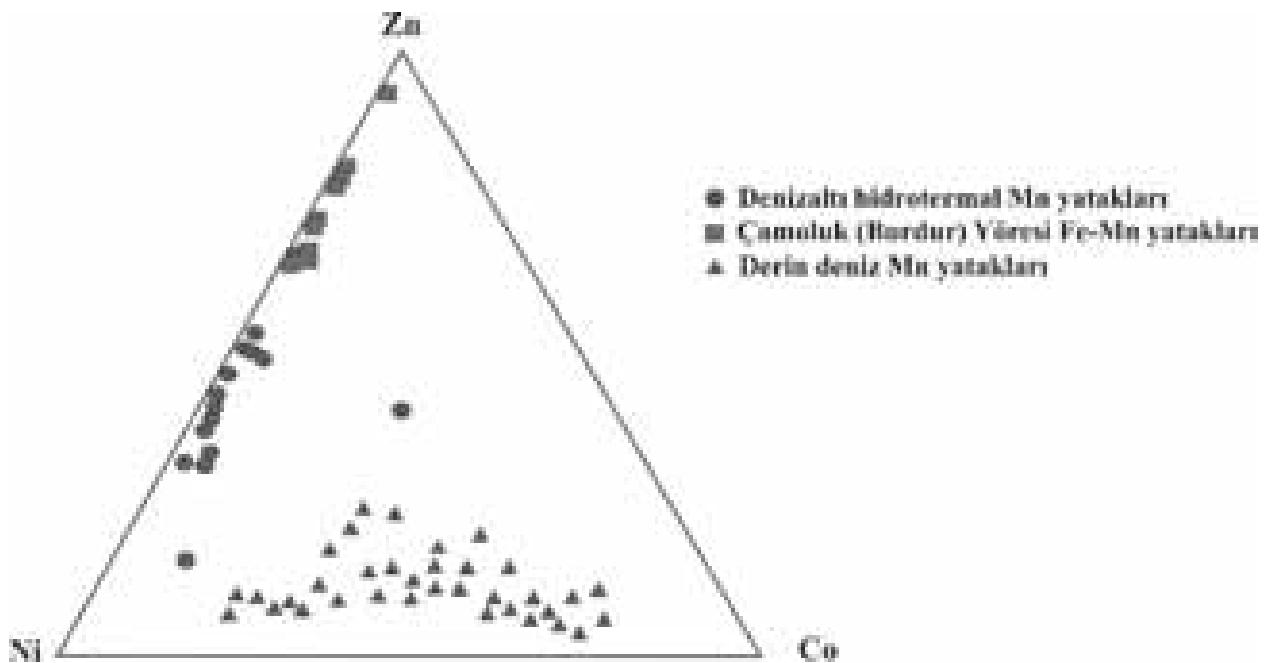
Hidrotermal manganez cevherleşmelerinin tanımlanmasını amaçlayan ilk jeokimyasal çalışmalar Hewett ve Fleischer (1960) ve Hewett vd. (1963) tarafından yapılmıştır. Bu yazarlar hidrotermal manganez yataklarının As, B, Ba, Be, Ge, Pb, Sb, Sr, Ti ve W'ca zenginleştiğini belirtmişlerdir. Daha sonra yapılan çalışmalar bu tür yatakların bu elementlerle birlikte çoğu zaman Li, Cd, Mo, V ve Zn gibi elementlerde karasal ya da denizel ortamlar içinde gelişen oksitler içinde zenginleştiğini doğrulamıştır (Bostrom ve Valdes, 1969; Ossa, 1970; Cronan, 1972; Sillitoe, 1975; Zantop, 1978, 1981; Moorby ve diğ., 1984; Varnavas ve diğ., 1988). Genel bir yaklaşımla As-Ba-Cu-Li-Mo-Pb-Sb-Sr-V-Zn element zenginleşmeleri tanımsal nitelikli hidrotermal veriler olarak dikkate alınabilir. Bu tür elementlerin hidrotermal sıvılarda çeşitli formlar halinde taşıdığı ve maden yataklarının oluşumuna neden olduğu düşünüldüğünde bahis konusu element zenginleşmesi doğal olacaktır (Nicholson, 1992).

Çalışma sahasındaki demir-manganez cevherleşmelerinin iz element kapsamına bakıldığından görülen Ba-As-Sr-V-Zn-Pb-Sb element zenginleşmesi hidrotermal yataklarda gözlenen element zenginleşmesi ile uyum içerisindeidir. Cevher bileşimi Co-Ni / As-Cu-Mo-Pb-V-Zn diyagramı (Şekil 11) ile Zn-Ni-Co üçgen diyagramında (Şekil 12) net olarak hidrotermal alana düşmektedir. Zn-Ni-Co üçgen diyagramına bakıldığından çalışma alanındaki manganez cevherleşmelerinin denizaltı hidrotermal manganez yatakları ile uyumlu olduğu görülmektedir.



**Şekil 11.** Çamoluk (Burdur) yöresi demir-manganez zuhurlarının  $\text{Co}+\text{Ni}$  /  $\text{As}+\text{Cu}+\text{Mo}+\text{Pb}+\text{V}+\text{Zn}$  diyagramı (Nicholson, 1992).

**Figure 11.** Plots of Çamoluk iron-manganese ore at the  $\text{Co}+\text{Ni}$  versus  $\text{As}+\text{Cu}+\text{Mo}+\text{Pb}+\text{V}+\text{Zn}$  discrimination diagram.



**Şekil 12.** Çamoluk (Burdur) yöresi demir-manganez zuhurlarının Zn -Co-Ni diyagramı. Hidrojenetik yataklarla karşılaştırma. Örn: Derin deniz mangan nodülleri ve denizaltı hidrotermal mangan yatakları (Cronan, 1980).

**Figure 12.** Zn-Co-Ni diagram. For comparison, hydrogenous deposits, i.e., deep-sea nodules and submarine hydrothermal Mn deposits have also been plotted.

### KÖKEN ÜZERİNE TARTIŞMA

Dünya'daki ve Türkiye'deki manganez yataklarının kökeninin belirlenmesinde cevherleşmenin mineral birliliğinin ve iz element içeriğinin önemi büyktür.

Nicholson (1992)'ye göre mineralojik zenginleşme açısından biksibit  $[(\text{Mn}, \text{Fe})_2\text{O}_3]$ , braunit, hausmanit, hübnerit  $[\text{MnWO}_4]$ , yakobsit  $[\text{MnFe}_2\text{O}_4]$  ve pirokroit  $[\text{Mn}(\text{OH})_2]$  yalnızca hidrotermal yataklarda oluşur. Kalkofanit, koronadit, krednerit  $[\text{CuMn}_2\text{O}_4]$ ,  $\text{MnO}_2$ , lithioforit, manganit, nsutit  $[\blacksquare-\text{MnO}_2]$ , kuenzelit  $[\text{PbMnO}_2(\text{OH})]$ , ramsdellit  $[\text{MnO}_2]$ , romaneşit  $[\text{Ba}(\text{Mn}^{+4}, \text{Mn}^{+2})_5\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ , todorokit, vodruft  $[\text{Zn}^{2+}(\text{Mn}^{+4}, \text{Mn}^{+3})_5\text{O}_{10} \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}]$  ise genelde superjen orijinlidir. Romaneşit minerali açık bir şekilde superjen yataklarla ilişkilidir ve hidrotermal yataklarda nadiren gözlenir. Bununla birlikte, kalkofanit, koronadit, hetaerolit  $[\text{ZnMn}_2\text{O}_4]$  ve diğer Zn-Pb-(Cu) içeren oksitler (Krednerit ve Vodruffit), mevcut bir sülfürlü cevherleşmenin oksidasyonu sonucu olmuş yataklar için karakteristikler. Birnesit  $[(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}, \text{K})(\text{Mn}^{+4}, \text{Mn}^{+2})(\text{O}, \text{OH})_2]$  ve todorokit ekshalatif sedimanter yatakların birbelirteci olabilir.

Farklı araştırmacılara göre bazı manganez mineralleri, oluşma ortamı ile cevherleşmenin kökenini de yansımaktadır. Sedimanter yataklarda rodokrozit, pirolusit, kriptomelan, psilomelan ve manganit yaygın olarak bulunan minerallerdir (Kuşcu ve Gedikoğlu, 1989). Braunit genellikle volkanik kökenli yataklarda

bulunur (Roy, 1968; Stanton, 1972; Hewett, 1964). Yakobsit, Spessartit, Tefroit ve rodonit ise genellikle metamorfizma koşullarında oluşan ve artan sıcaklığı gösteren minerallerdir (Roy, 1968). Rodokrozit ise genellikle sedimanter, hidrotermal ve metamorfizma geçirmiş yataklarda bulunan ve ancak orta indirgen bir ortamda çökelen bir mineraldir (Hewett ve Fleischer, 1960; Roy, 1968). Manganit, pirolusit, psilomelan ve kriptomelan mineralleri ise superjen koşullarda oluşan ve birincil mangan minerallerinin oksidasyonu ile oluşan minerallerdir (Hewett ve Fleischer, 1960; Hariya, 1961).

Çamoluk cevherleşmelerin mineral birliği bütünüyle ayırtman olmamakla birlikte pirolusit, psilomelan, kriptomelan, hausmanit, hollandit, koronadit, kalkofanit, todorokit, braunit, manganit, limonit (götit), hematit, pirit, barit, kuvars, kristobalit, kalsit, klorit, mika/illit, jarosit ve feldspat'tan oluşmuştur. Böyle bir birlliğin hidrotermal kökenli cevherleşmelerde bulunabileceği görülmektedir.

Hidrotermal manganez cevherleşmelerinin tanımlanmasını amaçlayan ilk jeokimyasal çalışmalar Hewett ve Fleischer (1960) ve Hewett vd. (1963) tarafından yapılmıştır. Bu yazarlar hidrotermal manganez yataklarının As, B, Ba, Be, Ge, Pb, Sb, Sr, Ti ve W'ca zenginliğini belirtmişlerdir. Daha sonra yapılan çalışmalar bu tür yatakların bu elementlerle birlikte çoğu zaman Li, Cd, Mo, V ve Zn gibi elementlerde karasal ya da denizel ortamlar içinde gelişen oksitler içinde zenginliğini doğrulamıştır

(Bostrom ve Valdes, 1969; Ossa, 1970; Cronan, 1972; Sillitoe, 1975; Zantop, 1978, 1981; Moorby ve dig., 1984; Varnavas ve dig., 1988). Genel bir yaklaşımla As-Ba-Cu-Li-Mo-Pb-Sb-Sr-V-Zn element zenginleşmeleri tanımsal nitelikli hidrotermal veriler olarak dikkate alınabilir. Bu tür elementlerin hidrotermal sıvılarda çeşitli formlar halinde taşıdığı ve maden yataklarının oluşumuna neden olduğu düşünüldüğünde bahis konusu element zenginleşmesi doğal olacaktır (Nicholson, 1992).

Çalışma sahasındaki demir-manganez cevherleşmelerinin iz element kapsamına bakıldığından görülen Ba-As-Sr-V-Zn-Pb-Sb element zenginleşmesi hidrotermal yataklarda gözlenen element zenginleşmesi ile uyum içerisindeidir. Cevher bileşimi Co-Ni/As-Cu-Mo-Pb-V-Zn diyagramı (Şekil 11) ile Zn-Ni-Co üçgen diyagramında (Şekil 12) net olarak hidrotermal alana düşmektedir. Zn-Ni-Co üçgen diyagramına bakıldığından çalışma alanındaki manganez cevherleşmelerinin denizaltı hidrotermal manganez yatakları ile uyumlu olduğu görülmektedir.

## **SONUÇLAR**

Araştırılan alanda bulunan demir-manganez cevherleşmelerinin jeolojik konumu, mineral birliği ve iz element kapsamları birlikte değerlendirildiğinde; demir-manganez cevherleşmeleri Triyas-Jura yaşılı Durdere kireçtaşları içerisinde bulunur. Yataklanma şekli epigenetik olup damar, ağısal damarlar ve merceksi damar şeklindedir.

Çamoluk cevherleşmelerinde cevher minerallerini, pirolusit, psilomelan, kriptomelan, hausmanit, hollandit, koronadit, kalkofanit, todorokit, braunit, manganit, limonit (götit), hematit, gang minerallerini ise pirit, barit, kuvars, kristobalit, kalsit, klorit, mika/illit, jarosit ve feldspat oluşturur.

Çamoluk yörensi demir-manganez cevherleşmelerinin epigenetik olarak damar ve merceksi damar şeklinde yerleşimi, mineral birliği, iz element içeriklerinin yükseklüğü ve BaSr olması cevherleşmenin hidrotermal-metasomatik yerleşimli olduğunu kanıtlarıdır. Bütün bunlarla birlikte cevherleşmelerin ekshalatif sedimanter kökenli olabileceği de düşünülse de bu veriyi destekleyen ve gösteren doğrudan arazi verilerine araştırılan alan içinde rastlanılamamıştır. Demir-manganez cevherleşmelerinin kaynağıının; kapsadığı mineral birliğine göre, düşük ısılı (yaklaşık 50-150 °C) meteorik sularca zengin, Mn ve Fe ile beraber diğer elementleri (iyonları) içerisinde dolaştığı kayalarдан almış ve demir-manganez mineralizasyonunun iz elementlerce (Ba, As, V, Zn, Pb, Sb) de zengin olması nedeniyle bir kısım mağmatik çözeltilerle de karışmış bir hidrotermal çözeltiden oluşmuş olabileceği düşünülmektedir.

## **KATKI BELİRTME**

Bu çalışma birinci yazarın yüksek lisans tezinin

bir kısmını oluşturmaktadır. Yazarlar 595 no'lu proje kapsamında bu çalışmanın gerçekleşmesine finans desteğinden dolayı Süleyman Demirel Üniversitesi Araştırma Projeleri Yönetim Birimi'ne teşekkür ederler.

## **EXTENDED SUMMARY**

The study area is located in the east of Çamoluk town (Burdur) and in the Lycian nappes (Fig. 1). The iron-manganese mineralizations of the study area were firstly investigated by Biçen (1975), Başarı (1980), Önder and Kurugöl (1983). In this study, the iron-manganese mineralizations and the geochemical properties of the iron-manganese occurrences are studied in detail.

## **Methodology**

In this study, mapping, ore microscopy and geochemistry have been done. In the study area, 30 samples of iron-manganese and host rock have been collected. However, 21 of these samples have not been evaluated due to their low MnO contents. The 9 samples were determined by using X-Ray diffractometer in the General Directorate of Mineral Research and Exploration. The samples were analysed by using ICP-ES and ICP-MS methods in ACME analytical laboratories (Canada) for major, minor and trace element analyses.

## **Geology of the region and the iron-manganese mineralizations**

In the study area, Elmalı formation, which is made up of Upper Lutetian (Eocene)-Lower Burdigalian (Miocene), thin-middle layered and mostly brown turbiditic sandstone and shales, forms the basement. Kızıldağ melange and olistostrome of Late Eocene and Miocene which belongs to Marmaris Ophiolite Nappe overlies the basement. Middle Triassic-Liassic (Jurassic) Durdere limestones that are light coloured and middle-thick layered, associated with the Domuzdağ Nappe forms (Fig. 2).

In the area, iron-manganese mineralizations are found in the Middle Triassic-Liassic Durdere limestone and situated in the Akpinarkale Tepe, Kulübe Tepe and Elmaçukuru locations (Fig. 1). The iron-manganese mineralizations have thicknesses ranging from 0.6 m to 2 m and are seen generally cutting limestones in lenticular and normal vein forms. The Elmaçukuru occurrence is located in Elmaçukuru, approximately 7 km in the east of Çamoluk town (Burdur). Durdere limestone is observed in grey colour and locally breccia structure in this occurrence. The iron-manganese ore is found in the Durdere limestones as stockwork, vein, veinlets forms. Besides, the limestone has been replaced by the mineralization along the contact zone. The Akpinarkale Tepe occurrences are located in Akpinarkale Tepe, approximately 35 km in the west of Yazılınar (Burdur-Bucak). Four different types of iron-manganese mineralization have been recognized in the area. The mineralization is observed in the limestones with

radiolarites as thin veins and veinlets. The Kulübe Tepe occurrence is located in Kulübe Tepe, approximately 10 km in the southwest of Kapaklı town. The mineralization is observed in the grey and pink limestones as vein and stockwork. Iron-manganese mineralizations are black and dark brownish on the surface of the all iron-manganese outcrops and hand samples in the area. It is generally massive and in places breccia.

### Mineralogical properties of iron-manganese occurrences

Mineral assemblage consists of pyrolusite, psilomelane, cryptomelane, hausmannite, hollandite, coronadite, chalcophanite, todorokite, braunite, manganite, pyrite, limonite (goethite), hematite as ore minerals and barite, quartz, cristobalite, calcite, chlorite, mica/illite, jarosite, and feldspar as gangue according to the determinations of X-ray diffraction analysis and polished sections of iron-manganese samples. The mineral assemblage is similar in all of occurrences but todorokite and chalcophanite have been recognized only in Kulübe Tepe as differently. It is often observed pyrolusite and psilomelane with colloform texture in the mineralizations as determinations of microscopic studies. Manganite with radial grains and euhedral braunite, changed into pyrolusite and psilomelane, are displayed. Cryptomelane and hausmanite are observed as changed into pyrolusite in some examples. Psilomelane growths cut pyrolusite as veins. Locally, pyrolusite shows formations as branched, entering fissure and cleavage of carbonates. The other manganese minerals of paragenesis are determined by the X-Ray diffraction methods. The most common qanque minerals are coarse crystallized carbonates. Calcite veins and limonite as goethite modification are filled in the fissures. Otherwise, barite crystals as stick bunches are observed in the manganese samples.

### Chemical characteristics

In the field, almost all examined iron-manganese occurrences have the similar features in terms of deposition forms, mineral assemblage and structural control. The ratio of Mn/Fe varies between about 0.05-86.43, and the average of these 9 samples is about 12.24.

The analysis results of the iron-manganese samples are shown in Table 1 and interpreted. The ratio of MnO is between 0.93-55.61 % and averaging 23.60 %. The ratio of SiO<sub>2</sub> is between 0.57-38.48 % and averaging 10.07 %; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is between 0.57-71.88 % and averaging 30.51 %. In addition, the ratio of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is minimum 0.06 %, maximum 0.80 % and averaging 0.48 %.

Ba content in the iron-manganese occurrences varies between 4465 and 361909 ppm, averaging 49355 ppm. Sr between 97 and 8798 ppm, averaging 1321 ppm. In the study area, Ba values of manganese mineralizations are higher than Sr contents. The ratio of As is between 407-2968 ppm, averaging 1441 ppm; Zn is between 132-450 ppm, averaging 240 ppm; Pb content is

between 1.20-825 ppm, averaging 214 ppm and Sb is between 10-508 ppm, averaging 200 ppm. Au content of iron-manganese occurrences, changes between 0.50-12.30 ppb (Table 3).

The REE elemental analysis results are provided in Table 4. The content in La is between 0.80-11 ppm, Ce is between 2.50-9.40 ppm, Nd is between 0.80-5.30 ppm and Eu is between 0.08-1.50 ppm. Figure 10 shows a chondrite normalised diagram of these results. There is a negative anomaly for Ce, Eu, Dy, Ho, Er, Lu in sample AC-2. The behaviour of Ce is important in hydrothermal deposits related with submarine volcanism. Submarine hydrothermal deposits show stronger negative Ce anomalies and hydrogenic manganese nodules with iron are characterized by positive Ce anomalies (Choi and Hariya, 1992).

The use of geochemistry to aid the identification of hydrothermal manganese mineralization was pioneered by Hewett and Fleischer (1960). These authors noted that hydrothermal manganese deposits show enrichments in As, B, Ba, Be, Ge, Pb, Sb, Sr, Ti, and W. Subsequent work confirmed that at least some of these elements, together with Li, Cd, Mo, V, and Zn, are consistently enriched in oxides deposited from hydrothermal fluids in both terrestrial and marine environments and the elemental association As-Ba-Cu-Li-Mo-Pb-Sb-Sr-V-Zn can be considered to be the diagnostic hydrothermal signature (Nicholson, 1992).

### Discussion

Bixbyite, braunite, hausmannite, huebnerite, jacopsite and pyrochroite are dominantly of hydrothermal origin; whereas chalcophanite, coronadite, crednerite,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , groutite, hollandite, lithiophorite, manganite, nsutite, quenselite, ramsdellite and woodruffite are supergene in nature. Romanechite is also predominantly supergene in origin and rarely found in hydrothermal deposits. However, it is notable that chalcophanite, coronadite, hetaerolite, i.e., the common Zn-Pb-bearing oxides, and possibly crednerite and woodruffite are invariably associated with base metal mineralization. Birnessite and todorokite predominate in exhalative mineralization (Nicholson, 1992).

According to several authors, some manganese minerals indicate the forming environment and origin of mineralization. Rhodochrosite, pyrolusite, cryptomelane, psilomelane and manganite are the common minerals for the sedimentary deposits (Kuşcu and Gedikoğlu, 1989). Braunite is common in the volcanic originated deposits (Roy, 1968; Stanton, 1972; Hewett, 1964). Jacobsite, spessartite, tephroite and rodonite are formed by means of metamorphic conditions and show high temperature (Roy, 1968). Rhodochrosite is a mineral that occurs generally in sedimentary, hydrothermal and metamorphosed deposits and precipitate in reducing conditions (Hewett and Fleischer, 1960; Roy, 1968). Manganite, pyrolusite, psilomelane and cryptomelane are the minerals forming under supergene conditions and the oxidation of the primary

manganese minerals (Hewett and Fleischer, 1960; Hariya, 1961).

The geochemical composition of the iron-manganese mineralizations of Çamoluk (Burdur) are especially rich in Ba, As, Zn, and Pb elements indicating hydrothermal activity. In conclusion, displaying in epigenetic vein form of manganese occurrences, higher trace element contents, the amount of Ba is higher than Sr, and presenting the pyrolusite, psilomelane, braunite and hausmannite minerals support for hydrothermal-metasomatic origin of the iron-manganese mineralizations.

Makale Geliş Tarihi : 30.05.2005  
Kabul Tarihi : 20.11.2005

Received : May 30, 2005  
Accepted : November 20, 2005

## DEĞİNİLEN BELGELEER

- Başarı, N., 1980, Burdur yöreninin manganez oluşumları ve Bucak (Akpinarkale Tepe) Manganez Zuhuru jeoloji raporu: MTA Enstitüsü, Rapor No: 6888, Ankara.
- Biçen, C., 1975, Burdur yöreni Fe-Mn oluşumları ile ilgili prospektiyon raporu, MTA Genel Müdürlüğü, Ankara
- Bostrom, K., and Valdes, S., 1969, Arsenic in the Ocean Floor: *Lithos*, v.2, p.351-360.
- Bühn, B., Stanistreet, I.G. and Okrusch, M., 1992, Late Proterozoic Outer Shelf Manganese and Iron Deposits at Otjosondou (Namibia) Related to the Damaran Oceanic Opening: *Economic Geology*, Vol.87, pp. 1393-1411.
- Choi, J. H. and Hariya, Y., 1992, Geochemistry and Depositional Environment of Mn Oxide deposits in the Tokoro Belt, Northeastern Hokkaido, Japan: *Economic Geology*, Vol.87, pp. 1265-1274.
- Cronan, D.S., 1972, The Mid-Atlantic Ridge near 45 N, XVII: Al, As, Hg and Mn in ferruginous sediments from the median valley: *Canadian Jour. Earth. Sci.*, v.9, p.319-323.
- Cronan, D.S., 1980, Underwater minerals: London, Academic Press, 364 p.
- Delian, F., Dasgupta, S., Bolton, B.R., Hariya, Y., Momoi, H., Miura, H., Jiaju, L. and Roy, S., 1992, Mineralogy and Geochemistry of the Proterozoic Wafangzi Ferromanganese Deposit, China: *Econ. Geol.*, v.87, pp. 1430-1440.
- Force, E.R and Cannon, B.F., 1988, Depositional model for shallow-marine manganese deposits around black shale basins: *Economic Geology*, Vol.83, pp. 93-117.
- Gedikoğlu, A., Van, A., Eyüpoglu, I., ve Yalçıntaş, B., 1985, Doğu Karadeniz Cevherleşmesine bir örnek: Ocaklı (Maçka-Trabzon) Manganez Zuhuru, Jeoloji Mühendisliği, sayı:25, s.23-37.
- Gültekin, A.H. and Örgün, Y., 1994, Mineralogical and Chemical Characteristics of the Binkılıç Sedimentary Manganese Deposit, Trakya, Turkey: Abstracts, 9<sup>th</sup> IAGOD Symposium, Beijing.
- Hariya, Y., 1961, Mineralogical studies of manganese dioxide and hydroxide minerals in Hokkaido, Japan, *Journ. Fac. Sc., Hokkaido Univ.*, 10, 641-702.
- Hewett, D.F. and Fleischer, M., 1960, Deposits of the Manganese Oxides, *Economic Geology*, Vol.55, pp. 1-55
- Hewett, D.F., Fleischer, M. and Conklin, 1963, Deposits of the manganese oxides: Supplement: *Econ. Geol.*, v.58, p.1-51.
- Hewett, D.F., 1964, Veins of hypogene manganese oxide minerals in the United States, *Econ. Geol.*, 59, 1431-1472, 60, no: 1, pp. 1-38.
- Kuşcu, M., Gedikoğlu, A., 1989, Ulukent (Tavas-Denizli) Güneyi Manganez Yataklarının Jeokimyasal Özellikleri, Yerbilimcinin Sesi, Sayı:17, s. 29-47.
- Moorby, S.A., Cronan, D.S. and Glasby, G.P., 1984, Geochemistry of hydrothermal Mn-oxide deposits from the S.W. Pacific island arc: *Geochim. Et Cosmochim. Acta*, v.48, p.433-441.
- Nicholson, K., 1992, Contrasting Mineralogical-Geochemical Signatures of Manganese Oxides, Guides to Metallogenesis, *Economic Geology*, Vol.87, pp. 1253-1264.
- Ossa, A.C., 1970, Genesis of manganese deposits in northern Chile: *Econ. Geol.*, v.65, p.681-689.
- Önder, O. ve Kurugöl, G., 1983, Burdur-Bucak-Kestel Fe-Mn Zuhuru ve Burdur-Bucak yöreni Mn zuhurları jeoloji raporu: MTA Genel Müdürlüğü, Rapor No: 7413, Ankara
- Öztürk, H. and Frakes, L.A., 1995, Sedimentationand Diagenesis of an OligoceneManganese Deposit in a Shallow Subbasin of the Paratethys: Thrace Basin, Turkey, *Ore Geology Reviews*, v.10, p.117-132.
- Precejus, B. and Bolton, B.R., 1992, Geochemistry of Supergene Manganese Oxide Deposits, Groote Eylandt,Australia: *Econ. Geol.*, v.87, pp. 1310-1335.
- Roy, S., 1968, Mineralogy of the different genetic types of manganese deposits, *Econ. Geol.*, 63, 760-786.
- Sillitoe, R.H., 1975, Lead-silver, manganese and native sulfur mineralization within a stratovolcano, El Queva, northwest Argentina: *Econ. Geol.*, v.70, p.1190-1201.
- Stanton, R.L., 1972, *Ore Petrology*, McGraw-Hill, New York, 713 s.
- Şenel, M., 1997, 1: 100 000 ölçekli Türkiye Jeoloji Haritaları, Isparta K-10 paftası, M.T.A. Genel Müdürlüğü, Ankara.
- Şenel, M., Selçuk, H., Bilgin, A.Z., Şen, A.M., Karaman, T., Dinçer, M.A., Durukan, E., Arbas, Örçen, S. ve Bilgi, C., 1989, Çameli (Denizli)-Yeşilova (Burdur)-Elmalı (Antalya) ve dolayının jeolojisi; MTA Rap., 9429, 344 s., Ankara (yayınlanmamış).
- Teker, Y., 2004, Çamoluk (Burdur)-Yazıpınar (Bucak) Arasındaki Manganez Zuhurlarının Maden Jeolojisi ve Kökeninin Araştırılması, S.D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Isparta, 60 s.
- Varnavas, S.P., Papaioannau, J. and Catani, J., 1988, A hydrothermal manganese deposit from the Eratosthenes seamount, eastern Mediterranean Sea: *Marine Geology*, v.81, p.205-214.
- Zantop, H., 1978, Geologic setting and genesis of iron oxides and manganese oxides in the San Francisco manganese deposit, Jalisco, Mexico: *Econ. Geol.*, v.73, p.1137-1149.
- Zantop, H., 1981, Trace elements in volcanogenic manganese oxides and iron oxides: the San Francisco manganese deposit, Jalisco, Mexico: *Econ. Geol.*, v.76, p.545-555.