

Ali Haydar GÜLTEKİN

İ.T.Ü. Maden Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, İstanbul

Manganez yataklarının köken tespitinde mineralojik ve kimyasal veriler

Kimyasal bileşim ve jeolojik veriler, ekonomik öneme sahip manganez oksidlerin büyük çoğunlukla sığ su ortamında çökeldiğini ve deniz suyu seviyesinin değişmesine neden olan transgresyon ve regresyon olayları ile ilişkili olduğunu gösterir. Yataklanma esas olarak redoks kontrollüdür ve cevherleşme Mn^{+2} 'çe zenginleşmiş olan anoksik dib suların kıtasal şelfler üzerine yükselmesi ve oksijenli yüzey suları ile karışması sonucunda oluşmuştur. Bununla birlikte diajenetik etkiler gösteren pek çok yatak tespit edilmiştir. Farklı kökenli yatakları belirlemede, karakteristik mineralojik-jeokimyasal zenginleşme ve jeokimyasal birlik verileri önemli rol oynar. Genel olarak, manganez yatakları süperjen ve hidrotermal olmak üzere iki ana gruba ayrılırlar. Hidrotermal yataklar, As-Ba-Cu-Li-Mo-Pb-Sb-Sr-V-Zn şeklinde bir jeokimyasal birlik ve Mn-As jeokimyasal ilişkisi gösterirken, süperjen denizel yataklar Na-K-Ca-Mg-Sr ve Co-Cu-Ni gibi jeokimyasal zenginleşmeler, süperjen karasal yataklar ise Mn-Ba ilişkisi gösterirler. Mevcut bir sülfürlü cevherleşmenin ayrışması sonucu oluşmuş olan süperjen karasal yataklar, karakteristik olarak yüksek Pb-Zn içeriğine sahiptirler. Mineralojik zenginleşme açısından, bixsit, braunit, hausmanit, hübnert, yakobsit ve pirokroit yalnızca hidrotermal yataklarda oluşurken, kalkofanit, koronadit, krednerit, γ - MnO_2 , groutit hollandit, lithioforit, manganit, nsutit, kuenselit, ramsdellit, romaneşit, todorokit ve vodruffit genellikle süperjen orijinlidir. Süperjen ve hidrotermal yatakları birbirinden ayırmada kullanılan en önemli tanımsal diyagram Co+Ni-As+Cu+Mo+Pb+V+Zn diyagramıdır. Buna ilave olarak, Si-Al ve Fe/Ti-Al/(Al+Fe+Mn) diyagramları da kullanılabilir. Mevcut bir cevherin oksidasyonu sonucu oluşan süperjen karasal yatakları tanımlamada Pb-Zn diyagramı daha iyi sonuç verir.

Giriş

Yataklanma şekli dikkate alınmaksızın, jeolojik süreçler içinde yaşları çok farklı olabilen irili ufaklı pek çok manganez oksid ve karbonat mineral yatakları oluşmuştur. Prekambriyen manganez yatakları, okyanusal havzalarda oluşmuş güncel derin deniz manganez nodüllerinin aksine, belirgin bir şekilde şelf ortamında çökelmiş transgressif istifler içindedir. Bu türün büyük cevherleşmeleri glasyal olaylar sonucu oluşmuş bantlı demir formasyonları ile ilişkilidir. Ekonomik yönden büyük yataklar oluşturan Mezozoik ve Senozoik yaşlı yataklar ise sığ denizel ortamlarda oluşmuş cevherleşmeler olarak dikkat çekerler. Önemleri nedeniyle bu tür yataklar diğerlerinden daha ayrıntılı olarak incelenmiş, son yıllarda gerçekleştirilmiş olan detaylı fasiyes analizleri yardımı ile oluşum ortam ve işlevleri saptanarak yeniden tanımlanmışlardır. Günümüz okyanusları ve manganez yataklanmasının geliştiği paleoortamlarla ilgili bilgi birikimi, güncel ve eski yatakların oluşumundaki benzerlerin ortaya konulmasında önemli rol oynamaktadır.

Manganez yataklarının tanımlanmasında etkili bir diğer yöntem, oluşum ortam ve koşullarına bağlı mineralojik ve jeokimyasal verilerin saptanmasıdır. Yöntemin esası, çökeltme ortamı ile bazı özel tip manganez oksid, karbonat veya silikat mineralleri arasındaki ilişkiye, veya deniz suyundan doğrudan çökeltme yada gözenek suyu sediman içetkileşimince belirginleşen tanımsal nitelikli element zenginleşmesine dayanır. Özellikle güncel havzalardaki diajenetik işlevlerin saptanmasıyla gözenek suyunun manganez oksid ve karbonatların kimyasal bileşimine olan etkisi daha iyi anlaşılmış, kökenleri birbirinden farklı yataklarda manganez-element ilişkisi daha kolay tanımlanmıştır. Bugün sedimantar tip yataklar için başlıca problem, oksijence fakir denizel bir zonda büyük miktarlarda çözülmüş halde bulunan manganezin demirden ayrılması ve herhangi bir çökelmeye uğramadan yataklanma noktasına taşınmasında yatmaktadır. Bu nedenle manganez yataklarının oluşumunda en önemli faktörlerin ortamın pH ve Eh'sı ile Mn/Fe oranının olduğu ve bunların köken tespitinde kullanılabileceği ileri sürülmüştür. Ancak, en iyi neticelere bu tür faktörlerle birlikte yataklanma koşulları ile yakından ilişkili mine-

ral birliği ve jeokimyasal zenginleşmeler bir arada irdelendiğinde ulaşılabacağı rahatlıkla söylenebilir.

Bu çalışmada, ana manganez yatakları genel bir yaklaşımla tanımlanmış, tanımsal nitelikli mineralojik ve jeokimyasal verilerin neler olduğu üzerinde durularak oluşum ortamları ile doğrudan ilişkili bu tür verilerin köken problemlerinin çözümündeki önemi vurgulanmıştır.

Manganez yataklarının genel özellikleri

Manganez yatakları genel olarak hidrotermal ve sedimenter yataklar olarak iki ana gruba ayrılırlar. Her iki tip yatakta, karşılaşılan manganez mineralleri oksidler, karbonatlar ve silikatlar şeklindedir. Ticari yönden en önemlilerini manganez oksidler oluşturur. Karbonatların önemi daha azdır. Silikatlar ise sadece mineralojik olarak bir önem arz eder. Bu nedenle jeolojik literatürde manganez yatakları çoğunlukla manganez oksid yatakları olarak dikkate alınır.

Ekonomik yönden dünyanın en önemli yataklarını oluşturan sedimenter tip manganez yatakları, çoğunlukla eski kıyı hatları boyunca, sığ su ortamında çökelmiş terrijen kırıntılarla ilişkilidir. Oluşumlarında yaygınca benimsenen, oksijence fakir bir ortamda Mn^{+2} ve Fe^{+2} 'ye zenginleşmiş olan deniz suyunun transgresyon ve regresyon kontrollü yükselmesi ve oksik bir ortamda manganez oksidleri oluşturması şeklindeki görüştür. Bu oluşum süreci, sediman gözenek suyu içinde gelişen kimyasal veya biokimyasal reaksiyonlar, sediment deniz suyu ara yüzeyindeki tepkimeler ve deniz suyundan doğrudan çökelme gibi cevherleşmeyi denetleyen pek çok faktörü bir arada içerebilir. Diğer yandan, demir ve manganezin farklı kararlılık alanlarına sahip olması bu tür bir model içinde yüksek Mn içerikli tabakaların oluşmasında önemli bir yer tutar. Doğal sular içinde Mn^{+2} , Fe^{+2} 'den daha çabuk çözültüye geçme ve daha uzun süre çözültide kalma eğilimi gösterir. Bunun doğal bir sonucu olarak, çözültüler içinde çeşitli formlar halinde denizel ortamlara taşınan manganez, düşük pH değerli anoksik deniz suyunda büyük ölçüde zenginleşmektedir. Anoksik ortamda manganezin derişmesi yatak oluşum modelinin ilk evresini oluşturur. İkinci evre ise manganezle birlikte diğer bazı elementlerde zenginleşmiş olan suların oksijence bol ortama transferidir.

Force and Cannon (1988) tarafından transgresyon regresyon salınımlara bağlı cevherleşme olarak adlandırılan bu oluşumlarda, transgresyon evresinde Mn^{+2} , Fe^{+2} ve diğer elementlerce zenginleşme, regresyon evresinde ise çökelme gerçekleşmektedir. Çökelmenin regresyon evresinde gerçekleştiğinin en iyi göstergelerinden biri Groote Eylandt (Avustralya) ve Chituara (Gürcistan) yataklarında saptanmış olan manganez yumrularındaki ters derecelenmedir. Dalga enerjisini bağlı olarak transgresyon döneminde kıydan daha içerde çökelmiş olan ince boyutlu manganez nodüllerinin üzerine, regresyon

döneminde kıyının denize doğru çekilmesi sonucunda iri boyutlu nodüller çökelmiştir. Deniz suyu seviyesinin değişimine bağlı cevherleşmeler için bir diğer veri çökel istifin mineral bileşimidir. Kıtasal şelfler üzerine yükselen anoksik karakterli Fe-Mn-Si'ye zengin derin deniz sularından, yüzeye doğru yavaş yavaş yükselen Eh değerlerine bağlı olarak, ilk olarak demir karbonat ile demir ve silisli oksidler bir bantlı demir formasyonu oluşturmak üzere çökelirken, manganez karbonatlar ve manganez oksidler şelfin daha fazla oksijen içeren kesimlerinde yataklanırlar. Bu şekilde bir istif, stratigrafik açıdan anlamlı sonuçlar verir. Demir üzerine çökelen manganez cevherleşmesi regresif buna karşın manganez üzerine çökelen demir cevherleşmesi transgressif koşulların bir neticesi olacaktır. Ancak manganez karbonatlar, manganez oksidlere kıyasla daha indirgen ortamların ürünleridir. İyi bilinen ve oldukça ayrıntılı incelenmiş olan bu mekanizmada, ideal şartlar altında manganez oksidler kumlarla birlikte yataklanırken, manganez karbonatlar yaygın şekilde anoksik ortam ürünü siyah şeyllerle ilişkilidirler (Roy, 1992). Bununla birlikte bu tür kayaçlar içinde yüksek oksidasyon koşullarında çökelebilen manganez oksidlerin de gözlenmiş olması bugün tam olarak anlaşılamaştır. Bu tür oluşumlar daha çok anoksik ortamda gelişen diajenetik işlemler ya da oksijenli dib suları ile açıklanmaya çalışılmaktadır (Frakes ve Bolton, 1984).

Genel olarak, denizel ortamlarda oluşmuş sedimenter tip yataklar erken diajenetik veya hidrojenetik etkiler gösterebilir. Hidrojenetik (deniz suyundan yataklanma) ve erken diajenetik işlemler (sediman gözenek suyundan yataklanma) daha çok derin deniz Fe-Mn nodüllerinin oluşmasına yol açar. Diajenetik işlemler, gerek oksik gereksede suboksik ortamlarda nodüllerin metal içeriklerinin ve Mn/Fe oranının artmasında doğrudan sorumludurlar. Bir çok sahada, pelajik ve oksik sedimanlar içindeki erken diajenetik işlevli nodüllerin Mn, Cu ve Ni'ye zenginleşerek ekonomik değerler kazandığı gözlenmiştir. Bu tür nodüller belirgin şekilde hidrojenetik etkilerle oluşmuş olanlara göre daha fazla Cu, Ni ve Co içeriklerine ve yüksek Mn/Fe oranlarına sahiptirler. Sediman gözenek suyundan nodüllere metal girişi büyük ölçüde moleküler difzyon modeli ile açıklanmaya çalışılmaktadır (Roy, 1992). Bununla birlikte, hidrojenetik yataklar ile diajenetik tip yataklar arasındaki sınır yeterince açık değildir. Birçok yatakta gözenek suyu ile deniz suyunun metal zenginleşmesine olan etkisi bir arada görüldüğünden, yatakları bütünüyle hidrojenetik veya diajenetik olarak grublandırarak doğru sonuçlar vermez.

Eski manganez yataklarının veya manganez içeren sedimanların atmosferik ayrışımı sonucu oluşan süperjen manganez yataklarında ortamın nemli veya kuru olmasına bağlı olarak farklı türde manganez mineralleri teşekkül eder. Nemli iklimlerdeki ayrışma olayları, doğal olarak Mn'nin Fe ve Al'dan daha uzaklara taşınmasına ve tetravalent manganez oksidlerin oluşmasına neden olur. Bu şekilde oluşmuş olan manganez oksidler, kolaylıkla anlaşılacağı üzere, yüksek Mn/Fe oranları ile

karakteristiktir. Ancak kuru iklimlerde bu ayrışma yeterince gerçekleşmez ve düşük Mn/Fe oranları gelişir (Ostwald, 1992).

Hidrotermal yataklar çoğunlukla küçük oluşumlar halindedir. Güncel hidrotermal manganez yataklarına ait örnekler karasal ve derin denizel ortamlarda rastlanılabilir. Okyanuz tabanı hidrotermal yataklar çoğunlukla okyanus ortası yayılma merkezlerinde veya yayılma merkezleri sınırları içinde, ada yaylarında büyük transform faylar civarında ve volkanik merkezler etrafında teşekkül eder. Rona (1978, 1984), deniz suyunun kırılmış olan okyanus kabuğu içinde aşağıya doğru olan sirkülasyonu ile ilgili oldukça kapsamlı çalışmalar sunmuştur. Önerilen model, bir kaç kilometre derinlere kadar inerek yüksek sıcaklık kazanan ve volkanik yan kayalardan metallerce zenginleşen deniz suyunun deniz tabanına boşalmasını esas kabul eder. Volkanik yan kayaktan metal çözümünde solüsyonların pH ve CO₂ basıncının önemli bir rol oynadığı ve demire oranla daha fazla manganez konsantrasyonuna neden olduğu sanılmaktadır. Isınma sonucu yükselme karakteri kazanmış olan bu tür hidrotermal solüsyonlar, basınç ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak sülfidler, oksid-hidroksidler halinde çeşitli metallerin yataklanmasına neden olurlar. Oluşan yataklar kuvvetli bir fraksiyonelleşmeyi yansıtabilecek şekilde yüksek Mn/Fe oranları, süperjen tip yataklara kıyasla düşük, Ni, Cu ve Co konsantrasyonları gösterirler. Güncel hidrotermal yataklar dışında, okyanus tabanı yayılma merkezleri ve ada yaylarında oluşmuş daha yaşlı epitermal Mn damarları ile stratabond tip yataklara da rastlamak mümkündür. Yataklar, riyolitten bazalta kadar geniş bir aralıkta değişim gösteren volkanik kayalarla ilişkilidirler. Mineralojik olarak, bu oluşumlar karasal kökenli aktif sıcak sular tarafından oluşturulanlara benzerlikler gösterir. Sıcak su kaynaklarının çıkış merkezleri etrafında görülen ve yayılımları sınırlı olan hidrotermal manganez yatakları fluorit, kalsit ve barit içerikleriyle karakteristiktir.

Manganez oksid minerallerinin oluşum ortamları

Manganez yataklarının sınıflandırılmasında, cevherleşmeden doğrudan sorumlu olan kimyasal işlemlere dayalı modeller pek çok karmaşık probleme ışık tuttuğundan belirgin şekilde ön plana çıkmaktadır. Yataklanma ortamı ile ilişkili mineral oluşturuş işlevler genel anlamda sedimanter ve hidrotermal olmak üzere iki ana grupta toplanmaktadır. Nicholson (1992) sedimanter işlevleri, bir bütün halinde, bataklıktan denizel ortamlara kadar geniş bir çökelme ortamını dikkate alarak "süperjen" olarak tanımlamış ve bunlarla ilişkili ayrıntılı bir çalışma sunmuştur. Manganez oksid minerallerinin oluşum ortamları bu yazarın çalışmalarında dikkate alınarak aşağıda verilmiştir. Doğal olarak yataklar oluşum sonrası metamorfik etkilere maruz kalmış olabilir ve bu etkiyi yansıtabilecek mineral parajenezi ve dokusal veriler yansıtabilir, ancak sunulan sınıflandırmada metamorfizmanın mevcut olmadığı varsayılmaktadır.

A) Sedimanter işlevler sonucu oluşan manganez yatakları.

1) Süperjen karasal yataklar

a) Dokusal şekli ve morfolojisine bakılmaksızın bir bataklık ortamı ile ilişkili manganez oksid zenginleşmeleri.

b) Akarsu veya gölsel sedimanlarla ilişkili çoğunlukla örtü şekilli manganez oksidler ve yeraltı suyu tarafından oluşturulmuş damar tipi yataklar.

c) Atmosferik ayrışma sonucu oluşan yüzeysel örtü ve kabuk şekilli yığılımlar, çöl cilası ve lateritlerle ilişkili oluşumlar.

d) Okside olmuş pirit, kalkopirit ve bornit gibi sülfür içeren ilksel cevherleşmelerle ilişkili manganez oksidler.

2) Süperjen denizel yataklar.

a) Deniz suyundan doğrudan doğruya çökelmiş olan nodül, kabuk ve örtü şekilli yataklar (hidrojenetik yataklar).

b) Hidrotermal kaynak dışında diğer bir kaynaktan beslenmiş (Karasal getirim, hidrojenetik, diajenetik) manganez içeren tabakalı sedimanlar.

B) Hidrotermal solüsyonlarla ilişkili manganez yatakları.

1) Hidrotermal karasal yataklar.

a) Sıcak su kaynakları ile ilişkili olan yataklar.

b) Yalnızca birincil çökelimler içeren damar tipi yataklar.

Bu tip damarların üst düzeyleri çoğunlukla oksidasyona maruz kalarak zenginleşmeler gösteriyor ise süperjen karasal yataklar olarak düşünülebilir.

2) Hidrotermal denizel yataklar.

Çoğunlukla ekshalatif kökenli tabaka şekilli yataklar ve manganez içerikli sedimanlar.

Dünyanın en önemli manganez yatakları denizel ortamlarda oluşmuş sedimanter tip yataklardır. Bir çoğunun kıtasal selflerde sığ su ortamında oluştuğu bilinmektedir. Bu türdeki oluşumlar "sığ-denizel" yataklar olarak adlandırılır. Oluşumlarına ilişkin hala bazı problemlerin bulunduğu sığ denizel yataklar eğer herhangi bir hidrotermal etki göstermiyorlarsa süperjen denizel yataklar olarak kabul edilebilirler.

Manganez oksid yataklarının bir diğer sınıflandırılması Hein ve diğ. (1992) tarafından önerilmiştir ve esas olarak yataklanma şeklini dikkate alır. Bu çalışmaya göre, denizel Fe-Mn oksid yatakları nodül, kabuk, sedimanter bir istif içinde tabaka veya mercek ve sıvama türü cevherleşmeler olarak gruplandırılır. Hidrotermal, diajenetik ve hidrojenetik kökenli olabilen nodül türü cevherleşmeler çoğunlukla abisal düzlüklerde, nadiren su altı kaldera ve kırık zonlarında oluşurken, kabuk tipi cevherleşmeler volkanik yayılma merkezleri veya bunların sınırları içindeki kırık zonları ile ilişkilidir. Sedimanter dizilimler içinde rastlanılan tabaka ve mercek şekilli yataklar, kıta kenarlarında diajenetik, diğer alanlarda ise (özellikle aktif volkanik yayılma merkezlerinde) hidrotermal etkilerle oluşurlar. Sıvama türü cevherleşmeler, volkanik yapılarla ilişkili kırık ve damar dolgusu, volkanik breş çimentosu veya kumtaşı ve siltaşı çimentosu olarak yataklanırlar ve oluşumlarında hidrojenetik, hidrotermal veya diajenetik etkileri bir arada içerebilirler.

Manganez yataklarında mineral birliği

Oluşum ortam ve koşullarına bağlı manganez oksid zenginleşmeleri, ilksel özelliklerini yitirmedikleri sürece yatakların kökenini tespitinde belirleyici rol oynarlar ve bir tanımsal veri olarak kullanılırlar. Mineralojik çalışmalar, dört değerli manganez oksidlerin belirli bir ortamla sınırlı olmadığını, aksine pek çok yataklanma ortamında oluşabileceklerini ortaya koymuştur (Roy 1968, 1992; Nicholson 1992; Rona 1984; Ostwald 1992; Delian ve diğ., 1992). Bu nedenle bu tür mineraller yatak tipini belirlemede çoğu zaman yalnız başlarına belirleyici bir rol oynamazlar. Nicholson (1992) γ -MnO₂'nin çoğunlukla süperjen denizel yataklarda oluştuğunu, buna karşın birnessit ve todorokitin ekshalatif sedimanter yatakların bir belirteci olabileceğini ifade etmiştir. Bikisibit, braunit, hausmanit, hübnerit, yakobsit ve pirokroit belirgin bir şekilde hidrotermal kökenlidir. Buna karşın, kalkofanit, koronadit, krednerit, kamsdellit ve vodruffit ise süperjen yataklarda daha yaygınca görülmektedir. Köken tespitinde önem arzeden minerallerden bir diğeri romaneşitdir. Bu mineral açık bir şekilde süperjen yataklarla ilişkilidir ve hidrotermal yataklardaki içeriği % 10'nu nadiren geçer. Genel olarak, farklı kökenli yataklar arasında görülen manganez oksid mineral farklılaşması benzer işlevli oluşumlarda tanımlayıcı özelliğini kaybeder. Diğer anlamıyla, süperjen veya hidrotermal yataklar yalnızca Mn-oksit minerallerine dayalı olarak karasal veya denizel gruplandırılmaz. Bununla birlikte, kalkofanit, koronadit, hetaerolit gibi Zn-Pb içeren ve yaygınca görülebilen oksidler, sülfürlü bir cevherin oksidasyonu sonucu oluşmuş manganez yataklar için karakteristikdir. Bu mineraller özellikle epitermal Au-Ag yataklarına yönelik aramalarda iyi birer kılavuzdurlar.

Lateritik manganez oksid mineral birliği, kriptomelan, lithioforit, kalkonfanit ve az miktarda nsutit ve pirolusit ile belirginleşir. Co-Ni içeren lithioforit, todorokit ve az miktarda romaneşit çoğunlukla alterasyona uğramış ultramafik kayalarla ilişkilidir. Ca, Mg, Mn ve Fe karbonatlar karbonat birliğini, Zn içeren todorokit, Co içeren asbolan- lithioforit, vernadit, kriptonelan az miktarda pirolusit ve minerallerin replasmanı ile oluşmuş todorokit şeyl birliğini, illit-montmorillonit, birnessit, vernadit, kriptomelan ve hematit çöl ortamında gelişen mineral birliğini temsil eder.

Delian et. al. (1992), Çin'deki Wafanzgi yatağında, metamorfizma öncesi manganez minerallerinden itibaren gelişen bazı yeni mineral birlikleri tanımlamıştır. Buna göre; braunit + bikisibit ± yakobsit + hematit + kuvarslı manganit ± braunit cevherinden kökenlendiğini, yakobsit + tefroit ± manganlı diopsid + manganlı andradit ± grafit + piroksmangit + sülfürler ± manyetit birliği veya rodokrosit + demirli rodokrosit + pirosmalit ± kalsit + kuvars ± Fe ve Zn içeren sülfür birliğinin karbonat cevherlerinden kökenlendiği saptanmıştır.

Derin deniz nodülleri mineralojik yönden büyük değişimler gösterebilir. Bu tür oluşumlarda tanımlanmış olan manga-

Tablo 1. Süperjen ve hidrotermal manganez oksid mineralleri.

	Süperjen	Hidrotermal
Birnessit (Ca, Na) (Mn ²⁺ , Mn ⁴⁺) ₇ O ₁₄ ·3H ₂ O	Karasal, denizel	Ekshalatif sedimanter
Bikisibit α - (Mn ³⁺ , Fe ³⁺) ₂ O ₃	Karasal ve Denizel oluşumları nadir	Daha çok damar tipi yataklarda
Braunit Mn ²⁺ , Mn ³⁺ O ₈ (SiO ₄)	Az oranlarda denizel oluşumlarda	Damar tipi ve sedimanter ekshalatif yataklarda
Kalkofanit Zn Mn ₃ ⁺⁴ O ₇ ·3H ₂ O	Karasal yataklarda yaygın Denizel yataklarda nadir	-
Koronadit Pb ₁₋₂ (Mn ²⁺ , Mn ⁴⁺) ₈ O ₁₆ ·xH ₂ O	Atmosferik ayrışma sonucu oluşan yataklarda	-
Krednerit CuMnO ₂	Karasal yataklarda, ancak az oranda	-
Kriptomelan K ₁₋₂ (Mn ²⁺ , Mn ⁴⁺) ₈ O ₁₆ ·xH ₂ O	Karasal ve denizel yataklarda yaygın	Sıcak su kaynakları etrafında
Vernadit δ - MnO ₂	Denizel yataklarda yaygın Karasal yataklarda nadir	Sedimanter ekshalatif yataklarda
Groutit α - Mn ³⁺ OOH	Nadir	-
Hausmanit Mn ²⁺ Mn ₂ ⁺³ O ₄	Nadir	Damar tipi yataklarda yaygın
Hetaerolit ZnMn ₂ O ₄	Atmosferik ayrışım sonucu oluşan yataklarda	Damar tipi yataklarda yaygın
Hollandit (Ba,K) ₁₋₂ (Mn ²⁺ , Mn ⁴⁺) ₈ O ₁₆ ·xH ₂ O	Karasal yataklarda	-
Hübnerit (MnWO ₄)		Damar tipi yataklarda
yakobsit (MnFe ₂ O ₄)		Daha çok damar tipi yataklarda
Lithioforit (Al, Li) (Mn ²⁺ , Mn ⁴⁺) ₂ O ₂ (OH) ₂	Karasal ve denizel yataklarda yaygın	-
Manganit γ - MnOOH	Denizel ve karasal yataklarda	Sedimanter ekshalatif yataklarda
Nsutit γ - MnO ₂	Denizel yataklarda nadir Atmosferik ayrışma sonucu oluşan yataklarda	-
Pirokroit Mn(OH) ₂	Nadir	Damar tipi yataklarda
Pirolusit (β - MnO ₂)	Yaygın	Yaygın
Ramsdellit MnO ₂	Nadir	-
Romaneşit (Ba, K, Mn ²⁺ , Co) ₂ Mn ₅ O ₁₀ ·xH ₂ O	Karasal ve denizel yataklarda yaygın	Daha çok sıcak su kaynakları civarında
Todorokit (Na, Cs, K)(Mn ²⁺ , Mg)Mn ⁴⁺ O ₁₂ ·xH ₂ O	Denizel yataklarda yaygın Karasal yataklarda nadir	Sedimanter ekshalatif yataklarda yaygın
Vodruffit (Zn, Mn ²⁺) ₂ Mn ⁴⁺ O ₁₂ ·4H ₂ O	Denizel yataklarda nadir Karasal yataklarda daha bol	-

nez mineralleri todorokit, buserit, birnessit ve vernadit olup bunlara çeşitli demir hidroksitler eşlik eder (Roy 1992). Genel olarak deniz suyu ile dengede olan en kararlı mineraller Mn^{+2} 'nin oksidasyonu ile oluşan hausmanit ve γ -manganitdir. Süperjen ve hidrotermal yataklarda gözlenmiş olan manganey oksid mineralleri Tablo 1'de topluca verilmiştir. Tablonun ortaya koyduğu sonuçlar ve diğer veriler bir arada değerlendirildiğinde, genel yatak tipine göre tanımsal mineraloji şu şekilde verilebilir. Süperjen yataklar: kalkofanit, koronadit, krednerit, γ - MnO_2 , groutit, hollandit, lithioforit, manganit, nsutit, kuenselit, ramsdellit, vodruffit, (romaneşit). hidrotermal yataklar: biksibit, braunit, hausmanit, hübnerit, yakobsit, pirokroit. Mevcut bir sülfürlü cevherleşmenin ayrışması ile oluşmuş yataklar: kalkofanit, koronadit, hetaerolit ve diğer Zn - Pb - (Cu) içeren oksidler (örneğin krednerit ve vodruffit). Diğer tür yatakların tanımsal mineralojisi birbirine benzerlikler gösterir.

Manganez yataklarında jeokimyasal zenginleşme ve element ilişkileri

Maden yataklarının aranmasında birbiriyle kökensel ilişkili pek çok jeokimyasal veri bir arada ele alındığında yararlı sonuçlara ulaşılmaktadır. Bununla birlikte bazı sınırlamalar bulunmaktadır ve silikat içerikli litolojilerle mukayese edildiğinde bazı tekniklerin istenilen neticeleri vermede yetersiz kaldığı söylenebilir. Örneğin jeokimyasal bir veri olarak dikkate alınan ve yatak oluşum ortam ve koşullarıyla doğrudan ilişkili olan element zenginleşmesi, manganey oksidlerin kuvvetli kation adsorpsiyon kapasitesine sahip olmaları nedeniyle çoğu zaman istenilen neticeleri vermemektedir. Gerek hidrotermal yataklarda gereksede sedimanter yataklarda hakim mineraller manganey oksidlerdir ve iz element zenginleşme verileri büyük ölçüde yatakta bulunan manganey oksidlerin kimyasal bileşimine dayalı çalışmalar, sonuçların yatak manganey içeriğine karşı normalize edilmediği müddetçe yanıltıcı sonuçlar verir, yatakta zenginleşmenin hangi ölçülerde geliştiğini anlamada olumlu neticeler vermez. Diğer yandan, manganey yataklarında manganey oksidlerin esas olarak ilksel amorf oksidlerin yeniden kristalleşme ürünleri olması problemin bir diğer yanını oluşturur. Doğal olarak amorf oksidlerin kimyasal bileşimi, bunlardan itibaren gelişebilecek mineralojiyi ve kimyasal bileşimi etkilediğinden, element zenginleşmesi primer fazlarında bir fonksiyonu olacaktır.

Dünyada bazı önemli manganey yatakları ile Türkiye'de bulunan farklı kökenli yatakların ağırlık yüzdesi olarak saptanan major element kimyasal analizleri ve ppm olarak saptanan iz ve bazı nadir toprak element (RRE) içerikleri Tablo 2'de verilmiştir. Yatakların kimyasal analiz sonuçlarına göz atıldığında, ilk bakışta bunların kökenlerin bir fonksiyonu olarak farklı element içeriklerine sahip oldukları anlaşılmaktadır. Daha kesin sonuçlar, analitik sonuçların taşındığı tanımsal diyagramlardan elde edilir (Tablo 3). Bu tür diyagramlar yatakların birbirleri ile mukayeselerini ve kimyasal olarak adlandırılmasını mümkün kıldığından yaygınca kullanılmaktadır.

Hidrotermal manganey yataklarda tanımsal nitelikli bir çok jeokimyasal yeri önerilmiştir (Hewett and Fleisher 1960,

Tablo 2. Bazı önemli manganey oksid yataklarının ortalama kimyasal bileşimleri.

	1 (14)	2(3)	3(3)	4(13)	5	6	7 (7)	8(13)	9(8)	10 (7)	11
SiO ₂	58.16	40.56	12.62	12.92	9.85	7.08	13.68	10.65	10.30	8.69	19.68
TiO ₂	0.04	0.05	0.04	0.15	-	0.23	0.10	0.02	0.03	0.61	-
Al ₂ O ₃	0.55	0.63	1.27	1.85	2.79	6.43	2.49	2.85	-	3.33	7.96
Fe ₂ O ₃	0.92	0.55	0.59	1.19	22.57	2.00	3.72	2.46	1.36	2.90	0.64
MnO	32.65	42.06	67.21	51.44	40.82	67.57	63.78	33.39	65.53	51.52	30.89
MgO	0.19	0.02	0.08	0.48	2.24	0.68	1.99	1.27	-	1.04	0.30
CaO	4.15	1.65	1.67	1.03	5.04	0.10	4.05	18.96	5.28	15.98	0.90
Na ₂ O	0.04	0.11	0.07	0.1	-	0.16	0.24	0.39	-	0.39	-
K ₂ O	0.10	0.27	0.46	5.24	-	0.55	0.06	0.56	-	0.30	-
P ₂ O ₅	0.10	0.02	0.12	-	0.09	0.11	0.18	0.31	0.21	0.91	-
Ba	13786	22126	8065	84	-	568	427	6892	2329	2708	1400
V	258	211	468	238	-	331	-	106	-	30	-
Cr	10	7	16	-	-	15	-	26	-	16	-
Co	2	118	222	-	-	77	13	59	19	110	30
Ni	28	352	341	77	-	342	10	167	23	318	195
Cu	50	1174	691	54	-	139	56	26	81	108	20
Zn	26	129	147	<10	-	115	70	49	31	78	-
Pb	112	14	18	-	-	57	65	-	23	46	-
Th	2	2	98	-	-	-	-	-	-	-	-
Rb	2	3	4	-	-	-	-	-	-	-	-
Sr	85	483	260	-	-	-	135	2100	95	427	-
Y	5	-	-	-	-	-	-	15	-	11	-
Nb	3	8	4	-	-	-	-	-	-	-	-
Zr	12	62	48	180	-	43	-	32	-	62	-
As	-	-	-	-	-	-	1	-	2050	-	-

* Parantez içindeki rakamlar analiz sayısını gösterir.
(Oksidler ağırlık yüzdesi, iz elementler ppm, - = Veri yok).

- 1, Tokoro (Wakasa) hidrotermal Mn oksid cevheri (Choi and Hariya, 1992).
- 2, Tokoro (Koryu) hidrotermal manganey yatağı (Choi and Hariya, 1992).
- 3, Tokoro (Hinode) hidrojenetik manganey cevheri (Choi and Hariya, 1992).
- 4, Ojosedu (Namibiya) hidrotermal katkılı sıg ortamında gelişmiş, transgresyon kontrolü manganey ve demir yatağı (Bühn et. al., 1992).
- 5, Wafangzi (Çin) süperjen pirolusit cevheri (Delian et. al., 1992)
- 6, Groote Eylandt süperjen oolitik cevher (Pracejus and Bolton, 1992).
- 7, Ulukent (Tavas- Denizli) manganey yatağı (Kuşçu ve Gedikoğlu, 1989).
- 8, Binkılıç diagenetik Mn oksid yatağı (Öztürk and Frakes, 1995)
- 9, Ocaklı (Maçka - Trabzon) hidrotermal manganey yatağı (Gedikoğlu ve Diğ., 1985)
- 10, Binkılıç Pirolusit ve manganit cevheri (Gültekin and Örgün 1993).
- 11, Nikopol (Ukrayna) pirolusit - pisolimelan cevheri (Force and Cannon 1988)

Tablo 3. Manganey oksid yataklarında tanımsal nitelikli jeokimyasal veriler (Tanımsal diyagramlar yatak çiftleri dikkate alınarak verilmiştir).

Yatak tipi	Jeokimyasal Zenginleşme	Jeokimyasal ilişki	Tanımsal Diyagramlar
Süperjen Genel Hidrotermal Genel	Co - Ni As-Ba-Cu-Li-Mo-Pb-Sb-Sr-V-Zn	Mn-Co-Cu-Ni-Zn Mn - As	(Co+Ni) - (As+Cu+Mo+Pb+V+Zn)
Süperjen Denizel	Na-K-Ca-Mg-Sr; Co-Cu-Ni	-	Na - Mg
Süperjen Karasal	Ba	Mn - Ba	
Süperjen Denizel	Fe/Mn \geq 1 Na-K-Ca-Mg-Sr; Co-Cu-Ni	-	Fe-Mn- 10(Co+Cu+Ni); Si - Al; Fe/Ti - Al/(Al+Mn+Fe)
Ekzhalatif Sedimanter	0.1 > Fe/Mn > 10; As-Ba-Cu-Li-Mo-Sb-Pb-Sr-V-Zn	Mn - As	
Süperjen Genel Birincil (Çoğunlukla sülfürlü) cevherin okside olmasıyla oluşmuş yataklar	Co - Ni Pb - Zn	Mn-Co-Cu-Ni-Zn Mn - Pb - (Metaller)	Pb - Zn

Nicholson 1992). Analitik sonuçlar bu tür yatakların As, B, Ba, Be, Ge, Pb, Sb, Sr, Tl ve W'ça zenginleştiğini ortaya koyar. Bu elementlerle birlikte çoğu zaman Li, Cd, Mo, v ve Zn gibi elementlerde karasal yada denizel ortamlarda gelişen oksidler içinde zenginleşebilmektedir. 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 sınırlarca çeşitli formlar halinde taşındığı ve maden yataklarının oluşumuna neden olduğu düşünüldüğünde bahis konusu element zenginleşmesi doğal olacaktır.

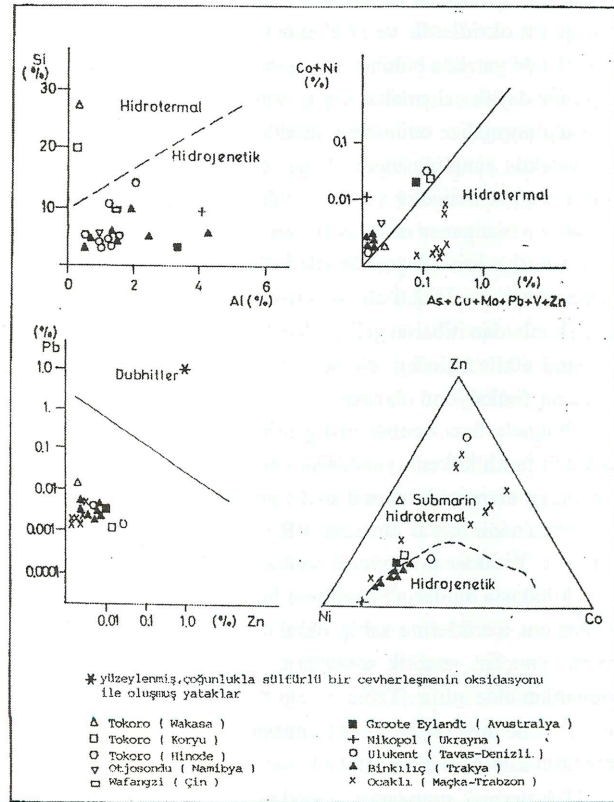
Aktif okyanus yayılma merkezleriyle ilişkili hidrotermal yataklar düşük Fe/Mn oranları yanında nispeten yüksek Co, Ni, Cu ve Zn zenginleşmesi gösterebilir. Yataklardaki element zenginleşmesinin en azından bir kısmı gözenek suyu sediman etkileşimi yada doğrudan deniz suyundan sağlanmış olduğu için bu tür oluşumlarla hidrojenetik tip oluşumları birbirinden ayırmak güçtür. Nitekim pek çok yerde hidrotermal yığılımlar üzerine hidrojenetik Mn-Fe kabuklarının tespit edilmiş olması ve bunlarda saptanmış olan yüksek iz element içeriği bu fikri destekler görünmektedir. Genel bir tespit olarak denizaltı volkanizmasıyla ilişkili hidrotermal yataklarda hızlı çökme düşük Fe/Mn oranı verirken, bu tip yataklar normal pelajik sedimanlardan daha fazla iz element içerirler. İz elementlerden Cu, Ni ve Zn hidrotermal, Co ise kökence hidrojenetikdir. Bu tür yataklarda görülen yüksek Fe ve Si deniz altı volkanizması ile doğrudan alakalıdır. Hidrojenetik etkilerle kobaltça zenginleşmesi en iyi bir şekilde okyanus tabanlarında oluşmuş nodüllerde görülür. Sürdürülen çalışmalar nodüllerin yer yer Co'ya zenginleştiğini (\approx % 1.0) ortaya koyar. Mn oksitler içinde tespit edilmiş olan nispeten yüksek titanyum bu elementin hidrotermal sıvılar içindeki sınırlı hareketi nedeniyle daha çok detritik bir kökene atfedilir. Titanyumun klastik bir ürün olduğu en iyi bir şekilde Si-Al korelasyonunda görülür ve iki element arasındaki yüksek korelasyon katsayısı titanyumun detritik kökenli olduğunun bir işaretidir.

Denizaltı volkanizmasıyla ilişkili hidrotermal yataklarda tanımsal nitelikli en önemli verilerden bir Ce'un davranışında yatmaktadır. Bu yöndeki iz element çalışmaları denizaltı hidrotermal yatakların kuvvetli bir negatif (tüketilmiş) Ce anomalisi gösterdiği, buna karşın hidrojenetik demirli mangan nodüllerinin pozitif Ce anomalisi yansıttıklarını ortaya koymuştur.

Denizel nodüller ve ekzhalatif sedimanter mangan yataklarından elde edilen veriler element zenginleşmesinin yatakların kökeniyle ilişkili olduğunu açık bir şekilde ortaya koyar. Ekzhalatif sedimanter yataklarda Fe Mn içeriği, kuvvetli bir demir-mangan fraksiyonelleşmesini yansıtacak şekilde, geniş bir aralıkta değişmektedir. Bunun doğal bir sonucu olarak Fe/Mn oranı düşük yada yüksek değerler alabilmektedir. Genel olarak, bu tür yataklarda Fe/Mn oranı 0.1 ile 10 arasında değişirken, hidrojenetik yataklarda çok daha dar bir aralıkta değişim gözlenir (yaklaşık 1.0'dir). Denizel nodüller ile ekzhalatif sedimanter yatakları birbirinden en iyi bir şekilde Fe-Mn-10 (Co+Cu+Ni) üçken diyagramı ile ayrılanmaktadır. Bu diyagramın esası, hidrotermal mangan oksitlerin hidrojenetik yataklara oranla Co, Cu, Ni ve Zn'ya tüketilmiş olmasına dayanmaktadır. Hidrotermal mangan yataklarını tanımlamada kullanılan diğer diyagramlar Crerar at. al. (1982) tarafından sunulmuş olan silisyuma karşı alüminyum diyagramı ile Zn-Ni-Co üçken diyagramıdır. Buna ilave olarak, ekzhalatif kökenli yatakları terrijen sedimanlardan ayırmada daha kesin sonuçlar vermesi nedeniyle Fe/Ti-Al/(Al+Mn+Fe) diyagramı da ha yaygınca kullanılmaktadır (Nicholson 1992).

Akarsu ve görsel sedimanlar ile ilişkili örtü şekilli manganez oksid yataklarının kimyasal bileşimi yerel yataklanma koşullarındaki değişikliklere karşı oldukça hassastır. Bu nedenle bu tip yatakların tanımsal verilerinin saptanması güç olmakla birlikte denizel yataklarla yapılan mukayeselerinde yüksek Ba içeriği göstermeleri ile tanınırlar. Bu tür cevherleşmeleri diğer yataklardan ayırmada yukarıda değinilen diyagramlar dışında, Na-Mg ve Co + Ni - As + Cu + Mo + Pb + V + Zn diyagramlarında sıkça kullanılmaktadır. Genel olarak, denizel ve hidrotermal kökenli yatakları tanımlamak kolaydır. Temel problem, gerek süperjen gereksede hidrotermal yatakları kendi içinde sınıflamada ve tanımlamadaki zorluklardır. Özellikle süperjen karasal yatakları diğer tür yataklardan ayırmada büyük güçlükler vardır. Bununla birlikte bu yataklarda tespit edilmiş olan yüksek Zn ve Pb içeriği (% 1.0'den fazla) önemli bir belirteçdir. Şekil 1'de çeşitli manganez yatakları dikkate alınarak belirlenmiş olan kimyasal analiz verileri bazı tanımsal diagramlara taşınmıştır. Genel olarak sonuçlar jeolojik verilerle uyumludur, ancak bazı yataklarda daha kesin sonuçlar için pek çok analitik veriye ihtiyaç olduğu açıktır.

Jeokimyasal ilişki verileri, büyük ölçüde istatistiksel yöntemlerin uygulanması ile elde edilmektedir. Bu amaçla korelasyon katsayıları veya faktör analizi daha yaygınca kullanılan metodlardır. Pekçok yataktan elde edilen analiz sonuçlarından hareketle bazı jeokimyasal ilişkiler saptanmıştır. Buna göre, süperjen karasal manganez yataklarında Mn-Ba-Co-Ni-Zn (Akarsu ve görsel sedimanlar ile ilişkili örtü şekilli yataklar ile



Şekil 1. Çeşitli manganez yataklarına ait bazı tanımsal diagramlar

yeraltı suyu tarafından oluşturulmuş damar tipi yataklarda) ve ya Mn-Co-Cu-Ni-Pb-Zn (bir cevherleşmeden itibaren gelişmiş yataklarda) element ilişkileri görülürken süperjen denizel yataklarda Mn-Co-Cu-Ni ilişkisi, hidrotermal yataklarda ise Mn-As ilişkisi görülmektedir. Ancak bu tanımsal ilişkiler yüksek pozitif korelasyon katsayıları temelinde dahada belirginleştirilecek olunursa, ilk birlik Mn-Ba, ikinci birlik Mn-Pb ve üçüncü birlik Mn-As ilişkisi olarak önem kazanır. diğer ifadeyle, süperjen karasal yataklarda yatak tipine bağlı olarak Mn ile Ba veya Mn ile Pb arasında bir ilişki bulunurken, hidrotermal yataklarda değişmez bir şekilde Mn ile As arasında bir ilişki bulunmaktadır. Bu tür ilişkiler yatakları birbirinden ayırmada önemli birer kriterdir. Bununla birlikte bazı zayıf yanlarında bulunmaktadır. Örneğin Ba zenginleşmesi sıkça hidrotermal yataklarda da görülmektedir, ancak akarsu veya gölsel sedimanlarla ilişkili örtü şekilli yataklar ile yeraltı suyu tarafından oluşturulmuş yataklarda manganezle daha yüksek istatistiksel bir ilişkisi saptanmış olduğundan bu tür yataklar için daha önemli bir ortam belirleyici olarak düşünülmektedir. Genel olarak, manganez yataklarında gözlenmiş olan tanımsal nitelikli jeokimyasal veriler, farklı tip yataklar dikkate alınarak tablo 3’de topluca verilmiştir. Tablo 4’de ise Türkiye’de bulunan bazı manganez yataklarında tespit edilmiş olan jeokimyasal veri ve element zenginleşmeleri, mineral bileşimleri ile birlikte verilmiştir.

Manganez karbonatların oluşum ortamları

Sığ denizel koşullar altında gelişim gösteren bir çökel istifi genel olarak göz önüne alındığında, manganez karbonatlar stratigrafik olarak daha alt seviyelerde, dolayısıyla kıyıda daha uzak sedimanlar içinde izlenirken, manganez oksitler kıyıya daha yakın karasal kökenli sedimanlar içinde yer alırlar. Bu tür bir dizilim esas olarak anoksik bir ortamda Mn^{+2} ’ye zenginleşmiş olan dib suların oksijence daha bol kıta kenarları üzerine yükselmesinin bir fonksiyonudur. Diğer bir ifadeyle, manganez karbonatlar manganez oksitlerden daha az oksijen içeren, indirgen koşullarda oluşmuşlardır. Bu tür bir oluşum modeli içinde, manganez karbonatlar değişmez bir şekilde siyah şeyl fasiyesi ile ilişkiliyken, manganez oksitler kil, kum ve çakıl gibi sığ su ortamı çökelleri içinde bulunurlar. Ancak, manganez oksitler ile karbonatlar arasındaki sınır her zaman bu kadar belirgin değildir. Özellikle global ölçekte, palaeoekolojik koşullardaki değişikliklere bağlı olarak veya tektonizmaya ilişkili yapısal şekillenmelerle gelişen hızlı su seviyesi değişimi oksik ve anoksik koşulların birbirine karıştığı ve killi karbonatlarla temsil edilen bir ara seviyenin (suboksik) doğmasına yol açmaktadır. Suboksik ortamlarda oksid ve karbonat cevherleşmesi gerek yanal gereksede düşey yönde iç içe izlenir. Manganez karbonatlardan manganez oksitlere düzenli geçişlerin görüldüğü ideal tip yataklar olarak adlandırılan cevherleşmeler bir yana bırakılacak olunursa (örneğin Groote Ey-

Tablo 4. Türkiye’deki bazı manganez yataklarının genel özellikleri.

Yatak	Mineraloji	Jeokimya*	Elementlerin Manganez ile Pozitif Korelasyonu	Jeolojik Oluşum	Referans
Binkılıç (Trakya)	Pirrolusit, psilomelan, manganiit, rodokrosit, kutnahorit Hakim cevher mineralleri Mn oksitler	Yüksek Ba (\approx % 1.0); Düşük V ($<$ 100); Ni > 300 (Mn oksitlerde) Co \approx 100; Yüksek Sr (ortalama % 3)	Mn-Ba-Co-Mg-K-Sr-V-P-Y-Ni(?) Ba ve Sr ile kuvvetli ilişki	Sığ su ortamı, diajenetik işlemlerle oluşmuş kongresyon, oolit ve psilitik cevher. Oligosen kil, kum ve çakılla ilişkili.	1, 2
Ulukent (Denizli)	Rodokrosit, mangano-kalsit, braunit, rodomit, tefroit, spessartit, jakobsit, pirrolusit, kriptomelan, manganiit, psilomelan. Genel olarak karbonatlı, silikatlı ve oksidli manganez mineral parajenezi	Düşük As ($<$ 4); düşük Sr ($>$ 100); Ba \approx 400	Mn-Ba-Ca-Na-Mg(?) - Zn(?) Genel olarak elementsel ilişki zayıf	Volkanik katkı, düşük derecede metamorfizma geçirmiş sedimenter yatak. Cevher karbonatlı kayalar içinde ara seviyeler halindeki siyah şeyllerle ilişkili	1, 3
Ocaklı (Maçka - Trabzon)	Cevher mineralleri: Braunit, Biksbüt, psilomelan, rodokrosit, mangano-kalsit. Gang mineralleri: Hematit, Kuvars, Kalsedon, barit, pirit ve kil mineralleri	Yüksek Ba ($>$ 1000); Yüksek As ($>$ % 0.1); Sb $>$ 300; Cu \approx 100; düşük Ni, Co, Ag.	Mn-Co-Sb-As-Ti-Sr-Cu(?) - Fe(?) Elementsel ilişki zayıf.	Üst Kretase yaşlı volkano-tortul kayalar içinde bimodal vakanizmaya bağlı hidrotermal cevherleşme	4

* Analiz değerleri belirtilmedikçe ppm’dir.
Referanslar: 1. Öztürk (1993); 2. Gültekin ve Örgün (1993); 3. Kuşçu ve Gedikoğlu (1989); 4. Gedikoğlu ve diğ. (1985).

landt ve Chiatuara’da olduğu gibi), yataklar karmaşık işlevler gösterir, çoğunlukla hidrojenetik ve diyajenetik etkilerle gelişen mineralleri bir arada içerirler.

Manganez yataklarının oluşumunda en önemli faktörler ortamın pH ve Eh’si ile Mn/Fe oranıdır. Bunlara ilave olarak Mn çözümlülüğünü ve çökelimini etkileyen diğer faktörler sistemde mevcut HCO_3^- , SO_4^{2-} ve organik madde miktarıdır. Genel olarak $MnCO_3$ ’ün kararlılığı ortamdaki HCO_3^- ’ün bir fonksiyonudur ve manganez oksitlerden farklı pH ve Eh değerlerinde oluşur. Bununla birlikte, benzer Ph değerleri için, manganez karbonatlar daha düşük Eh değerlerinde çökelindiğinden, redoks potansiyeli belirleyici bir rol oynar. pH’nın 7-8 olduğu bir sedimantasyon ortamında, manganez oksitler Eh = 0.0 - 0.3 değerleri arasında kararlı bir faz oluştururlar.

Sedimenter manganez karbonatlar, yaygın gözlemlendiği şekliyle, oksijenin az olduğu ortamlarda erken diajenetik işlemler sonucunda oluşurlar. Pek çok yataktan elde edilen ortak netice manganez karbonatların, redoks arayüzeyinin hemen altında, anoksik bir ortamda çözülmüş halde bulunan Mn^{+2} ’nin, organik karbonun oksidasyonu sonucu oluşan CO_2/HCO_3^- ile reaksiyona girerek oluştukları şeklindedir. Bununla birlikte, çözülmüş haldeki Mn^{+2} ’nin karbonatlarla reaksiyona girerek $MnCO_3$ ’ça zengin yatakları oluşturduğu veya birincil manganez oksitlerin CO_2 ya da HCO_3^- ile reaksiyona girerek manganez karbonatlara dönüştüğü yataklarda sıkça rastlanılmaktadır. Diğer yandan, ortamda Ca’un fazla olması halinde Mn, doğrudan manganez karbonat halinde çökebilir veya % 1-2 oranında Mn içeren kalsitin MnO_2 ile reaksiyona girerek

MnCO₃ oluşturmada da mümkündür. Organik madde oksidasyonu sonucu gelişen cevherleşmeler için önemli verilerden biride oluşan manganez karbonatların ¹²C'çe zengin olmalarıdır.

Sonuçlar

Genel olarak manganez yatakları sedimanter veya hidrotermal yataklar olarak iki ana gruba ayrılırlar. Ancak, sedimanter yataklar farklı oluşum ortam ve koşulları yanında, element içeriği ve zenginleşmelerinde doğrudan sorumlu olan jeokimyasal işlemler dikkate alınarak süperjen yataklar olarak da adlandırılabilir. Daha ileri bir sınıflama gerekli olduğunda, yataklar denizel veya karasal olarak sınıflandırılabilir, tanımsal nitelikli verilerden faydalanılabilir.

Sedimanter kökenli yataklar ekonomik yönden dünyanın en önemli yataklarını oluştururlar ve çoğunlukla sıgı su ortamında, okjisen bol zonlarda oluşmuşlardır. Daha derin deniz sedimanları ile ilişkili manganez oksid yataklarının oksijenli dib akıntılarla ilişkili olması icab eder. Cevher minerallerini büyük çoğunlukla manganez oksidler oluşturur. Primer mangan oksid ve hidroksidler çökelimlerini takiben daha kararlı olan fazlara dönüşüm eğilimindedir. Bu açıdan bakıldığında, deniz suyu ile dengede olan en kararlı manganez minerali hausmanit (Mn₃O₄) ile manganittir (γ - MnOOH). Faz dönüşümlerinde nihai ürünler tetravalent manganez oksidlerdir. Manganez karbonatlar esas olarak erken diajenetik reaksiyonların ürünleridir ve çoğunlukla rodokrosit bileşimindedir. Gerek manganez oksidler gereksede manganez karbonatların major ve iz element içeriklerinde ve zenginleşmelerinde deniz suyu sediman içetkileşimi önemli bir rol oynar. Yataklarda gözlenen mineral birliği, element zenginleşmesi ve ilişkisi doğrudan cevherleşmeyi kontrol eden ortam türü ve koşulları ile ilişkilidir. Bu nedenle, manganez mineral yataklarının köken tespitiinde yaygınca kullanılan tanımsal nitelikli mineralojik ve jeokimyasal veriler potansiyel manganez yataklarının araştırılmasında ve ortaya konulmasında yararlı sonuçlar verir.

Değinilen Belgeler

- Bühn, B., Stanistreet, I.G., and Okrusch, M., 1992, Late Proterozoic Outher Shelf Manganese and Iron Deposits at Otjosundu (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*, Von. 87, pp. 1265-1274.
- Crerar, D.H., Namson, J., Chyi, M.S., Williams, L., and Feigenson, M.D., 1982, Manganiferous Cherts of the Franciscan Assemblage: I. General Geology, Ancient and Modern Analouques and Implications for Hydrothermal Convection at Oceanic Spreading Centers: *Econ. Geol.*, Vol. 77, p. 519-540.
- Delian, F., Dasgupta, S., Bolton, B.R., Hariya, H., Momoi, H., Miura, H., Jiaju, L., and Roy, S., 1992, Mineralogy and Geochemistry of the Proterozoic Wafangzi Ferromanganese Deposit, China. *Economic Geology*, Vol. 87, pp. 1430-1440.
- Force, E.R., and Cannon, W.F., 1988, Depositional Model for Shallow-marine Manganese Deposits Around Black Shale Basins, *Economic Geology*, V. 83, p. 93-117.
- Frakes, L.A., and Bolton, B.R., 1984, Origin of Manganese giants: Sea-level Change and anoxic-oxic history: *Geology*, Vol. 12, p. 83-86.
- Gedikoğlu A., Van, A., Eyüboğlu, I., and Yalçıntaş, B., 1985, Doğu Karadeniz Cevherleşmesine Bir Örnek: Ocaklı (Maçka-Trabzon) Manganez Zuhuru, *Jeoloji Mühendisliği*, Sayı: 25, Sayfa: 23-37.
- Gültekin, A.H. and Örgün, Y., 1994, Mineralogical and Chemical Characteristics of the Binkılıc Sedimentary Manganese Deposit, Trakya, Turkey. Abstracts, 9 th IAGOD, Symposium, Beijing.
- Hewett, D.F., and Fleischer, M., 1960, Deposits of the Manganese Oxides. *Economic Geology*. Vol. 55, p. 1-55.
- Kuşçu, M., ve Gedikoğlu, A., 1989, Ulukent (Tavas-Denizli) Güney Manganez Yataklarının Jeokimyasal Özellikleri, *Yerbilimcinin Sesi*, Sayı: 17, Sayfa 29-47.
- Nicholson, K., 1992, Contrasting Mineralogical-Geochemical Signatures of Manganese Oxides: Guides to Metallogenesis, *Economic Geology*, Vol. 87, pp. 1253-1264.
- Oswald, J., 1992, Genesis and Paragenesis of the Tetravalent Manganese Oxides of the Australian Continent, *Economic Geology*, Vol. 87, pp. 1253-1264.
- Öztürk, H., and Frakes, L.A., 1995 Sedimentation and Diagenesis of an Oligocene Mangenez Deposit in a Shallow Subbasin of the Paratethys: Thrace Basin, Turkey, *Ore Geology Reviews*, V. 10, p. 117-132.
- Pracejus, B., and Bolton, B.R., 1992, Geochemistry of Süpergene Manganese Oxide Deposits, Groote Eylandt, Australia, *Econ. Geol.* Vol. 87, pp. 1310-1335.
- Rona, P., 1978, Criteria for Recognition of Hydrothermal Mineral Deposits in Oceanic crust. *Economic Geology*, Vol. 73, pp. 135-160.
- Roy, S., 1992, Environments and Processes of Manganese Deposition, *Economic Geology*, Vol. 87, pp. 1218-1236.