

# TÜRKİYE JEOLOJİ BÜLTENİ

*Geological Bulletin of Turkey*

Nisan 2023 Cilt 66 Sayı 2  
*April 2023 Volume 66 Issue 2*

ISSN 1016-9164



**TMMOB JEOLOJİ MÜHENDİSLERİ ODASI**  
*Chamber of Geological Engineers of Turkey*

TMMOB  
JEOLOJİ MÜHENDİSLERİ ODASI  
Chamber of Geological Engineers of Turkey

**YÖNETİM KURULU / EXECUTIVE BOARD**

Hüseyin ALAN	Başkan / <i>President</i>
M. Emre KIBRIS	İkinci Başkan / <i>Vice President</i>
Buket YARARBAŞ ECEMİŞ	Yazman / <i>Secretary</i>
Seçkin GÜLBUDAK	Sayman / <i>Treasurer</i>
Hüseyin AKKUŞ	Mesleki Uygulamalar Üyesi / <i>Member of Professional Activities</i>
Özgür DEĞİRMENÇİ	Sosyal İlişkiler Üyesi / <i>Member of Social Affairs</i>
Işık Şener AYDEMİR	Yayın Üyesi / <i>Member of Publication</i>

**TÜRKİYE JEOLOJİ BÜLTENİ**  
*Geological Bulletin of Turkey*

**Yayın Kurulu / Publication Board**

**Editör / Editor**  
Erdoğan YİĞİTBAŞ  
eyigitbas@comu.edu.tr

**Yardımcı Editörler / Associate Editors**

Mustafa AVCIOĞLU  
m\_avcioglu@comu.edu.tr

İsmail Onur TUNÇ  
onurtunc@comu.edu.tr

**İngilizce Editörleri / English Editors**

Catherine YİĞİT

Graham Howard LEE

**Editör Kurulu / Editorial Board**

AKSOY Ercan (Elazığ, Türkiye)	ÖZKUL Mehmet (Denizli, Türkiye)
ALDANMAZ Ercan (Kocaeli, Türkiye)	ÖZMEN Bülent (Ankara, Türkiye)
ALTUNEL Erhan (Eskişehir, Türkiye)	PARLAK Osman (Adana, Türkiye)
BABA Alper (İzmir, Türkiye)	PAVLIDES Spyros (Selanik, Yunanistan)
BATI Zühtü (Ankara, Türkiye)	PIPER John D.A. (Liverpool, İngiltere)
BOZKURT Erdin (Ankara, Türkiye)	PIPIK Radovan Kyska (B. Bystrica, Slovakya)
CAPUTO Ricardo (Ferrara, İtalya)	POLAT Ali (Windsor, Ontario, Kanada)
EKİNCİ, Yunus Levent (Bitlis, Türkiye)	ROBERTSON Alastair (Edinburgh, İngiltere)
EKMEKÇİ Mehmet (Ankara, Türkiye)	ROJAY Bora (Ankara, Türkiye)
EYÜBOĞLU Yener (Trabzon, Türkiye)	SAN Bekir Taner (Antalya, Türkiye)
GENÇ Yurdal (Ankara, Türkiye)	SARI Erol (İstanbul, Türkiye)
GÜLEÇ Nilgün (Ankara, Türkiye)	SEYİTOĞLU Güröl (Ankara, Türkiye)
GÜLER Cüneyt (Mersin, Türkiye)	SÖZBİLİR Hasan (İzmir, Türkiye)
GÜRSOY Halil (Sivas, Türkiye)	SPAHIÇ, Darko, (Belgrad, Sırbistan)
HATİPOĞLU Murat (İzmir, Türkiye)	ŞENGÜLER İlker (Ankara, Türkiye)
HELVACI Cahit (İzmir, Türkiye)	TEKİN Uğur Kağan (Ankara, Türkiye)
JOLIVET Laurent (Orleans, Fransa)	TEMEL Abidin (Ankara, Türkiye)
KARAYİĞİT Ali İhsan (Ankara, Türkiye)	TOPUZ Gültekin (İstanbul, Türkiye)
KAYSERİ-ÖZER Mine Sezgül (İzmir, Türkiye)	TÜYSÜZ Okan (İstanbul, Türkiye)
KAZANCI Nizamettin (Ankara, Türkiye)	UZEL, Bora (İzmir, Türkiye)
KUSKY Timothy (Wuhan, Çin)	ÜNLÜ Taner (Ankara, Türkiye)
KUŞÇU İlkay (Muğla, Türkiye)	ÜNLÜGENÇ Ulvi Can (Adana, Türkiye)
MESCİ B. Levent (Sivas, Türkiye)	VASELLI Orlando (Floransa, İtalya)
NAZİK Atike (Adana, Türkiye)	YALÇIN Hüseyin (Sivas, Türkiye)
OBERHANSLI Roland (Potsdam, Almanya)	YALÇIN Gürhan (Antalya, Türkiye)
OKAY Aral (İstanbul, Türkiye)	YALTIRAK Cenk (İstanbul)
ÖZDEMİR Yavuz (Van, Türkiye)	YILMAZ İsmail Ömer (Ankara, Türkiye)
ÖZDEN Süha (Çanakkale, Türkiye)	YUSUFOĞLU Halil (Ankara, Türkiye)
	ZABÇI, Cengiz, (İstanbul, Türkiye)
	ZAGORCHEV Ivan (Sofya, Bulgaristan)

**Yazışma Adresi**

TMMOB Jeoloji Mühendisleri Odası  
PK. 464 Yenışehir, 06410 Ankara  
Tel: (0312) 434 36 01  
Faks: (0312) 434 23 88  
E-Posta: tjb@jmo.org.tr  
URL: www.jmo.org.tr

**Corresponding Address**

UCTEA Chamber of Geological Engineers of Turkey  
PO Box 464 Yenışehir, TR-06410 Ankara  
Phone: +90 312 434 36 01  
Fax: +90 312 434 23 88  
E-Mail: tjb@jmo.org.tr  
URL: www.jmo.org.tr

Yayın Türü	: Yaygın Süreli Yayın
Yayının şekli / Frequency	: Yılda 3 sayı (Türkçe -İngilizce) / 3 issues per year (Turkish - English)
Yayın Sahibi	: TMMOB JMO Adına Hüseyin ALAN
Sorumlu Yazı İşleri Müdürü	: Hüseyin ALAN
Yayının İdari Adresi	: Hatay 2 Sokak No: 21 Kocatepe / Ankara Tel: 0 312 432 30 85 Faks: 0 312 434 23 88
Baskı (Printed by)	: ERS Matbaacılık Kazım Karabekir Cad. Altıntop İşhanı No: 87/7 İskitler / Ankara Tel: 0 312 384 54 88
Baskı Tarihi	: Nisan 2023
Baskı Adedi	: 500

# TÜRKİYE JEOLojİ BÜLTENİ

*Geological Bulletin of Turkey*

Nisan 2023 Cilt 66 Sayı 2

April 2023 Volume 66 Issue 2

## İÇİNDEKİLER CONTENTS

**Erman Divilioğlu, Ayşe Orhan**

**Avanos (Nevşehir, Orta Anadolu) Yöresindeki Geç Kretase Yaşlı Alkalen Plütonik ve Subvolkanik Kayaçların Jeokimyası, Mineral Kimyası ve Kristallenme Koşulları**

*Geochemistry, Mineral Chemistry and Crystallization Conditions of Late Cretaceous Alkaline Plutonic and Subvolcanic Rocks in Avanos (Nevşehir, Central Anatolia)..... 159*

**Lütfiye Akın, H. Evren Çubukçu**

**Orta Anadolu Volkanik Bölgesi'nde (OAVB) Piroklastik Kayacın Hidrotermal Alterasyonu Sırasında Gözlenen Mineralojik ve Jeokimyasal Değişimler: Doğal Oluşum Koşullarının Simülasyonu**

*Mineralogical and Geochemical Changes During Hydrothermal Alteration of Pyroclastic Rock in the Central Anatolian Volcanic Province (CAVP): Simulating Natural Formation Conditions..... 189*

**Uğur Oran, Ahmet Evren Erginal**

**Potentially Toxic Element-Induced Ecological Risk Assessment of Kilitbahir Port, Çanakkale, Türkiye**

*Kilitbahir Limanı'nın (Çanakkale, Türkiye) Toksik Element Kaynaklı Potansiyel Ekolojik Risk Değerlendirmesi..... 211*

**Habibe Eren Köroğlu, Elif Akıska, Zehra Karakaş, Sinan Akıska**

**Yakacık (KB-Ankara) Bölgesi Manyezit Damarlarının Oluşumu ve Kökeni**

*Formation and Origin of Magnesite Veins in Yakacık Area (NW-Ankara).....223*

**Dilek Kabakci Kurgun, Mustafa Gurhan Yalcin, Gulsum Ozlem Elpek, Iosif Volfson**

**Physical, Chemical and Mineralogical Properties of Gallstones obtained from Antalya Province of Turkey**

*Türkiye'nin Antalya İlinde Safra Kesesi Taşlarının Fiziksel, Kimyasal ve Mineralojik Özelliklerinin Analizi .....257*

### **Türkiye Jeoloji Bülteni makale dizin ve özleri:**

Emerging Sources Citation Index (ESCI), Georef, Geotitles, Geoscience Documentation, Geo Archive, Geo Abstracts, Mineralogical Abstracts, EBSCO, SOBIAD ve ULAKBİM TR Dizin Veri Tabanlarında yer almaktadır.

### ***Geological Bulletin of Turkey is indexed and abstracted in:***

*Emerging Sources Citation Index (ESCI), Georef, Geotitles, Geoscience Documentation, Geo Archive, Geo Abstracts, Mineralogical Abstracts, EBSCO, SOBIAD and ULAKBİM TR Dizin Databases.*

**TÜRKİYE JEOLojİ MÜHENDİSLERİ ODASI**  
***Chamber of Geological Engineers of Turkey***





**Avanos (Nevşehir, Orta Anadolu) Yöresindeki Geç Kretase Yaşlı Alkalen Plütonik ve Subvolkanik Kayaçların Jeokimyası, Mineral Kimyası ve Kristallenme Koşulları**  
*Geochemistry, Mineral Chemistry and Crystallization Conditions of Late Cretaceous Alkaline Plutonic and Subvolcanic Rocks in Avanos (Nevşehir, Central Anatolia)*

**Erman Divilioğlu<sup>1</sup> , Ayşe Orhan<sup>2\*</sup> **

<sup>1</sup> Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Ege Bölge Müdürlüğü,  
Jeoloji Etütleri Başmühendisliği, 35040 İzmir

<sup>2</sup> Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi,  
Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 50300 Nevşehir

• Geliş/Received: 30.11.2022 • Düzeltilmiş Metin Geliş/Revised Manuscript Received: 25.01.2023 • Kabul/Accepted: 04.02.2023  
• Çevrimiçi Yayın/Available online: 31.03.2023 • Baskı/Printed: 30.04.2023

*Araştırma Makalesi/Research Article*

*Türkiye Jeol. Bül. / Geol. Bull. Turkey*

**Öz:** Avanos'un (Nevşehir) kuzeybatısında yüzeyleyen Karahıdır plütonik ve subvolkanik kayaçları, Orta Anadolu Granitoidleri içerisinde yer alır. İri K-feldspat kristalleri ile porfirik doku sunan subvolkanik kayaçlar orta-kaba taneli plütonik kayaçları keserek bölgeye yerleşmiştir. Benzer mineral içeriğine sahip olan bu kayaçlar ortoklaz, plajiyoklaz, kuvars, amfibol ve biyotit mineralleri içerir. Mineral kimyası sonuçlarına göre plajiyoklazlar andezin–albit–anortoklaz ( $Ab_{57-98}$ ), biyotitler Fe'li biyotit (annit–siderofillit) ve amfibol ise Mg-Fe'li hornblent (magnesiohastingsit–ferropargasit) bileşimindedir. Hornblent ve biyotit bileşimleri subalkalen–alkalen magma karakterini yansıtır. Minerallerin jeotermobarometrik sonuçları, Karahıdır plütunu ve subvolkanik kayaçların 0,41–1,91 kbar basınç (P) ve 692–804 °C sıcaklık (T) koşullarında kristalleştğini göstermiştir.

Jeokimyasal olarak, Karahıdır plütunu kuvars siyenit, Karahıdır subvolkaniti ise dasit porfir andezit porfir ve trakiandezit porfir bileşimindedir. Yüksek toplam alkali ( $K_2O+Na_2O$ ) içeriği, Fe-indeksi, büyük iyon yarıçaplı (BİYE: Rb, Sr, Ba, K) ve nadir toprak element (NTE) içerikleri ve düşük Co, Ni, Sc bolluğu, düşük  $CaO/Al_2O_3$  oranı ve düşük Mg# değerleri ile karakteristiktir. Kayaçlar şoşonitik, alkali-kalsik ila alkalen, metaluminyum ila peraluminyum arasında bileşimleri sergiler. Kondrite normalize edilmiş NTE diyagramında, örnekler hafif nadir toprak elementlerce (HNTE) zenginleşmiş ( $La/Yb_n=16,33-29,80$ ) bir desen ve negatif-Eu [ $(Eu/Eu^*)_n=0,39-0,66$ ] anomalisi sunar. Kayaçlar, ilksel mantoya göre bazı BİYE (Rb, K ve Th gibi) ve NTE zenginleşirken yüksek çekim alanlı elementlerce (YÇAE; Nb, Zr ve Ti gibi) fakirleşmiştir. Karahıdır plütonik ve subvolkanik kayaçları yitim bileşeni taşıyan çarpışma sonrası gelişmiş alüminyumlu A-tipi granit özelliklerini gösterir. Plütonik ve subvolkanik kayaçlar önemli kıta kabuğu bileşeni içeren litosferik ve astenosferik mantodan türemiştir.

**Anahtar Kelimeler:** A-tipi granit, jeokimya, mineral kimyası, Nevşehir, Orta Anadolu.

**Abstract:** Karahıdır plutonic and subvolcanic rocks exposed to the northwest of Avanos (Nevşehir) are included in the Central Anatolian Granitoids. Subvolcanic rocks presenting porphyritic texture with coarse K-feldspar crystals were emplaced in the region by cutting into the medium-coarse grained plutonic rocks. These rocks, which have similar mineral content, contain orthoclase, plagioclase, quartz, amphibole and biotite minerals. According to the results of mineral chemistry, plagioclases are in andesine-albite-anorthoclase ( $Ab_{57-98}$ ), biotites are in Fe biotite (annite-sideophyllite), and amphibole are in Mg-Fe hornblende (magnesiohastingsite-ferropargasite) compositions.

*Hornblende and biotite compositions represent a subalkaline–alkaline magma character. The geothermobarometric results of the minerals indicated that the Karahıdır pluton and subvolcanic rocks crystallized under the 0.41-1.91 kbar pressure (P) and 692-804 °C temperature (T) conditions.*

*Geochemically, Karahıdır pluton and subvolcanic rocks have quartz syenite and dacite porphyry, andesite porphyry and trachyandesite porphyry compositions. They are characterized by high total alkali ( $K_2O+Na_2O$ ) content, Fe-index value, large ion lithophile (LIL: Rb, Sr, Ba, K) and rare earth (REE) element content and low abundances of Co, Ni and Sc and a low  $CaO/Al_2O_3$  ratio and low Mg# value. The rocks exhibit shoshonitic, alkali-calcic to alkaline, metaluminous to peraluminous and ferroan in composition. In the chondrite normalized REE diagram, samples exhibit enrichment of light rare earth elements (LREE) with a pattern ( $La/Yb_n=16.33-29.80$ ) and negative-Eu [ $(Eu/Eu^*)_n=0.39-0.66$ ] anomaly. The rocks are relative to the primary mantle, enriched in some large ion lithophile (LIL; Rb, K and Th) and rare earth elements (REE), while depleted in field strength elements (such as HFSE; Nb, Zr, and Ti). The Karahıdır pluton and subvolcanic rocks show typical post-collisional aluminum A-type granite features bearing subduction component. Plutonic and subvolcanic rocks derived from the lithospheric and asthenospheric mantle, which contains an important continental crust component.*

**Keywords:** A-type granite, geochemistry, mineral chemistry, Nevşehir, Central Anatolia.

## GİRİŞ

Granitoid petrolojisinde anorojenik (anorogenic), susuz (anhydrous) veya alkalin (alkaline) granitler A-tipi granit olarak sınıflandırılmıştır (Loiselle ve Wones, 1979). A-tipi granitler, I- ve S-tipi granitlerden farklı mineralojik ve jeokimyasal özellikler taşır. Mineralojik olarak pertitik dokulu K-feldispat, demir ve sodyumca zengin mineral toplulukları ile ayırt edilir (Collins vd., 1982; Eby, 1992; Bonin vd., 1998). Jeokimyasal olarak ise artan  $SiO_2$ ,  $Na_2O+K_2O$ , F, BİYE ve YÇAE içerikleri, yüksek Fe/Mg ve Ga/Al oranları, düşük Mg# değeri, düşük CaO ve mafik silikatlarla (Co, Ni, Sc, Cr) ve feldispatla (Ba, Sr, Eu) uyumlu düşük iz element içerikleri ile tanımlanır (Collins vd., 1982; Whalen vd, 1987; Eby, 1992; Bonin vd., 1998; Bonin, 2007; Frost ve Frost, 2011). A-tipi granitler, okyanus adası (hot spot), çarpışma sonrası kıta kenarı genişleme zonları ve kıta içerisindeki riftleşme zonları gibi çeşitli jeodinamik ortamlarda gelişir (Eby, 1992; Bonin, 2007; King vd., 1997; Frost ve Frost, 2011).

Orta Anadolu Kristalen Kompleksi (OAKK) içerisinde Orta Anadolu Granitoidlerinin (OAG) Anatolid–Torid Bloğunun çarpışmasını takiben Geç Kretase–Alt Paleosen zaman aralığında geliştiği bilinmektedir (Şekil 1). Orta Anadolu Metamorfik (OAM) ve Orta Anadolu Ofiyolitik

kayaçları (OAO) keserek yerleşen OAG’leri kalk-alkalin (I/H-tipi) ve alkalin (A-tipi) bileşim sergiler (Göncüoğlu vd., 1991; Aydın vd., 1998; Köksal vd., 2001; İlbeyli vd., 2004; Köksal vd., 2004; Kadioğlu vd., 2006; Köksal ve Göncüoğlu, 2008; Boztuğ ve Harlavan, 2008; Orhan ve Demirbilek, 2018). A-tipi granitler mineralojik ve jeokimyasal özelliklerine göre silikaca doymun kuvars monzonit–kuvars siyenit (geç orojenik) ve silikaca fakir alkalin siyenit ve nefelinli-nozeyanlı kayaçlar (levha içi) olarak iki alt grupta tanımlanmıştır (Aydın vd., 1998; Boztuğ, 1998; Kadioğlu vd., 2006). Silikaca doymun A-tipi granitler; K-feldispat, plajiyoklaz ( $An_{0-21}$ ), kuvars, biyotit, hanstingsit mineral topluluğu, yüksek  $SiO_2$ ,  $Na_2O+K_2O$ , Rb, Th, NTE ve azalan CaO, MgO, Ba, Sr ve Ti içeriğine sahiptir (Aydın vd., 1998; Boztuğ, 1998; Köksal vd., 2004; İlbeyli vd., 2004; Kadioğlu vd., 2006). I-tipi granitler ile zamansal ve mekânsal ilişkili olan bu grup, manto katkısının arttığı kıta kabuğu ve dalma-batma ile ilişkili bileşenler içeren bir kaynaktan türemiştir. Silikaca fakir alkalin kayaçlar ise K-feldispat, Na’ca zengin plajiyoklaz, nefelin, sodalit, ribekit/arfvedsonit, egirin, melanit mineral içeriğine sahiptir (Aydın vd., 1998; Boztuğ, 1998; Köksal vd., 2004; İlbeyli vd., 2004; Kadioğlu vd., 2006; Deniz ve Kadioğlu, 2016; Orhan ve Demirbilek, 2018). Kıta içi magmatizmanın son evresini temsil

eden bu grup suca fakir manto malzemesinden türemiştir.

Nevşehir'in kuzeyinde, batıda Hırkadağ Masifi ve doğuda İdişdağı Masifi içerisinde plütonik/subvolkanik kayaçlar (Karahıdır ve İdişdağı plütunu ve subvolkanitleri) stoklar şeklinde yüzeylenmektedir (Şekil 1). Bu bölgede, İdişdağı plütonik/subvolkanik kayaçların petrojenezi üzerine yapılmış çalışmalar literatürde yaygın olmasına karşın (Köksal, 1996; Aydın vd., 1998; Köksal vd., 2001; Kadioğlu vd., 2006; Orhan ve Demirbilek, 2018) çalışma konusunu oluşturan Karahıdır plütunu/subvolkanitinde yürütülmüş araştırmalar sınırlı sayıdadır (Divilioğlu, 2022). Bölgedeki plütonik/subvolkanik kayaçların kristalizasyon koşullarını belirlemeye yönelik mineral kimyası çalışmaları ise yapılmamıştır. İdişdağı plütunu ve subvolkanitine ait araştırmalar bu kayaçların silikaca doygun kuvars monzonit–kuvars siyenit / trakit–andezit bileşiminde ve aynı magma kaynağından türediğini göstermiştir. Karahıdır plütonik/subvolkanik kayaçları, Hırkadağ Masifi ile İdişdağı Masifi arasındaki Ayhan Havzası'nda D-B doğrultusunda dar bir alanda yüzeyler (Şekil 1). Bölgede önceki yıllarda jeolojik (Atabey vd., 1988; Demircioğlu, 2014; Advokaat vd., 2014; Lefebvre vd., 2015; Koç, 2021; Orhan vd., 2022), ekonomik jeoloji (Uçakçıoğlu, 1988; Alçıçek, 2016), plütonik/subvolkanik kayaçların petrojenezi (Divilioğlu, 2022) ve yaşlandırmasına (Advokaat vd., 2014) yönelik çeşitli çalışmalar yürütülmüştür. Bölgede yapılmış çalışmalar, İdişdağı plütonik/subvolkanik kayaçlarına benzer şekilde, kayaçların silikaca doygun bir bileşime sahip olduğunu göstermiştir (Divilioğlu, 2022). Karahıdır subvolkaniti, yaygerisi genişlemeli Ayhan Havzası'na kaynak alan oluşturmuştur (Demircioğlu, 2014; Advokaat vd., 2014). Volkanik kayacın Ar-Ar yaşı ise 72,1 My olarak belirlenmiş ve Ayhan Havzası'nın genişlemeye başladığı dönem olarak kabul edilmiştir (Advokaat vd., 2014). Bu çalışmanın amacını ise Karahıdır plütonik ve subvolkanik kayaçların petrografik, mineral kimyası ve

jeokimyasal özelliklerini belirlemek oluşturur. Bu özellikler ile Karahıdır plütunu ve subvolkanik kayaçların petrojenetik gelişimi, magma kaynağı ve kristalizasyon koşulları (P, T,  $fO_2$ ) ortaya konulmuş ve literatürdeki eksiklikler giderilmiştir.

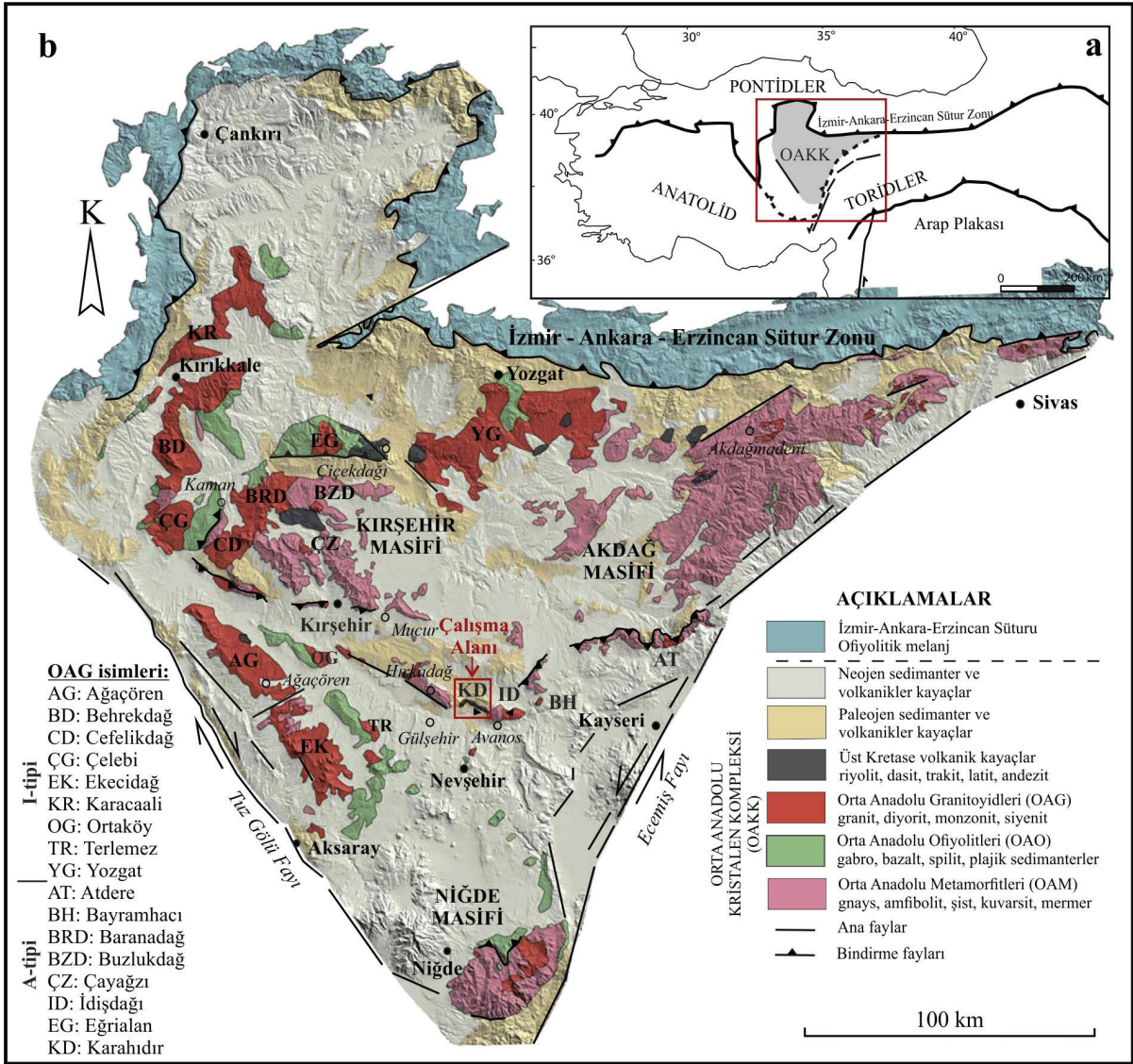
## BÖLGESEL JEOLJİ

Çalışma alanı, kuzeyde İzmir–Ankara–Erzincan Sütur Zonu (İAESZ), güneyde Anatolid–Torid Platformu, batıda Tuz Gölü Fayı ve doğuda Ecemiş Fayı ile sınırlanan OAKK içerisinde yer alır (Şekil 1). OAKK içerisinde dört farklı birim topluluğu tanımlanmıştır (Göncüoğlu vd., 1991). Bu birimler alttan üste doğru şu şekildedir: (1) OAM, (2) OAO, (3) OAG ve (4) Bu birimleri örten Senozoyik yaşlı sedimanter ve volkanik kayaçlar.

Metamorfik kayaçlar, Orta Anadolu'nun kuzey batısında Kırşehir Masifi (Seymen, 1981), kuzey doğusunda Akdağ Masifi (Vache, 1963) ve güneyinde Niğde Masifi (Göncüoğlu, 1986) olarak adlandırılmıştır (Şekil 1). Metamorfik kayaçlar litolojik benzerliğinden dolayı OAM olarak tanımlanmıştır (Göncüoğlu vd., 1991). Kendi içerisinde düzenli bir istif sunan bölgesel metamorfik kayaçlar altta gnays, granat-silimanit şist, piroksen şist, amfibolit şist ve üst seviyelere doğru mika şist, kuvarsit, kalkışist ve mermerlerden oluşur (Göncüoğlu, 1986; Seymen, 1981; Whitney vd., 2001; Lefebvre vd., 2015). OAM'leri benzer litoloji sunsa da farklı P-T koşullarını karakterize eder. Kırşehir Masifi'nin kuzeyini temsil eden Kaman Grubu'nda bölgesel metamorfizma kuzeybatıdan güneye doğru ilerleyen (yüksek amfibolit-granülit fasiyesi) ve gerileyen fasiyes (yeşil şist fasiyesi) olarak iki aşamada gelişmiştir (Seymen, 1981; Whitney vd., 2001). Metamorfizmanın P-T koşulları 7 ila 4 kbar ve 450 ila 750 °C arasında değişir. Kırşehir Masifi'nin güneyini temsil eden Hırkadağ Bloğu'nda Kaman Grubu'na benzer şekilde iki aşamalı metamorfik fasiyes tanımlanmıştır (Lefebvre vd., 2015). P-T koşulları 8 ila 4 kbar

ve 700 ila 800 °C arasında değişir. Akdağ ve Niğde Masifleri'nde P-T koşulları ise sırasıyla 6 – 7 kbar ve 660 – 675 °C ve 5 – 6 kbar ve >700 °C olarak belirlenmiştir (Whitney vd., 2001). Niğde Masifi'nde yüksek amfibolit fasiyesine ait monazitte U/Pb ile 84,1 My metamorfizma yaşı belirlenmiştir (Whitney ve Hamilton, 2004). Bu

yaş, bölgesel metamorfizmanın en yüksek yaş verisidir. Hırkadağ Bloğu'nda yeşil şist fasiyesine ait biyotit ve feldispatta metamorfizmanın Ar-Ar yaşı 68,8 My ve 67,0 My'dır (Lefebvre vd., 2015). Bu yaş verisi ise D-B yönlü genişleme tektoniği ile ilişkilendirilmiş ve metamorfiklerin yüzeylenme yaşı olarak yorumlanmıştır.



**Şekil 1.a)** Türkiye'nin tektonik birlikleri haritası (Okay ve Tüysüz, 1999'dan sadeleştirilerek), **b)** Orta Anadolu Kristalen Kompleksinin (OAKK) sadeleştirilmiş jeoloji haritası (Lefebvre vd., 2015'ten değiştirilerek).

**Figure 1.a)** Tectonic map of Turkey (simplified from Okay and Tüysüz, 1999), **b)** Simplified geological map of the Central Anatolian Crystalline Complex (CACC) (modified from Lefebvre et al., 2015).



Neo-Tetis Okyanusu'nun kuzey kolunu temsil eden OAO'lar metamorfikler üzerine tektonik olarak yerleşmiştir. İAESZ'nun güneyinde yayılım sunan (Şekil 1) OAO'ların jeokimyasal verileri ofiyolitlerin okyanus içi bir dalma-batmaya bağlı (supra-subduction zone, SSZ) yay önü basende yayılarak geliştiğini gösterir (Yalınız vd., 1996; Yalınız ve Göncüoğlu, 1998). SSZ tipi ofiyolit sekansı metamorfik tektonikler, kümülat ve izotropik gabro, plajiyogranit (diyorit), doleritik dayk, yastık lav ve derin deniz sedimanlarından oluşur (Yalınız ve Göncüoğlu, 1998). Plajiyogranitlere ait zirkonda U/Pb yaşı 90,5 My olarak belirlenmiş ve plajiyogranitlerin kristalizasyon yaşı olarak yorumlanmıştır (Van Hinsbergen vd., 2016).

OAG'ler, Orta Anadolu'nun batısında K-G, iç kısımlarında ise genellikle D-B doğrultusunda yönelim sunar (Şekil 1). OAG'ler üzerinde yapılmış çalışmalar, magmatik intrüzyonların farklı doku, mineralojik ve jeokimyasal özellikler sergilediğini gösterir (Akıman vd., 1993; Aydın vd., 1998; İlbeyli vd., 2004; Kadioğlu vd., 2006; Köksal ve Göncüoğlu, 2008; Orhan ve Demirbilek, 2018). Bu plütonların soğuma yaşları ile birlikte jeokimyasal özellikleri ise; (1) kalk-alkalen ve peralüminalı (S-tipi) lökogradit kayaçlar (K-Ar yaşı: 74 – 67 My), (2) kalk-alkalen ve metalüminalı (I-/H-tipi) bileşimler gösteren granit ve monzonitik kayaçlar (K-Ar yaşı: 80 – 66 My) ve (3) silikaca doymun monzonitik-siyenitik ve silis bakımından tüketilmiş nefelinli-nozeyanlı A-tipi plütonlardır (K-Ar yaşı: 78 – 65 My) (İlbeyli vd., 2004; Boztuğ ve Harlavan, 2008). Araştırmacılara göre, yitim zonundan türemiş OAG'lerin 80 ila 65 My arasındaki K-Ar yaşları iyi bir senkronizasyonu yansıtır. OAG'lerin U/Pb yaş verileri (95 – 74 My), magma yerleşmesinin, SSZ tipi ofiyolitlerin OAM'ler üzerine bindirmesinden sonra bölgesel genişlemenin başlaması ile geliştiğini gösterir (Köksal vd., 2004; Boztuğ vd., 2007). Farklı kökeni yansıtan OAG'lerinin oluşumu ise, sıcak astenosferin neden olduğu litosferik delaminasyon/levha kırılma mekanizması ve

kıta kabuğunun ergimesi modeliyle açıklanmıştır (İlbeyli vd., 2004; Köksal vd., 2004; Kadioğlu vd., 2006; Boztuğ vd., 2007; Boztuğ ve Harlavan, 2008; Köksal ve Göncüoğlu, 2008).

OAKK, Paleojen ve Neojen yaşlı volkanik ve sedimanter birimler tarafından örtülmüştür (Şekil 1). Bu birimler sıg deniz ve karasal ortamı karakterize eder (Demircioğlu, 2014).

## MATERYAL ve YÖNTEM

Karahıdır plütonu ve subvolkanik kayaçlardan toplam 80 adet örneğin ince kesitleri ve 5 adet örneğin tüm kayaç jeokimya analizleri MTA Genel Müdürlüğü ve 3 adet örneğin elektron mikroprob analizleri Ankara Üniversitesi Yerbilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi (YEBİM) laboratuvarlarında yapılmıştır.

Çalışma alanındaki örnekler mineralojik-petrografik analizleri yapıldıktan sonra jeokimya analizleri gerçekleştirilmiştir. Bölgede yoğun alterasyonların gelişmesinden dolayı kısıtlı sayıda analiz yapılabilmektedir. Tüm kayaç jeokimya analizler için örnekler, selüloz ile 15 dakika boyunca homojen hale getirilinceye kadar öğütülmüş ve pres işlemi ile disk haline getirilmiştir. Ana oksit element analizi Thermo ARL PERFORM'X Sequential X-Ray Fluorescence Spectrometer XRF cihazında, iz element (As, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Zn) analizi Agilent 725 ICP-OES cihazında ve lantanit grubu ile bazı iz elementlerin (Th, Rb, Ba, Nb, Ta, Sr, Zr, Cs) analizi Analitik Jena Plasma Quant MS ICP-MS cihazında yapılmıştır. Analizler, Türk Akreditasyon Kurumu (TÜRKAK) tarafından TS EN ISO/IEC 17025 Standardına göre akredite edilmiştir. Ana oksit elementler için dedeksiyon limitleri %0,1 – 100 aralığındadır. İz elementler için numunelerin matrisine göre alt ve üst dedeksiyon limitleri değişkenlik göstermektedir.

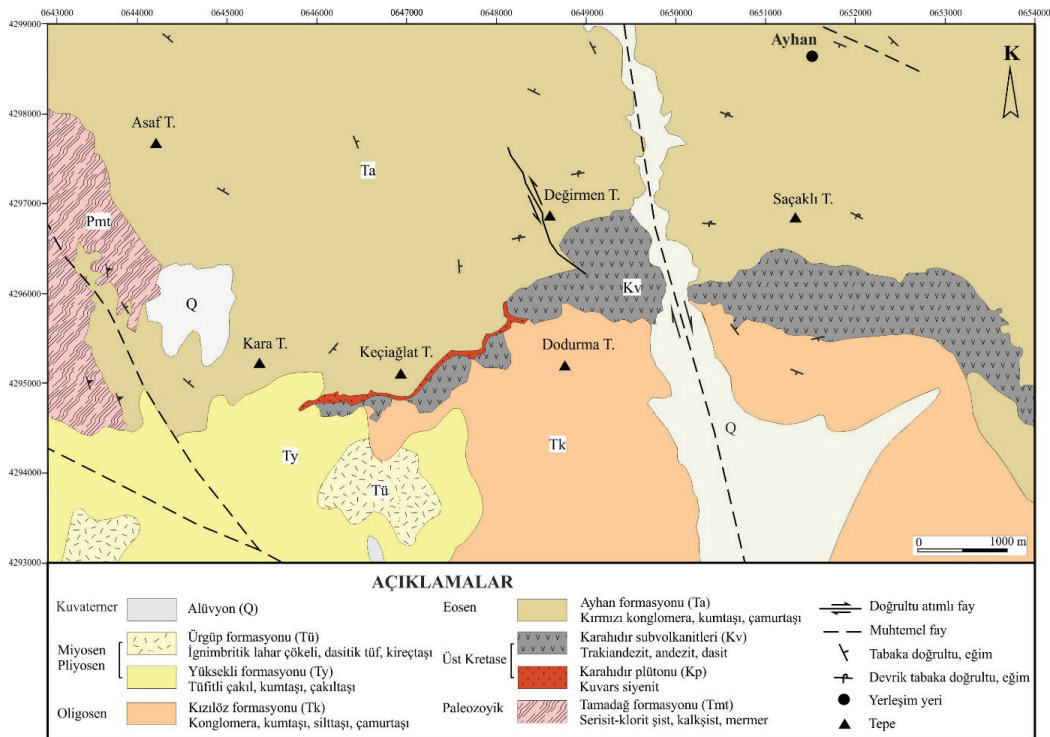
Mineral kimyası analizi yapılacak örneklerden üstü açık parlak kesitler hazırlanmış ve üzeri karbonla kaplanmıştır. EPM analizleri,

5 WDS içeren JEOL marka JXA-8230 model cihazda gerçekleştirilmiştir. Ölçümler, 20 kV ivmelendirici geriliminde, 10 nA akımında ve 2µm çap genişliğinde gerçekleştirilmiştir. Na, Mg, Al, Si, Fe, Mn, K, Ca ve Ti için doğruluk payı %0,04'ün altındadır. Kalibrasyon ve ölçümler için doğal oksit ve mineral referans materyalleri kullanılmıştır. Matriks etkileri JEOL tarafından sağlanan ZAF yazılımı kullanılarak düzeltilmiştir. EPM analizi yapılan minerallerin stokiyometrik hesaplamaları biyotit için 22 oksijen, amfibol için 26 oksijen, plajiyoklaz için 8 oksijene göre yapılmıştır. Kayaçların kristalizasyon koşullarını (P-T- $fO_2$ ) tahmin etmek için hornblende Ridolfi (2021), biyotitte ise sıcaklık için Luhr vd. (1984) ve basınç için Uchida vd. (2007)'nin önerdiği denklemler kullanılmıştır. Biyotitlerin oksijen fugasitesi ( $\log fO_2$ ), biyotit bileşimlerinden elde edilen P ve T değerleri kullanılarak Wones (1989)'a göre hesaplanmıştır.

## BULGULAR

### Çalışma Alanının Jeolojisi ve Petrografisi

Çalışma alanında taban kayacı olarak OAKK'ye ait OAM ve OAG yüzlek verir (Şekil 2). Bu birimler Senozoyik yaşlı sedimanter ve volkanik kayaçlar tarafından örtülmüştür. En alttan en üste doğru Paleozoyik Tamadağ formasyonu, Geç Kretase Karahadır plütonik ve subvolkanik kayaçları, Eosen Ayhan formasyonu, Oligosen Kızılöz formasyonu, Miyosen-Pliyosen Yüksekli ve Ürgüp formasyonları mostra verir. Tamadağ formasyonu, Asaf Tepe'nin güneybatısında mostra verir (Şekil 2) ve kalkıştı ve mermer araldanmasından oluşur. Senozoyik yaşlı sedimanter ve volkanik birimler sığ denizel ve karasal ortamı karakterize eder (Atabey vd., 1998; Demircioğlu, 2014). Çalışma konusunu oluşturan Karahadır plütunu ve subvolkanik kayacın jeolojik ve mineralojik-petrografik özellikleri ise aşağıda daha detaylı verilmiştir.



Şekil 2. Çalışma alanının jeoloji haritası (Atabey, 1989 ve Advokaat vd., 2014'ten değiştirilerek).

Figure 2. Geological map of study area (modified from Atabey, 1989 and Advokaat et al., 2014).

Karahıdır plütünü ve/veya subvolkaniti Keçiğlat Tepe'nin güneyinden Saçaklı Tepe'nin güney batısına doğru D-B doğrultusunda yüzeyler (Şekil 2). Plütonik kayaç, Keçiğlat Tepe'nin güneyinde dar bir alanda gözlenir. Bölgedeki kayaçlar oldukça altere olmuş ve plütonik kayaç subvolkanik kayaç tarafından kesilmiştir (Şekil 3). Karahıdır plütünü pembe renkte orta-kaba taneli faneritik dokuda gözlenir. Plütonik kayaç yer yer iri feldispat kristalleri ile porfirik doku özelliği kazanmıştır. Karahıdır subvolkaniti ise gri renk tonlarında ve iri feldispat mineralleri ile porfirofanitik dokuda gözlenir.

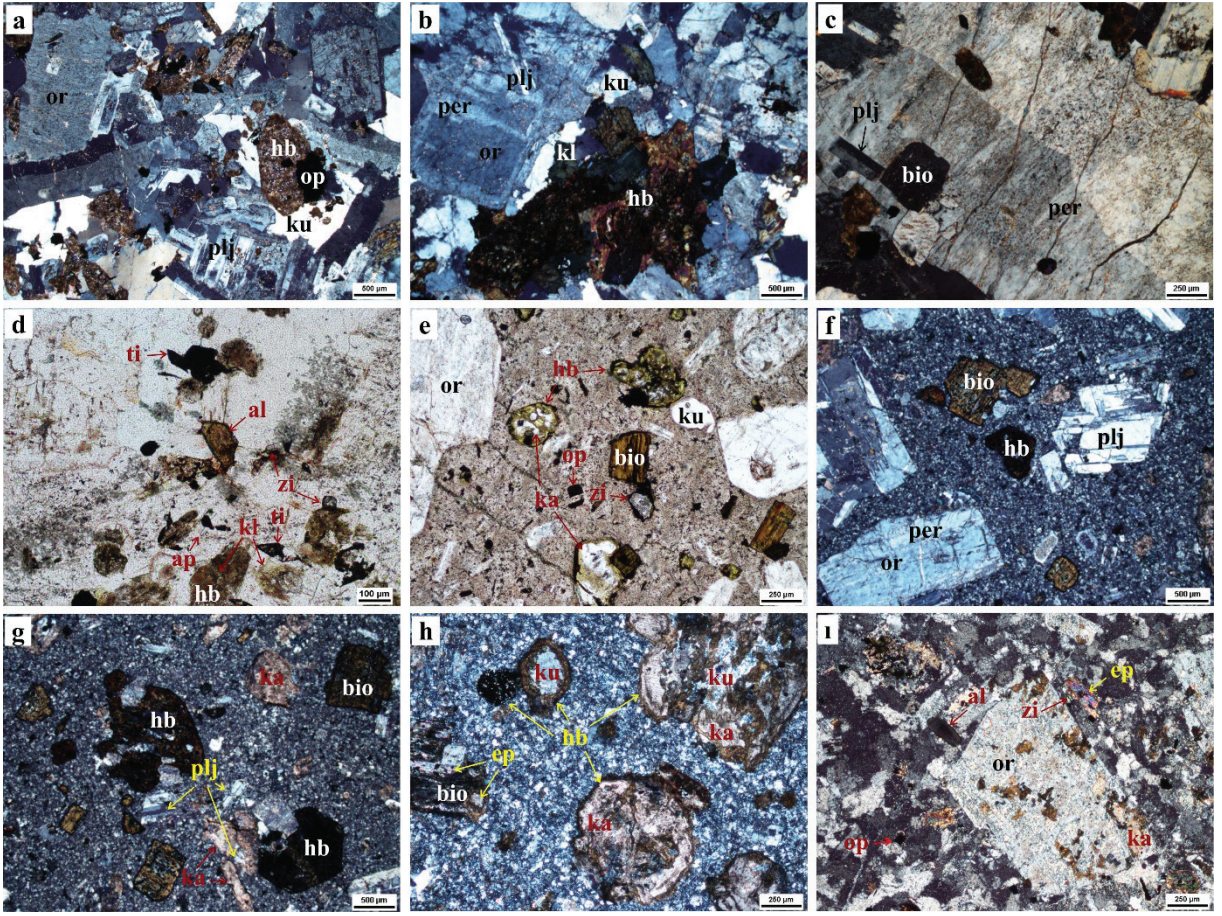
Karahıdır plütünü mineralojik ve petrografik bulgulara göre orta-kaba taneli hipidiyomorfik dokudadır (Şekil 4a–d). Plütonik kayaç ana bileşen olarak ortoklaz, plajiyoklaz, kuvars, amfibol ve biyotit; aksesuar olarak apatit, titanit, zirkon, allanit ve opak (manyetit ve pirit) mineralleri içerir. Alterasyon ürünleri olarak kloritleşme, serisitleşme ve opasitleşme yaygın gelişmiştir. Kuvars mineralleri özşekilsiz ve gelişigüzel biçimlerde diğer minerallerin arasını doldurur şekilde gözlenir (Şekil 4a ve b). Plajiyoklazlar

yarı özşekilli-özşekilli kristaller halindedir. Polisentetik ve zonlu ikizlenmelerin gözleendiği plajiyoklazlarda serisitleşme yaygın gelişmiştir. Yarı özşekilli-öz şekilli kristaller halindeki ortoklazlar içerisinde ipliksi veya yamamsı şekilde gelişmiş pertitik dokular yaygındır (Şekil 4a–c). Hornblentler yarı özşekilli ve altıgen kristaller halinde ve koyu-kızıl kahve renk tonlarında izlenir (Şekil 4a, b ve d). Biyotit kahverengi ve levhamsı şekli ile tanınır (Şekil 4b–d). Biyotit bolluğu hornblende göre azdır. Hornblent ve biyotitler dilimimleri ve kenarları boyunca kloritleşmiş (Şekil 4b, d) ve yer yer opasitleşmiştir. Kayaçlar aksesuar mineral bolluğu bakımından zengindir. Apatit prizmatik şekli, optik engebesinin yüksekliği ve renksiz oluşu ile diğer minerallerden kolaylıkla ayırt edilir (Şekil 4d). Titanit, yüksek optik engebesi ve idiyomorfik şekli ile tanınır (Şekil 4d). Kenarları boyunca opasitleşmiştir. Zirkon, amfibollerin bitişğinde ve yuvarlaklaşmış taneler halinde izlenir (Şekil 4d). Yüksek optik engebesi ve girişim renkleri ile ayırt edilir. Allanit ise yüksek optik engebesi, kızıl-kahve rengi, zonlu yapısı ve izotropik karakteri ile tanınır (Şekil 4d).



Şekil 3. Keçiğlat Tepe civarında Karahıdır plütonik ve subvolkanik kayacın saha görüntüsü.

Figure 3. Field view of the Karahıdır plutonic and volcanic rocks around Keçiğlat Tepe.



**Şekil 4.** a–d) Karahıdır plütönünde hipidiyomorfik eş taneli ve perthitik dokunun, e–i) Karahıdır subvolkanitinde porfirik ve perthitik dokunun polarize ışık altında mikrofotografı (al; allanit, ap; apatit, bio; biyotit, ep; epidot, hb; hornblent, ka; kalsit, kl; klorit, ku; kuvars, op; opak, per; perthit, plj; plajiyoklaz, ti; titanit, zi; zirkon) (d–e: +N; a–c, f–i: //N).

**Figure 4.** Microphotographs under polarized light of a–d) the hypidiomorphic equigranular and perthitic texture in the Karahıdır pluton, e–i) porphyritic and perthitic texture in the Karahıdır subvolcanite (al; allanite, ap; apatite, bio; biotite, ep; epidote, hb; hornblende, ka; calcite, kl; chlorite, ku; quartz, op; opaque, per; perthite, plj; plagioclase, ti; titanite, zi; zircon) (d–e: +N; a–c, f–i: //N).

Karahıdır subvolkaniti porfirik dokudadır (Şekil 4e–i). Subvolkanik kayacın hamuru kuvars ve feldispat mikrolitlerinden oluşur. Plütönik kayacı ile benzer mineral içeriğine sahip olmasına karşın mineral bollukları ve alterasyon ürünleri bakımından bazı farklılıklar sunar. Subvolkanik kayacın plütönik kayaca göre biyotit bolluğu hornblentten fazladır. Kayaçlar yoğun alterasyona uğramıştır. Yaygın gelişen alterasyon ürünleri kloritleşme, sosuritleşme, karbonatlaşma,

epidotlaşma, killeşme ve opasitleşmedir. Karahıdır subvolkanitinde kuvars kemirilmiş fenokristaller halinde (Şekil 4e), hamur içerisinde feldispatlarla birlikte (Şekil 4e–i) ve hornblentler içerisinde dolgu şeklinde gözlenir (Şekil 4 h). Plajiyoklazlar yarı özşekilli fenokristaller halindedir. Polisentetik ve zonlu ikizlenmelerin gözleendiği plajiyoklazlarda sosuritleşme ve karbonatlaşma yaygın gelişmiştir (Şekil 4f–g). Ortoklazlar yarı özşekilli-öz şekilli, ince-iri fenokristaller halindedir (Şekil 4e–i).

Ortoklazlar içerisinde ipliksi veya yamamsı şekilli pertitik dokular gelişmiştir (Şekil 4f). Killeşme, feldispatlar üzerine gelişen yaygın alterasyon ürünüdür. Bazı örneklerde, subvolkanik kayacın ince kalsit damarları tarafından kesildiği ve ortoklazların karbonatlaştığı gözlenir (Şekil 4ı). Hornblentler yarı özşekilli ve altıgen biçimli olarak ve sarımsı yeşil ve koyu kahve renk tonlarında izlenir (Şekil 4e). Hornblentler çoğunlukla opasitleşmiş ve içleri kuvars ve kalsit mineralleri ile doldurulmuştur (Şekil 4e-h). Biotit kıvılcık ve koyu kahverengi ve kısa levhamsı şekli ile tanınmaktadır (Şekil 4e-h). Biotitler dilinimleri

ve kenarları boyunca kloritleşmiş, opasitleşmiş (Şekil 4e-h) ve bazı örneklerde tamamen epidota dönüşmüştür (Şekil 4ı). Subvolkanik kayacın opak mineral bolluğu kısmen yüksektir ve çoğunlukla piritten oluşur. Pirit dörtgen ve özşekilli kristalleri ile karakteristiktir. Subvolkanik kayacın, plütonik kayaca benzer şekilde apatit, titanit, zirkon ve allanit gibi aksesuar mineralleri içerir. Zirkonlar biyotit bitişğinde izlenir (Şekil 4e ve ı). Allanit yuvarlaklaşmış şekli, koyu kahverengi, zonlu yapısı ve izotrop özellikleri ile karakteristiktir (Şekil 4ı).

**Çizelge 1.** Karahıdır plütunu ve subvolkanik kayaçlarına ait plajiyoklaz minerallerinin temsili kimyasal analiz sonuçları.

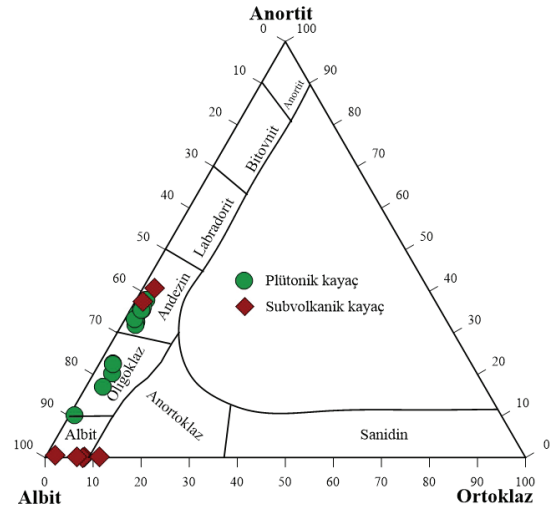
**Table 1.** Representative chemical analysis results of plagioclase minerals for the Karahıdır pluton and subvolcanic rocks.

	Karahıdır plütunu							Karahıdır subvolkaniti						
	KR 3-1-1-1	KR 3-1-1-4	KR 3-1-1-6	KR 3-2-1-3	KR 3-2-1-4	KR 3-4-1-1	KR 3-4-1-2	KV 1-2-1-1	KV 1-2-1-2	KV 1-2-2-1	KR 4-2-1-1	KR 4-2-1-2	KR 4-2-1-3	KR 4-2-1-4
SiO <sub>2</sub>	59,40	58,10	60,94	57,34	63,97	57,20	57,76	63,74	57,04	66,51	58,23	59,99	58,89	57,97
TiO <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,96	28,30	24,97	27,70	23,25	28,44	28,03	22,42	27,43	21,20	26,44	25,05	26,29	26,84
FeO	0,28	0,25	0,22	0,28	0,05	0,24	0,25	0,20	0,26	0,08	0,31	0,24	0,32	0,26
MnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,01	0,06	0,02	0,01	0,04	0,01
CaO	4,70	7,17	4,10	6,28	2,24	6,94	6,36	1,40	8,29	0,14	8,51	8,49	6,41	8,26
Na <sub>2</sub> O	8,51	6,27	8,47	7,09	10,82	6,50	6,83	9,73	6,38	12,81	5,87	5,47	6,52	5,87
K <sub>2</sub> O	0,47	0,34	0,63	0,46	0,18	0,34	0,32	0,45	0,42	0,35	0,80	0,70	1,26	0,64
<b>Toplam</b>	<b>99,32</b>	<b>100,43</b>	<b>99,33</b>	<b>99,15</b>	<b>100,49</b>	<b>99,66</b>	<b>99,54</b>	<b>98,07</b>	<b>99,83</b>	<b>101,15</b>	<b>100,17</b>	<b>99,96</b>	<b>99,73</b>	<b>99,86</b>
Si	2,64	2,59	2,72	2,58	2,78	2,57	2,59	2,56	2,56	2,84	2,85	2,96	2,82	2,84
Al	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,44	1,45	1,07	0,00	0,00	0,00	0,00
Ti	1,36	1,49	1,31	1,47	1,19	1,50	1,48	0,00	0,00	0,00	1,53	1,46	1,48	1,55
Fe	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,22	0,34	0,20	0,30	0,10	0,33	0,31	0,38	0,40	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,73	0,54	0,73	0,62	0,91	0,57	0,59	0,62	0,56	1,06	0,00	0,52	0,61	0,56
K	0,03	0,02	0,04	0,03	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,56	0,04	0,08	0,04
<b>Toplam</b>	<b>5,00</b>	<b>5,00</b>	<b>5,00</b>	<b>5,00</b>	<b>5,00</b>	<b>5,00</b>	<b>5,00</b>	<b>5,04</b>	<b>5,00</b>	<b>5,00</b>	<b>5,00</b>	<b>5,00</b>	<b>5,00</b>	<b>5,00</b>
Or	2,73	2,15	3,69	2,78	0,95	2,14	1,97	1,72	2,46	1,77	8,18	7,77	11,23	6,64
Ab	74,54	59,99	75,98	65,26	88,89	61,55	64,73	60,81	56,79	97,65	91,63	92,18	88,50	93,26
An	22,74	37,87	20,33	31,96	10,16	36,31	33,30	37,47	40,74	0,58	0,19	0,05	0,26	0,10

## Mineral Kimyası

Karahıdır plütönünde plajiyoklaz ve hornblent minerallerinde; subvolkanik kayaların ise plajiyoklaz ve biyotit minerallerinde analiz gerçekleştirilmiştir.

Plajiyoklazların analiz sonuçları ve hesaplanmış uç bileşimleri Çizelge 1’de sunulmuştur. Plajiyoklazlar, plütönik kayalarda andezin–albit ( $Ab_{60-89}An_{10-38}Or_{1-4}$ ) subvolkanik kayada ise andezin–albit ve anortoklaz ( $Ab_{57-98}An_{0,1-41}Or_{2-11}$ ) bileşimine sahiptir (Şekil 5). Plütönik kayaca ait zonlu plajiyoklazların kenarları albit bileşimi sergiler. Subvolkanik kayada ise bazı ortoklazlar, Na’ca zengin bileşim sergileyen feldispatlar içerir (albit ve anortoklaz) ve pertitleşme yaygın gelişmiştir.



Şekil 5. Karahıdır plütönik ve subvolkanik kayalara ait plajiyoklaz bileşimlerinin Ab-An-Or üçlü diyagramda gösterimi (Deer vd., 1992).

Figure 5. Representation of plagioclase compositions of the Karahıdır plutonic and subvolcanic rocks on Ab-An-Or ternary diagram (Deer et al., 1992).

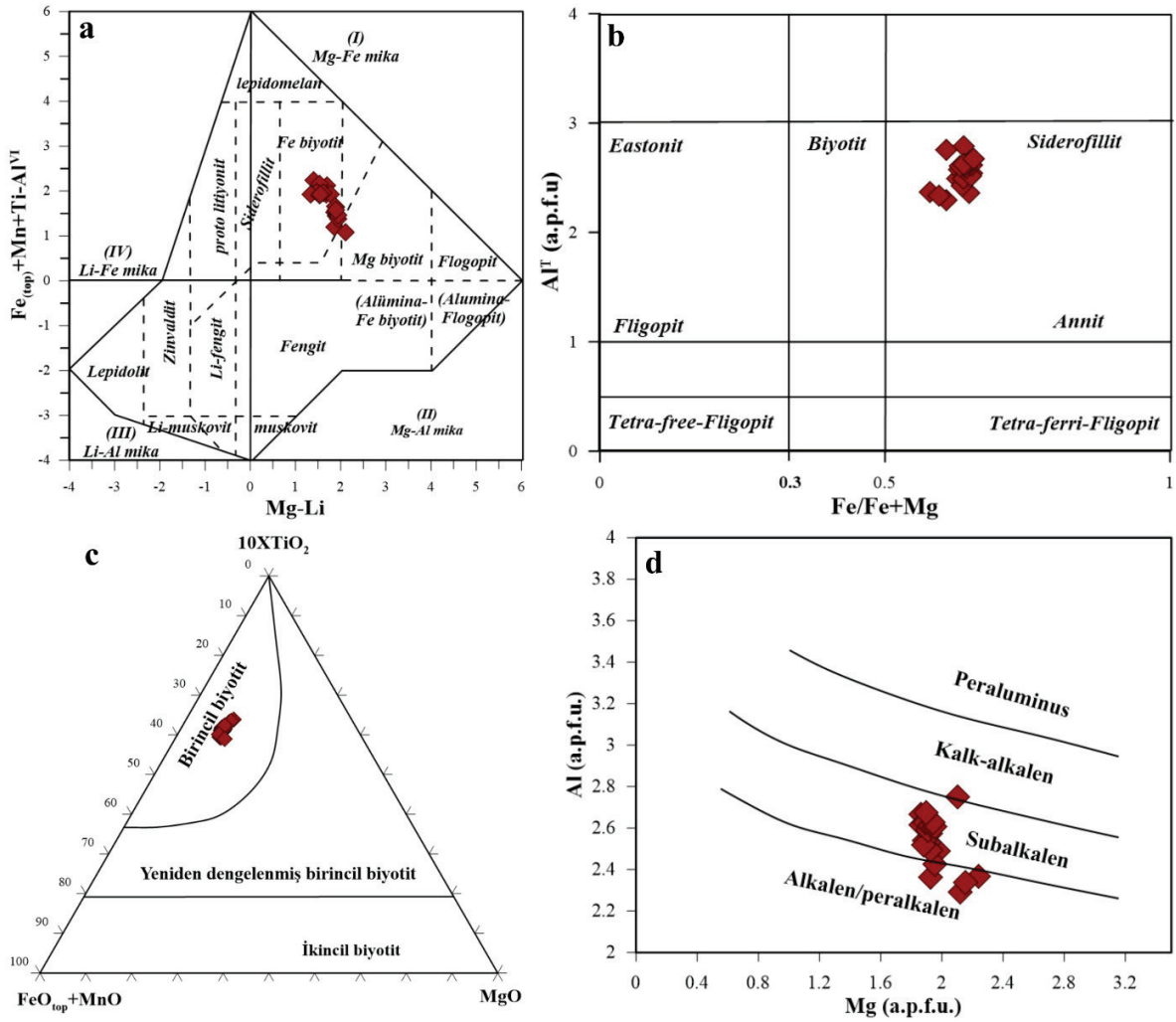
Çizelge 2. Karahıdır subvolkanik kayacına ait biyotit minerallerinin temsili kimyasal analiz sonuçları.

Table 2. Representative chemical analysis results of biotite minerals for the Karahıdır subvolcanic rock.

	KV	KV	KV	KV	KV	KV	KV	KV	KV	KR	KR	KR	KR
	1-1-2	1-1-3	1-4-1	1-4-2	1-2-1	1-2-2	1-2-3	1-3-1	1-3-2	4-1-2	4-2-2	4-3-2	4-3-3
SiO <sub>2</sub>	34,87	34,39	35,58	35,15	33,95	34,71	34,79	34,84	33,78	33,44	33,58	32,28	35,23
TiO <sub>2</sub>	5,95	5,86	5,60	5,36	5,44	5,44	5,23	5,46	5,55	5,51	5,37	5,33	5,14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,07	12,70	14,03	14,33	13,72	14,08	12,93	13,36	13,50	13,78	14,37	14,32	15,71
FeO	23,99	24,31	26,35	25,86	27,44	26,95	27,30	26,45	25,86	27,06	26,60	27,31	26,22
MnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	9,78	9,26	8,82	8,49	8,35	8,42	8,34	8,52	8,23	8,10	8,18	8,02	9,49
CaO	0,04	0,06	0,10	0,11	0,10	0,11	0,19	0,10	0,06	0,03	0,03	0,04	0,02
Na <sub>2</sub> O	0,50	0,51	0,58	0,44	0,47	0,51	0,51	0,51	0,45	0,40	0,45	0,46	0,38
K <sub>2</sub> O	9,63	9,44	9,30	9,22	9,55	9,41	8,98	9,33	9,57	9,48	9,66	8,80	8,75
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	0,03	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,02
<b>Toplam</b>	<b>97,83</b>	<b>96,55</b>	<b>100,35</b>	<b>98,96</b>	<b>99,03</b>	<b>99,64</b>	<b>98,25</b>	<b>98,56</b>	<b>96,99</b>	<b>97,83</b>	<b>98,24</b>	<b>96,58</b>	<b>100,96</b>
Si	5,36	5,37	5,36	5,36	5,25	5,29	5,39	5,36	5,30	5,23	5,21	5,12	5,24
Al <sup>iv</sup>	2,37	2,34	2,49	2,57	2,50	2,53	2,36	2,42	2,50	2,54	2,63	2,68	2,75
Al <sup>vi</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ti	0,69	0,69	0,63	0,61	0,63	0,62	0,61	0,63	0,65	0,65	0,63	0,64	0,57
Fe	3,08	3,18	3,32	3,29	3,55	3,44	3,54	3,41	3,39	3,54	3,45	3,62	3,26
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	2,24	2,16	1,98	1,93	1,92	1,92	1,93	1,96	1,92	1,89	1,89	1,89	2,10
Ca	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00
Na	0,15	0,15	0,17	0,13	0,14	0,15	0,15	0,15	0,14	0,12	0,14	0,14	0,11
K	1,89	1,88	1,78	1,79	1,88	1,83	1,77	1,83	1,91	1,89	1,91	1,78	1,66
OH	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
<b>Toplam</b>	<b>19,79</b>	<b>19,78</b>	<b>19,74</b>	<b>19,70</b>	<b>19,88</b>	<b>19,81</b>	<b>19,78</b>	<b>19,78</b>	<b>19,82</b>	<b>19,86</b>	<b>19,87</b>	<b>19,87</b>	<b>19,70</b>
Al <sup>I</sup>	2,37	2,34	2,49	2,57	2,50	2,53	2,36	2,42	2,50	2,54	2,63	2,68	2,75
Fe/(Fe+Mg)	0,58	0,60	0,63	0,63	0,65	0,64	0,65	0,64	0,64	0,65	0,65	0,66	0,61

Karahıdır subvolkanik kayacına ait biyotitlerin analiz sonuçları Çizelge 2'de verilmiştir. Biyotitlerin FeO ve MgO içeriği %23,99–27,44 ve %7,97–9,78 arasında değişir. Mg# değeri 0,35–0,42 arasındadır. Biyotitler,  $Fe_{top}+Mn+Ti-Al^{VI}$  karşı Mg–Li diyagramında Fe-biyotit (bir örnek hariç) alanına düşmekte (Şekil 6.a) ve Fe# [ $Fe/(Fe+Mg)$ ] değeri (0,58–0,66) arasında değişmektedir (Çizelge 2). Demirce zengin

bileşim sergileyen biyotitler  $Al^I$  (a.p.f.u) karşı Fe/Fe+Mg diyagramında annit-siderofillit arasındaki alana düşmekte ve baskın siderofillit bileşimini vermektedir (Şekil 6b).  $10xTiO_2-FeO_{tot}+MnO-MgO$  üçlü diyagrama göre birincil biyotit bileşimindedir (Şekil 6c). Al–Mg diyagramında ise sub-alkalen–alkalen/peralkalen arasında magma karakterini yansıtmaktadır (Şekil 6d).



**Şekil 6.** Karahıdır subvolkanik kayaçlara ait biyotitlerin **a)**  $Fe_{top}+Mn+Ti-Al^{VI}$  karşı Mg–Li (Tischendorf vd., 1997), **b)**  $Al^I$  (a.p.f.u) karşı Fe/Fe+Mg (Deer vd., 1992), **c)**  $10XTiO_2-FeO_{top}+MnO-MgO$  (Nachit vd., 1985), **d)** Al (a.p.f.u.)–Mg (a.p.f.u) (Nachit vd., 1985), diyagramlarında sınıflaması.

**Figure 6.** Classification biotites of Karahıdır subvolcanic rocks **a)**  $Fe_{top}+Mn+Ti-Al^{VI}$  versus Mg–Li (Tischendorf et al., 1997), **b)**  $Al^I$  (a.p.f.u) versus Fe/Fe+Mg (Deer et al., 1992), **c)**  $10XTiO_2-FeO_{tot}+MnO-MgO$  (Nachit et al., 1985, and **d)**  $MgO-FeO_{tot}-Al_2O_3$  (Abdel-Rahman, 1994).

Karahıdır plütönuna ait amfibollerin analiz sonuçları Çizelge 3’te sunulmuştur. Amfiboller  $Ca^B \geq 1,5$ ’e göre “kalsik amfibol” bileşimindedir (Leake vd., 1997). Amfibollerin Mg#  $[Mg/(Mg+Fe^{+2})]$  değerleri ve Si içeriği çekirdeğinde 0,44 – 0,71 ve 6,22 – 6,47 a.p.f.u. arasında kenarlarında ise 0,46 – 0,76 ve 6,26 – 6,93 a.p.f.u. arasında değişmektedir. Amfibollerin Fe# değeri çekirdek ve kenarlarında 0,52 – 0,69 ve 0,52 – 0,65 arasında değişir. Kalsik amfibollerin  $[Al](Na+K)$  değeri çoğu örnekte  $\geq 0,5$  olmasına karşın az sayıda örnekte (dört adet)  $< 0,5$ ’tir.  $[Al](Na+K) \geq 0,5$  değerine sahip örneklerin Na içeriği çekirdekte 0,27 – 0,36 a.p.f.u. arasında kenarlarında ise 0,25 –

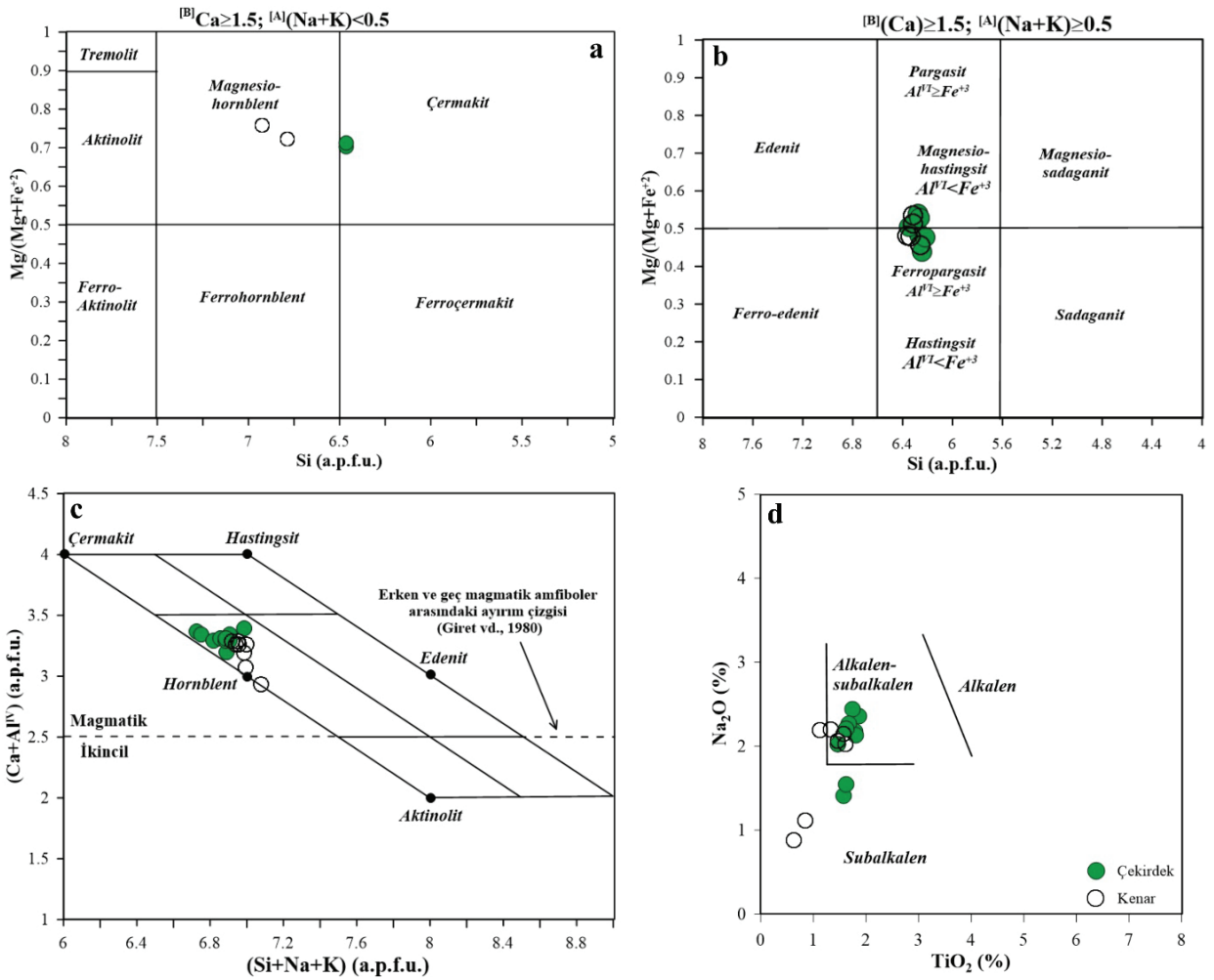
0,30 a.p.f.u. arasında değişmektedir.  $[Al](Na+K) < 0,5$  değerine göre, amfiboller çekirdeğinde çermakit kenarları magnesiornblent bileşimi sergiler (Leake vd., 1997) (Şekil 7a).  $[Al](Na+K) \geq 0,5$  değerine göre ise amfiboller çekirdek ve kenarlar kısımlarında magnesiostingsit ve ferropargasit bileşimindedir (Leake vd., 1997) (Şekil 7b). Giret vd. (1980) tarafından önerilen  $(Ca+Al^{IV}) = 2,5$  ayırım çizgisi göz önüne alındığında amfiboller magmatik hornblent bileşimini vermektedir (Şekil 7c).  $Na_2O$  karşın  $TiO_2$  diyagramında ise subalkalen ila alkalen-subalkalen arasında magma karakterini yansıtır (Molina vd., 2009) (Şekil 7d).

**Çizelge 3.** Karahıdır plütönik kayacına ait amfibol minerallerinin temsili kimyasal analiz sonuçları.

**Table 3.** Representative chemical analysis results of amphibole minerals for the Karahıdır plutonic rock.

	KR 3-1-1 (Ç)	KR 3-1-2 (Ç)	KR3- 1-3 (K)	KR 3-1-4 (K)	KR 3-2-1 (Ç)	KR 3-2-2 (Ç)	KR 3-2-3 (K)	KR 3-2-6 (Ç)	KR 3-3-1 (Ç)	KR 3-3-2 (K)	KR 3-3-3 (Ç)	KR 3-4-1 (K)	KR 3-4-3 (K)
SiO <sub>2</sub>	42,73	43,46	44,91	46,40	42,62	41,07	42,22	40,63	40,86	41,53	41,13	41,73	41,53
TiO <sub>2</sub>	1,58	1,63	0,85	0,63	1,87	1,79	1,33	1,80	1,62	1,61	1,46	1,47	1,58
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,09	9,18	7,06	6,31	9,45	9,09	8,40	8,80	8,75	8,51	8,80	8,68	8,59
FeO	16,65	16,65	15,89	14,89	24,37	23,97	24,95	25,08	22,62	22,91	23,58	24,36	23,49
MnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	11,63	12,01	12,65	13,62	8,47	8,12	8,22	7,80	8,95	9,06	8,72	8,17	8,71
CaO	11,29	11,35	11,48	11,62	10,53	10,48	10,51	10,38	10,39	10,63	10,59	10,65	10,54
Na <sub>2</sub> O	1,41	1,55	1,12	0,88	2,36	2,18	2,20	2,13	2,20	2,02	2,02	2,06	2,14
K <sub>2</sub> O	0,10	0,15	0,12	0,17	1,42	1,49	1,45	1,38	1,36	1,44	1,33	1,46	1,48
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,06	0,06	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,05	0,00
(OH)	1,87	1,90	1,87	1,90	1,92	1,86	1,88	1,85	1,84	1,86	1,86	1,86	1,86
<b>Toplam</b>	<b>96,40</b>	<b>97,94</b>	<b>95,96</b>	<b>96,42</b>	<b>103,01</b>	<b>100,04</b>	<b>101,15</b>	<b>99,86</b>	<b>98,60</b>	<b>99,59</b>	<b>99,53</b>	<b>100,49</b>	<b>99,93</b>
Si	6,46	6,47	6,79	6,93	6,28	6,26	6,36	6,22	6,28	6,32	6,27	6,33	6,32
Al <sup>IV</sup>	1,54	1,53	1,21	1,07	1,64	1,63	1,49	1,59	1,58	1,53	1,58	1,55	1,54
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,11	0,14	0,20	0,14	0,16	0,15	0,11	0,14
<b>T toplam</b>	<b>8,00</b>	<b>8,00</b>	<b>8,00</b>	<b>8,00</b>	<b>8,00</b>	<b>8,00</b>	<b>8,00</b>	<b>8,00</b>	<b>8,00</b>	<b>8,00</b>	<b>8,00</b>	<b>8,00</b>	<b>8,00</b>
Al <sup>VI</sup>	0,08	0,08	0,04	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ti	0,18	0,18	0,10	0,07	0,13	0,10	0,01	0,01	0,05	0,03	0,01	0,05	0,04
Cr	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
Fe <sup>+3</sup>	1,00	0,99	0,91	0,89	1,11	1,08	1,16	1,26	1,15	1,13	1,24	1,09	1,11
Mg	2,62	2,66	2,85	3,03	1,86	1,84	1,85	1,78	2,05	2,06	1,98	1,85	1,97
Fe <sup>+2</sup>	1,11	1,08	1,10	0,97	1,90	1,98	1,99	1,95	1,76	1,79	1,77	2,01	1,88
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>C toplam</b>	<b>5,00</b>	<b>5,00</b>	<b>5,00</b>	<b>5,00</b>	<b>5,00</b>	<b>5,00</b>	<b>5,00</b>	<b>5,00</b>	<b>5,00</b>	<b>5,00</b>	<b>5,00</b>	<b>5,00</b>	<b>5,00</b>
Ca	1,83	1,81	1,86	1,86	1,66	1,71	1,70	1,70	1,71	1,73	1,73	1,73	1,72
Na	0,17	0,19	0,14	0,14	0,34	0,29	0,30	0,30	0,29	0,27	0,27	0,27	0,28
<b>B toplam</b>	<b>2,00</b>	<b>2,00</b>	<b>2,00</b>	<b>2,00</b>	<b>2,00</b>	<b>2,00</b>	<b>2,00</b>	<b>2,00</b>	<b>2,00</b>	<b>2,00</b>	<b>2,00</b>	<b>2,00</b>	<b>2,00</b>
Na	0,24	0,26	0,19	0,11	0,34	0,35	0,34	0,33	0,37	0,33	0,33	0,34	0,35
K	0,02	0,03	0,02	0,03	0,27	0,29	0,28	0,27	0,27	0,28	0,26	0,28	0,29
<b>A toplam</b>	<b>0,26</b>	<b>0,28</b>	<b>0,21</b>	<b>0,15</b>	<b>0,60</b>	<b>0,65</b>	<b>0,62</b>	<b>0,60</b>	<b>0,63</b>	<b>0,61</b>	<b>0,59</b>	<b>0,62</b>	<b>0,64</b>
OH*	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
<sup>(B)</sup> (Ca+Na)	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Ca+Al <sup>IV</sup>	3,37	3,34	3,07	2,93	3,31	3,35	3,19	3,29	3,29	3,26	3,31	3,28	3,26
Si+Na+K	6,65	6,68	6,95	7,10	6,89	6,84	6,95	6,79	6,83	6,87	6,80	6,88	6,89
Fe <sup>2+</sup> /(Fe <sup>2+</sup> +Mg)	0,53	0,52	0,55	0,52	0,63	0,65	0,63	0,61	0,60	0,61	0,59	0,65	0,63
Mg/(Mg+Fe <sup>+2</sup> )	0,70	0,71	0,72	0,76	0,49	0,48	0,48	0,48	0,54	0,53	0,53	0,48	0,51
Al <sup>I</sup>	1,62	1,61	1,26	1,11	1,64	1,63	1,49	1,59	1,58	1,53	1,58	1,55	1,54





**Şekil 7.** Karahıdır plütonuna ait amfibollerin **a, b**) Si (a.p.f.u.)–Mg/(Mg+Fe<sup>2+</sup>) (Leake vd., 1997), **c**) Si+Na+K (a.p.f.u.)–Ca+Al<sup>IV</sup> (Giret vd., 1980), **d**) TiO<sub>2</sub> (%)–Na<sub>2</sub>O (%) (Molina vd., 2009) diyagramında sınıflandırılması.

**Figure 7.** Classification of amphiboles of Karahıdır pluton **a, b**) Si (a.p.f.u.)–Mg/(Mg+Fe<sup>2+</sup>) (Leake et al., 1997), **c**) Si+Na+K (a.p.f.u.)–Ca+Al<sup>IV</sup> (Giret et al., 1980), and **d**) TiO<sub>2</sub> (%)–Na<sub>2</sub>O (%) (Molina et al., 2009).

### Tüm Kayaç Jeokimyası

Karahıdır subvolkanik kayaçlarda beş adet örneğin ana oksit ve iz element sonuçları Çizelge 4'te sunulmuştur. Plütonik ve subvolkanik kayaca ait literatürden (Orhan ve Demirbilek, 2018) üç adet örneğin analiz sonuçları da değerlendirmeye alınmıştır. Tüm kayaç jeokimya analiz sonuçları subvolkanik kayacın, orta-SiO<sub>2</sub> (%55,80 – 64,40); yüksek Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%15,80 – 19,00), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%2,80 –

4,80), K<sub>2</sub>O (3,90 – 5,78); düşük MgO (%0,90 – 2,10) ve değişken CaO (%2,00 – 6,80) ve Na<sub>2</sub>O (%0,30 – 3,80) bileşimine sahip olduğunu göstermiştir. Kayaçların ana oksit element sonuçları, Orhan ve Demirbilek (2018)'e ait jeokimya analiz verileri ile oldukça uyumlu olduğu gözlenir (Çizelge 4). Plütonik ve subvolkanik kayaçlar, yüksek-Fe-indeksi [FeO/(FeO+MgO)]=0,66 – 0,83) ve düşük CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranı (0,10 – 0,43) ve düşük-Mg# değerine (0,29 – 0,50) sahiptir.

**Çizelge 4.** Karahıdır plütönik ve subvolkanik kayaların ait ana oksit, iz ve nadir toprak element sonuçları.**Table 4.** Major oxide, trace and rare earth element results of Karahıdır plutonic and subvolcanic rocks.

Örnek No	Karahıdır subvolkaniti					Karahıdır plütönü		
	KV1-16	KV1-39	KV1-40	KV-1	KV-2	KD-3*	YL-3*	YL-6*
<b>Ana oksitler (%)</b>								
SiO <sub>2</sub>	64,40	55,80	60,40	60,60	58,10	62,56	61,90	62,07
TiO <sub>2</sub>	0,50	0,60	0,50	0,50	0,50	0,55	0,52	0,50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,70	19,00	16,80	16,30	15,80	15,27	16,12	15,66
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,80	4,80	3,60	4,10	4,40	4,61	4,70	5,00
MnO	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,09	0,06	0,05
MgO	0,90	1,00	1,40	2,10	1,30	1,41	0,95	1,13
CaO	2,00	3,80	4,90	4,10	6,80	5,02	3,18	3,06
Na <sub>2</sub> O	0,30	2,20	3,60	3,80	3,80	2,33	2,65	2,20
K <sub>2</sub> O	4,40	5,20	3,90	4,90	4,00	4,10	5,25	5,78
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,13	0,16	0,16
A.Z.	5,25	6,30	4,35	2,85	4,60	3,60	4,30	4,10
<b>Toplam</b>	<b>99,55</b>	<b>99,00</b>	<b>99,75</b>	<b>99,55</b>	<b>99,60</b>	<b>99,68</b>	<b>99,79</b>	<b>99,71</b>
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10	0,20	0,29	0,25	0,43	0,33	0,20	0,20
A/CNK	2,10	1,18	0,88	0,86	0,69	0,88	1,02	1,01
A/NK	3,56	2,05	1,66	1,41	1,49	1,85	1,61	1,59
Mg#	0,39	0,29	0,43	0,50	0,37	0,38	0,29	0,31
Fe-indeksi	0,76	0,83	0,72	0,66	0,77	0,77	0,83	0,82
<b>İz elementler (ppm)</b>								
Rb	144,70	164,40	137,10	169,7	119,2	155,80	214,80	206,30
Sr	97,80	503,10	367,10	452,8	530,9	693,90	341,80	394,20
Y	17,10	20,80	12,50	17,90	19,20	19,50	19,80	20,00
Zr	75,90	65,80	74,20	79,10	56,90	219,10	234,90	204,80
Nb	12,10	14,90	12,30	11,40	12,20	15,30	20,50	19,60
Hf	3,60	4,40	3,50	3,60	4,20	5,00	6,20	5,50
Ta	0,90	1,90	0,20	<0,1	<0,1	1,10	1,60	1,20
Th	28,60	24,80	20,60	23,70	19,30	25,70	38,10	34,60
U	12,20	6,90	7,50	4,70	10,10	6,60	9,00	8,50
Cs	1,30	1,50	1,20	1,50	1,10	7,90	11,10	9,80
Ga	19,4	20,80	17,50	18,60	17,5	18,2	16,1	15,4
Ba	325,30	766,40	556,20	1255,00	1187,00	947,00	894,00	1019,00
Sc	6,80	8,10	4,40	5,80	6,90	7,00	7,00	7,00
Ni	6,20	5,70	5,00	6,20	2,70	4,30	7,10	7,30
Co	10,40	13,10	10,80	10,10	9,20	8,10	9,60	9,50
V	61,70	88,80	70,80	59,30	66,20	61,00	80,00	75,00
Y/Nb	1,41	1,40	1,02	1,57	1,57	1,27	0,96	1,02
Rb/Nb	11,96	11,03	11,15	14,89	9,77	10,2	10,48	10,53
<b>Nadir toprak elementler</b>								
La	83,10	58,00	48,00	48,80	47,80	73,10	67,20	49,40
Ce	133,10	97,20	74,70	82,30	78,10	124,50	113,80	86,90
Pr	12,10	8,80	6,80	7,50	7,10	12,68	11,76	9,73
Nd	37,00	32,70	24,80	27,80	28,50	42,50	39,30	33,70
Sm	7,00	7,90	5,00	6,00	6,50	6,57	6,51	5,74
Eu	1,00	1,20	0,80	1,00	1,10	1,15	1,12	1,15
Gd	8,90	6,50	5,00	5,50	5,20	5,14	5,00	4,93
Tb	0,80	0,90	0,40	0,70	0,70	0,68	0,68	0,73
Dy	1,50	2,00	1,20	1,40	1,60	3,73	3,70	3,87
Ho	0,60	0,30	0,10	0,50	0,10	0,67	0,70	0,68
Er	2,50	2,80	2,10	2,30	2,50	2,03	2,08	1,88
Tm	0,30	0,40	0,30	0,30	0,30	0,29	0,30	0,31
Yb	2,00	2,40	1,50	2,00	2,10	1,99	2,10	1,93
Lu	0,30	0,30	0,20	0,30	0,30	0,31	0,33	0,28
ΣNTE	290,20	221,40	170,90	186,40	181,90	275,34	254,58	201,23
(La/Yb) <sub>n</sub>	29,80	17,33	22,95	17,50	16,33	26,35	22,95	18,36
(La/Sm) <sub>n</sub>	7,66	4,74	6,20	5,25	4,75	7,18	6,66	5,56
(Ce/Yb) <sub>n</sub>	18,49	11,25	13,83	11,43	10,33	17,38	15,05	12,51
(Gd/Yb) <sub>n</sub>	36,81	22,40	27,58	22,75	20,48	21,37	19,70	21,13
Eu/Eu*	0,39	0,50	0,48	0,52	0,56	0,61	0,60	0,66

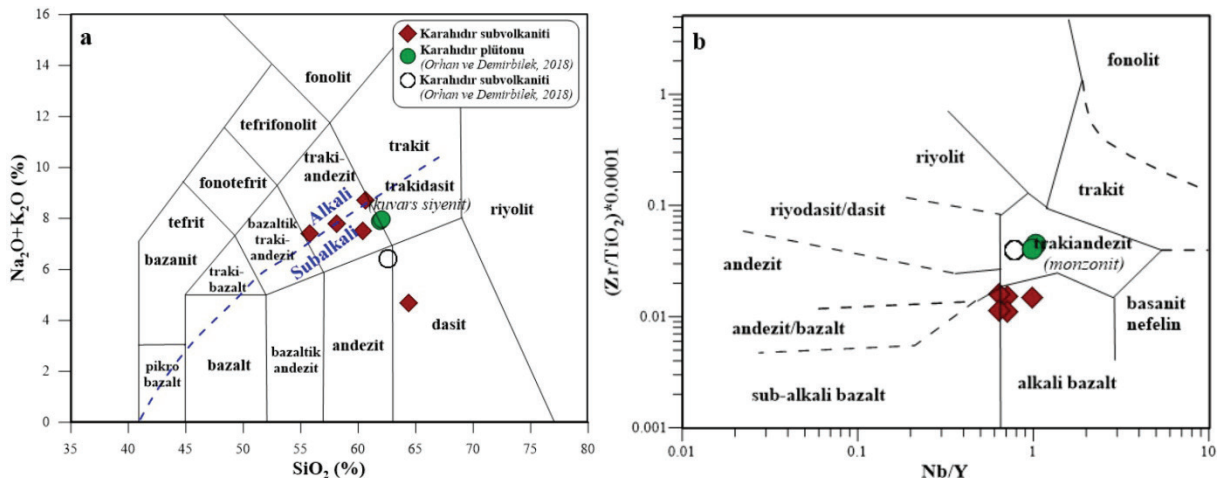
\*Orhan ve Demirbilek (2018)'den alınmıştır.

Karahıdır subvolkaniti, orta  $\text{SiO}_2$  ve orta-yüksek  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$  (%4,70–8,70) içerikleri ile trakiandezit porfir, andezit porfir ve dasit porfir bileşimi sergiler (Şekil 8a). Plütonik kayaç ise kuvars siyenit bileşimindedir. Kayaçlar, subalkali alanı ve subalkali-alkali ayırım çizgisine yakın alan düşer ve mineral kimyası analiz sonuçlarını destekler niteliktedir. Kayaçların ateş zayı (A.Z.) değerlerinin yüksek (% 2,85 – 6,30) olmasından dolayı  $(\text{Zr}/\text{TiO}_2)*0,0001 - \text{Nb}/\text{Y}$  diyagramında sınıflandırılmıştır (Şekil 8b). Subvolkanik kayaçlar; subalkali bazalt ile alkali bazalt sınırına, alkali bazalt ve trakiandezit alanlarına düşmektedir. Plütonik kayaç ise monzonit alanında yer alır.  $\text{SiO}_2-\text{K}_2\text{O}$  diyagramında, örneklerin tamamı şoşonitik bileşim sergiler (Şekil 9a). Alkali-kalsik ayırım diyagramında ise örneklerin büyük bir çoğunluğu (iki örnek hariç) alkalin ve alkali-kalsik alanlarında dağılım sunar (Şekil 9b). İki örnek ise kalk-alkalin bileşimindedir. Alüminyum satürasyonuna bağlı sınıflamada kayaçların bünyesindeki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (%15,27 – 19,00) artışlarına bağlı olarak metaluminus ve peralüminus alanlarına düşer (Şekil 9c). Plütonik ve subvolkanik kayaçlar, Fe-ineksine karşın  $\text{SiO}_2$

diyagramında magnezyen ile ferroan arasında bileşim sergiler (Şekil 9d). Örneklerin çoğunluğu A-tipi granit için tanımlanmış alana düşer.

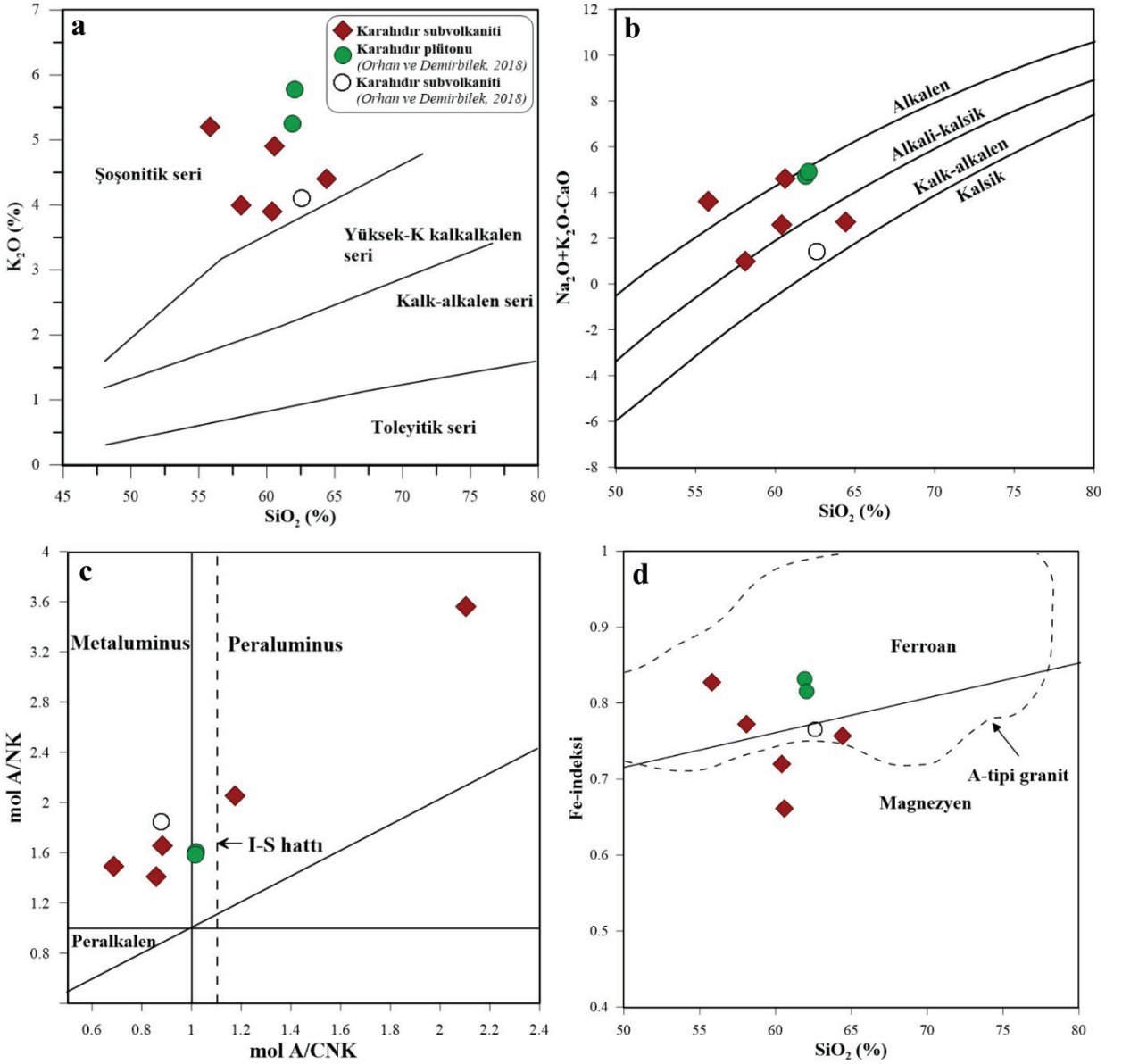
Karahıdır plütonu ve subvolkanik kayaçların Rb (119,2 – 214,8 ppm) ve Ba (325,8 – 1255,0 ppm) içerikleri nispeten yüksek, Sr (97,8 – 693,9 ppm) ve Zr (56,90 – 234,9 ppm) içeriği değişkendir. Mafik silikatlarla uyumlu Co (8,10 – 13,10 ppm), Ni (2,70 – 7,30 ppm), Sc (2,40 – 8,10 ppm) element içerikleri ise düşüktür.

Karahıdır plütonik ve subvolkanik kayaçlarının,  $\text{SiO}_2$ 'e karşı Y, Ba ve Sr ve Eu/Eu\* karşı Ba gibi iz element diyagramlarında incelendiğinde,  $\text{SiO}_2$ 'e karşı Y, Ba ve Sr arasında zayıf negatif Eu/Eu\* karşı Ba arasında pozitif korelasyonlar sunduğu gözlenir (Şekil 10). Mineral fazların kristalizasyonu için modellenmiş teorik Rayleigh fraksiyonlanma vektörleri ile incelendiğinde ise  $\text{SiO}_2$ 'ye karşı Y diyagramı biyotit (Rollinson, 1993),  $\text{SiO}_2$ 'ye karşı Ba ve Sr diyagramları biyotit ve plajiyoklaz/K-feldispat (Rollinson, 1993) ve Eu/Eu\* karşı Ba diyagramı plajiyoklaz ve K-feldispat (Whalen vd., 1996) fraksiyonlanma eğilimine uyumluluk sunar.



Şekil 8. Karahıdır plütonik ve subvolkanik kayaçların, a)  $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$  (Le Maitre, 1984), b)  $(\text{Zr}/\text{TiO}_2)*0,0001 - \text{Nb}/\text{Y}$  (Winchester ve Floyd, 1977) diyagramlarında sınıflaması.

Figure 8. Classification of Karahıdır plutonic and subvolcanic rocks in a)  $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$  (Le Maitre, 1984), and b)  $(\text{Zr}/\text{TiO}_2)*0,0001 - \text{Nb}/\text{Y}$  (Winchester and Floyd, 1977) diagrams.



**Şekil 9.** Karahıdır plütonik ve subvolkanik kayaların, **a)**  $SiO_2 - K_2O$  (Rickwood, 1989), **b)**  $SiO_2 - (K_2O+Na_2O+CaO)$  (Frost vd., 2001), **c)**  $mol\ Al_2O_3/(K_2O+Na_2O) - mol\ Al_2O_3/(CaO+K_2O+Na_2O)$  (Maniar ve Piccoli, 1989), **d)** Fe-indeksi ( $FeO/(FeO+MgO)$ ) –  $SiO_2$  (Frost vd., 2001) diyagramlarında sınıflaması.

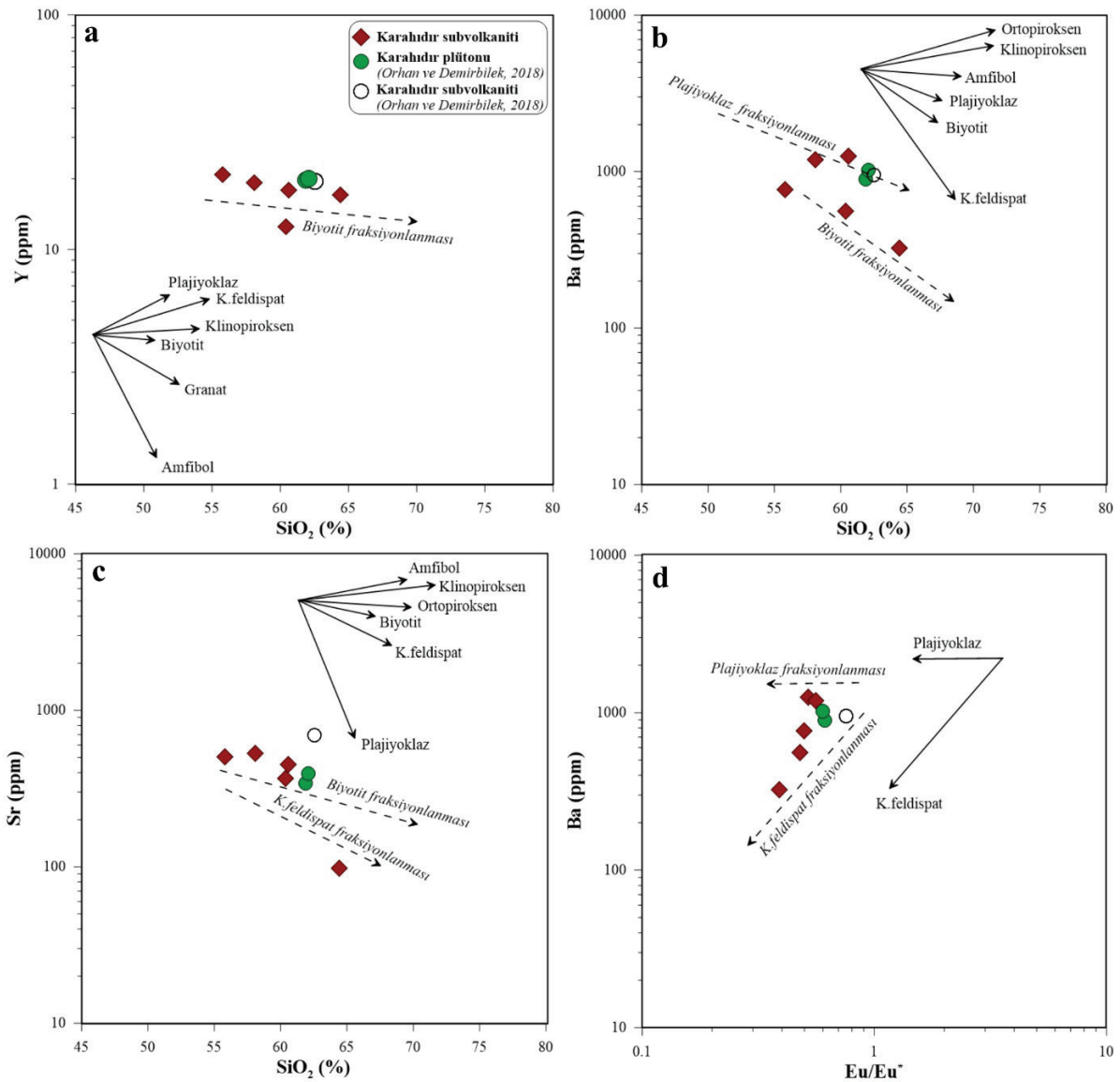
**Figure 9.** Classification of Karahıdır plutonic and subvolcanic rocks in **a)**  $SiO_2 - K_2O$  (Rickwood, 1989), **b)**  $SiO_2 - (K_2O+Na_2O+CaO)$  (Frost et al., 2001), **c)**  $mol\ Al_2O_3/(K_2O+Na_2O) - mol\ Al_2O_3/(CaO+K_2O+Na_2O)$  (Maniar and Piccoli, 1989), and **d)** Fe-index –  $SiO_2$  (Frost et al., 2001) diagrams.

Karahıdır plütönu (254,58 – 275,34 ppm) ve subvolkanik (170,90 – 290,20 ppm) kayaları yüksek  $\Sigma NTE$  içeriklerine sahiptir (Çizelge 4). Örnekler Kondrit'e (Sun ve McDonald, 1989)

göre normalize edilmiş NTE diyagramında benzer desenler sergiler ve aynı kökene işaret eder (Şekil 11a). Bütün örneklerin hafif nadir toprak elementlerinin (HNTE) zenginleşme

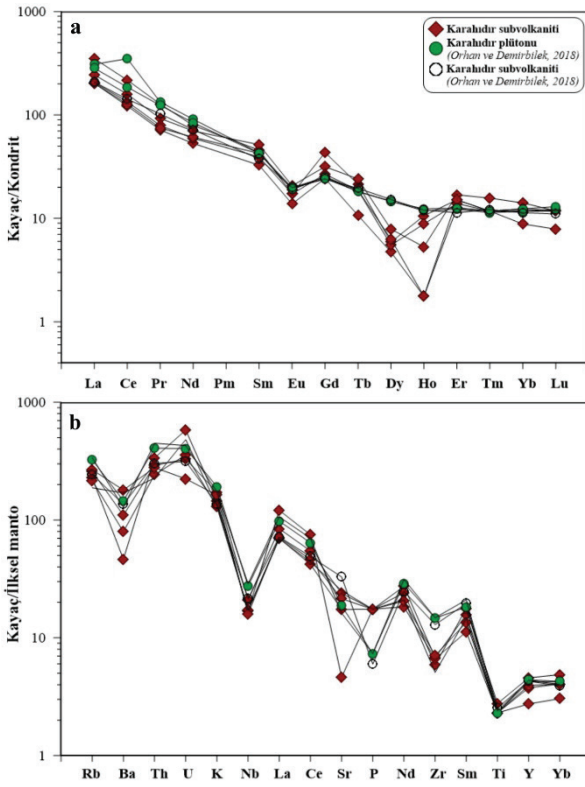
derecesi ağır nadir toprak elementlerine (ANTE) göre daha fazladır ( $La/Yb_n=16,33 - 29,80$ ;  $La/Sm_n= 4,75 - 7,66$ ;  $Ce/Yb_n=10,33-18,49$ ). Eu değerleri belirgin bir negatif anomali sunar [ $(Eu/Eu^*)_n=0,39 - 0,66$ ]. Bazı örneklerin ANTE'leri düz bir desen sergilerken ( $Gd/Yb_n=19,70 - 22,75$ )

bazı örneklerde (KV1-16, KV1-39, KV1-40 ve KV-2) ise Gd artışı ve Dy ve Ho fakirleşmesi ile bu desenlerin bozulduğu ( $Gd/Yb_n=20,48-36,81$ ) gözlenir. Bu örneklerde A.Z. değerlerinin (%4,60 – 6,30) artışı dikkat çekicidir.



**Şekil 10.** Karahıdır plütönu ve subvolkanik kayaçlarının **a)**  $SiO_2 - Y$ , **b)**  $SiO_2 - Ba$ , **c)**  $SiO_2 - Sr$ , **d)**  $Eu/Eu^* - Ba$  diyagramlarında gösterimi (ok yönleri mineral fazların kristalizasyonu için modellenmiş Rayleigh fraksiyonunu temsil eder. a, b ve c: Rollinson, 1993'ten; d: Whalen vd., 1996'dan alınmıştır).

**Figure 10.** Representation of the Karahıdır pluton and subvolcanic rocks in **a)**  $SiO_2 - Y$ , **b)**  $SiO_2 - Ba$ , **c)**  $SiO_2 - Sr$ , and **d)**  $Eu/Eu^* - Ba$  diagrams. (Arrow directions represent the Rayleigh fraction modeled for the crystallization of mineral phases. a, b and c: from Rollinson, 1993; d: from Whalen et al., 1996).



**Şekil 11.** Karahıdır plütonu ve subvolkanik kayaların **a)** Kondrit'e (Sun ve McDonald, 1989) göre normalize edilmiş nadir toprak element ve **b)** İlksel mantoya (Sun ve McDonald, 1989) göre normalize edilmiş iz element dağılım diyagramları.

**Figure 11.** Distribution diagrams of **a)** rare earth elements normalized to Chondrite (Sun and McDonald, 1989), and **b)** trace elements normalized to Primitive mantle (Sun and McDonald, 1989) for the Karahıdır pluton and subvolcanic rocks.

Çalışma alanındaki magmatik kayalar ilksel mantoya (PM) (Sun ve McDonald, 1989) göre normalize edilmiş element diyagramında, BİYE (Rb, Ba, Th, U ve K) ve HNTE'lerin (La, Ce ve Nd) zenginleşme derecesi YÇAE'lerine (Nb, Zr, Sm, Ti ve Y) göre fazladır (Şekil 11b). Diyagramda, Rb, Th ve U elementlerince zenginleşme Ba, Nb, Zr ve Ti elementlerince fakirleşme eğilimleri ile dalma-batma olayından türemiş magmatizma izlerini taşır.

## TARTIŞMALAR

### Jeokimyasal Özellikler ve Fraksiyonel Kristalleşme

A-tipi granitler, pertitik dokulu K-feldispat, demir ve sodyumca zengin mineral toplulukları ile karakteristiktir (Collins vd., 1982; Eby, 1992; Bonin vd., 1998). Jeokimyasal olarak artan  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ , F, BİYE ve YÇAE içerikleri, yüksek Fe/Mg ve Ga/Al oranları, düşük Mg# değeri, düşük MnO ve CaO, mafik silikatlarla (Co, Ni, Sc, Cr) ve feldispatla (Ba, Sr, Eu) uyumlu düşük iz element içerikleri ile tanımlanır (Collins vd., 1982; Whalen vd, 1987; Eby, 1992; Bonin vd., 1998; Bonin, 2007; Frost ve Frost, 2011). A-tipi granitler, mineralojik ve jeokimyasal farklılıkları nedeniyle kendi içerisinde alkali-kalsik ve alkalen birlik olarak iki alt grupta tanımlanmıştır (Bonin vd., 1998; Bonin 2007). Alkali-kalsik birlik metaluminyum ile peraluminyum arasında bileşim sergilemesinden dolayı alüminyumlu A-tipi granitler olarak da tanımlanır (King vd., 1997). Alkali-kalsik birlik Fe'ce zengin mineralojisi, biyotit+plajiyoklaz fraksiyonlanması ve orta (BİYE+YÇAE) zenginleşmesi ile karakteristiktir. Alkalem birlik ise sodik-mafik mineralojisi, peralkalen bileşimi, amfibol+feldispat fraksiyonlanması ve BİYE'e göre zenginleşmiş YÇA elementleri gibi özellikleri ile ayırt edilir. Her iki grupta yüksek  $\text{SiO}_2$  ve düşük CaO içeriği, yüksek (La/Yb)<sub>n</sub> ve belirgin negatif-Eu/Eu\* oranları ile yüksek fraksiyonlanmaya uğramış örnekler içerir (Bonin vd., 1998).

Karahıdır plütonu ve subvolkanik kayaları ana bileşen olarak kuvars, pertitik dokulu ortoklaz (Şekil 4), Na'ca zenginleşen plajiyoklaz ( $\text{Ab}_{57-98}$ ) (Şekil 5), Fe'ce zenginleşen biyotit (annit-siderofillit) (Şekil 6a ve b) ve Na içeren Mg-Fe'li hornblent (magnesiostingsit-ferropargasit) (Şekil 7b) minerallerinden oluşur. Tüm kayaç jeokimyasal analiz sonuçları, mineralojik verilere uyumlu olarak  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (%15,80 – 19,00),  $\text{K}_2\text{O}$  (%3,90 – 5,20) ve  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$  (%4,70 – 8,70) içeriği ve Fe-indeksinin (0,66 – 0,83) arttığı ve

CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranı (0,10–0,43) ve Mg# değerinin (0,29 – 0,50) ise düştüğü gözlenir (Çizelge 4). Karahıdır plütunu ve subvolkanik kayacı artan alkali (Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O) içeriği ile kuvars siyenit, dasit-andezit-trakiandezit porfir bileşimindedir (Şekil 8). Bölgedeki magmatik kayaçlar artan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve azalan CaO içerikleri ile subalkali-alkali (Şekil 8b), şoşonitik (Şekil 9a), alkali-kalsik ve alkalen (Şekil 9.b), metaluminus-peraluminus (Şekil 9c) ve ferroan (Şekil 9d) bileşime sahiptir. Bölgedeki kayaçların yüksek BİYE (Rb, Sr, Ba, K) ve NTE, düşük Co, Ni ve Sc element içeriklerine sahip olması magmatik kayaçların A-tipi granit özelliği taşıdığına işaret eder (Collins vd., 1982; Whalen vd, 1987; Eby, 1992; King vd., 1997; Bonin vd., 1998; Bonin, 2007; Frost ve Frost, 2011). Kayaçların Zr (56,9 – 234,9 ppm) içeriği değişkendir. Alüminyumlu A-tipi granitler, peralkalen A-tipi granitlerden farklı olarak Zr zenginleşmesi düşüktür (King vd., 1997). Örnekler, ANTE'lerine göre zenginleşmiş HNTE (La/Yb<sub>n</sub>=16,33 – 29,80) ve düz ANTE desenleri (Gd/Yb<sub>n</sub>=19,70 – 22,75) ve negatif-Eu (0,39 – 0,66) anomalisi sunar (Şekil 11a). Örneklerde Gd zenginleşmesi ile A.Z. değerlerindeki artışlar (Yang vd., 2018) ve Dy ve Ho elementlerindeki fakirleşmeler alterasyona atfedilmiştir. Örneklerin kısmen az fraksiyonlaşmış HNTE (La/Yb<sub>n</sub><30) ve düz ANTE desenleri ve negatif-Eu anomali sunması tipik A-tipi granit özelliğidir (Bonin, 2007). Alüminyumlu A-tipi granitler genellikle dikkate değer Eu negatif anomali sergiler ve plajiyoklazın kısmi erimesi veya plajiyoklaz ve/veya feldispatın fraksiyonel kristalleşmesi ile açıklanır (Whalen vd., 1987; Bonin, 2007). Karahıdır plütunu ve subvolkanik kayaçlarındaki iz element yönelimleri biyotit ve feldispat fraksiyonlanmasının etkili olduğunu gösterir (Şekil 10). Alkali-kalsik karakterli alkalen kayaçlar için biyotit ve feldispat fraksiyonlanması karakteristik

bir özelliktir (Bonin vd., 1998). Karahıdır plütunu ve subvolkanik kayaçları tüm bu mineralojik ve jeokimyasal bulguları, magmatik kayaçların tipik alkali-kalsik / alüminyumlu A-tipi granit özellikleri sunduğunu gösterir (King vd., 1997; Bonin vd., 1998).

### Kristalizasyon Koşulları (P-T-fO<sub>2</sub>)

Alkalen kayaçlar, dayk sistemleri ile kabukta sığ derinliklere yerleşmiş küçük hacimli volkanik veya subvolkanik kütlelerdir. Bu kayaçların gevrek-sünek davranan kıta kabuğuna ilk yerleşme basınç ve derinliği 3 – 4 kbar ve 14 – 20 km, bu derinliklerden dayk sistemleri ile yükselerek sığ ortama yerleşme basınç ve derinliği ise 0,5 kbar ve 2 km olarak kabul edilir (Bonin, 2007).

Hornblent ve biyotit minerallerinin toplam alüminyum (Al<sup>T</sup>) içeriği ile basınç arasında önemli bir korelasyon vardır (Hammarstrom ve Zen, 1986; Uchida vd., 2007). Bu minerallerin bileşimleri kullanılarak silikaca doymun sistemler için Al-termobarometrik denklemler üretilmiştir (Schmidt, 1992; Hammarstrom ve Zen, 1986; Uchida vd., 2007; Ridolfi vd. 2010; vs.). Kalk-alkalen magmatizması ile dengedeki amfiboller için üretilmiş denklemlerde bazı sınırlamalar getirilmiştir. Örneğin, hornblentlerde Si ≤7,5 a.p.f.u. ve Ca ≥1,6 a.p.f.u. (Hammarstrom ve Zen, 1986) ve önemli kabuk ve manto materyali içermesi nedeniyle Al# ≤0,21 ve Mg# >0,5 (Ridolfi vd. 2010) alınması önerilmiştir. Ridolfi (2021) mevcut deneysel verileri yeniden değerlendirmiş ve kalk-alkalen ve alkalen karakterli magmatizma ile dengede olan kalsik amfiboller için yeni bir termobarometrik formülasyon geliştirmiştir. Karahıdır plütunu ve subvolkanik kayaçlar için hesaplanmış kristalizasyon koşulları Çizelge 5'te sunulmuştur.

Çizelge 5. Karahıdır plütönu ve subvolkanik kayaların için hesaplanmış jeotermobarometrik sonuçlar.

Table 5. Geothermobarometric results calculated for the Karahıdır pluton and subvolcanic rocks.

		Karahıdır plütönu						Karahıdır subvolkaniti			
		Çekirdek (n=9)			Kenar (n=8)			<sup>2,3,6</sup> Biyotit (n=22)			
		<sup>1</sup> Amfibol									
T (°C)	P (kbar)	Derinlik (km)	log/fO <sub>2</sub> (bar)	T (°C)	P (kbar)	Derinlik (km)	log/fO <sub>2</sub> (bar)	T (°C)	P (kbar)	Derinlik (km)	log/fO <sub>2</sub> (bar)
Min.	741,8	4,61	-13,95	692,4	0,86	3,18	-14,68	699,5	0,41	1,53	-16,69
Maks.	803,8	5,99	-10,97	743,8	1,21	4,47	-11,01	760,5	1,91	7,06	-14,94
Ort.	771,8±27	1,44±0,17	-12,58±1,37	712,9±21	1,03±0,04	3,82±0,16	-13,68±0,99	724,4±20	1,11±0,69	4,11±2,58	-16,04±0,62

<sup>1</sup>Ridolfi (2021) (P-T-fO<sub>2</sub>); <sup>2</sup>Lühr vd. (1984) (T); <sup>3</sup>Uchida vd. (2007) (P); <sup>4</sup>Wones (1989).

Karahıdır plütönündeki kalsik hornblentlerin Al<sup>T</sup> değerleri 2,0'dan küçüktür (Çizelge 3). Bu değer plütönik kayacın sığ derinliklerde kristalleştğine işaret eder (Hammarstrom ve Zen, 1986). Hornblendlerin çekirdek kısmı 1,23 – 1,62 kbar (ort. 1,44±0,17 kbar) basınç ve 741,8 – 803,8 °C (ort. 771,8±27 °C) sıcaklık koşullarında kristalleşmiştir. Kenar kısımları ise kısmen düşük P (0,86 – 1,21 kbar; ort. 1,03±0,04) ve T (692,4 – 743,8 °C; ort. 712,9±21 °C) koşullarında kristallendiğini gösterir. Kıtasal kabuk için 1 kbar~3,7 km'lik bir dönüşüm faktörü kullanılarak (Tulloch ve Challis, 2000) Karahıdır plütönu için 4,61–5,99 km ve 3,18–4,47 km arasında değişen sığ kristallenme derinlikleri tahmin edilmiştir. Karahıdır subvolkanitine ait biyotitlerde tahmin edilen kristalizasyon P ve T değerleri 0,41–1,91 kbar (ort. 1,11±0,69) ve 699,5 – 760,5 °C (ort. 724,4±20 °C) arasında değişir ve hornblentlerin kristalizasyon P ve T verileri ile oldukça uyumludur (Çizelge 5). Biyotitlerin kristalleşme derinliği ise 1,53 – 7,06 km arasında değişir. Karahıdır plütönu ve subvolkanik kayalar için tahmin edilen düşük-basınç (0,41 – 1,91 kbar) ve düşük-derinlik (1,53 – 7,06 km) değerleri, magmatik kayaların çarpışma sonrası kabuk incelmeleri ile kıta kabuğunda sığ derinliklere yerleşerek kristalleştğine işaret eder. Bu verilerin alkalin kayalar için önerilen dayk sistemleri ve sığ derinliklere yerleşme basınç ve derinlik değerleriyle uyumluluk sunduğu söylenebilir.

Magmaların oksijen fugasitesi kaynak materyalin karakteri ve tektonik ortamı ile yakından ilişkilidir. Sedimanter kayaktan türemiş granitler genellikle ilmenit serisi indirgenmiş magma karakteri sunar (Ishihara, 1977). S-tipi ve A-tipi olarak tanımlanan bu granitler orojenik kuşaklarda kabuksal materyalin kısmi ergimesi (Chappell ve White, 1974) veya riftleşmiş zonda mantodan türemiş magmanın fraksiyonel kristalleşmesi (Loiselle ve Wones, 1979) ile gelişir. I-tipi granitler ise yitim zonundan türemiş magmanın kıtasal kabukta fraksiyonel



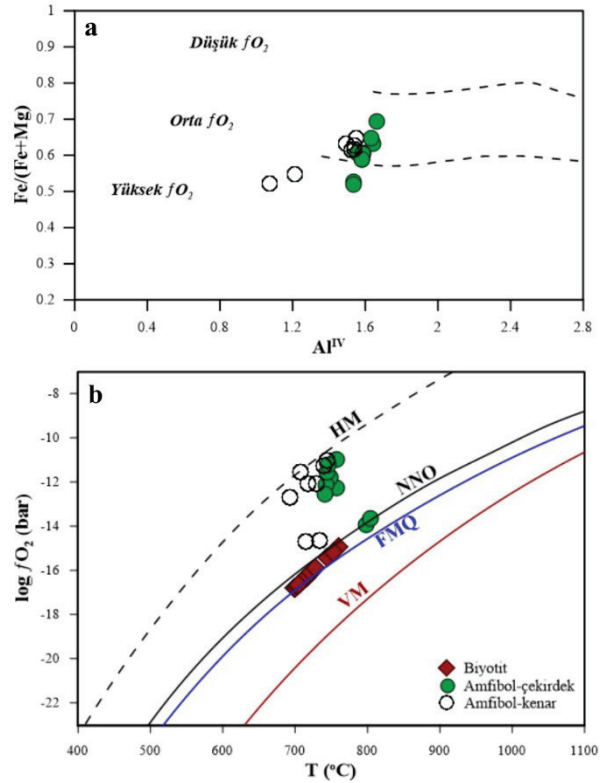
kristalleşmesiyle gelişmiş ve kısmen oksitlenmiş manyetit serisi plütonlardır (Ishihara, 1977). I- tipi granitlerle zamansal ve mekânsal ilişkili olan alüminyumlu A-tipi granitler, peralkalen A-tipi granitlere göre yüksek oksijen fugasitesine sahiptir (King vd., 1997).

Karahıdır plütonik ve subvolkanik kayaçlarına ait biyotit ve hornblent mineralleri nispeten yüksek Fe# değerlerine (0,58 – 0,66 ve 0,52 – 0,69) sahiptir (Çizelge 2 ve 3). Fe# değerine göre hornblentler orta–yüksek oksidan koşullarında kristalleşmiştir (Şekil 12a). Hornblentlerin  $\log f_{O_2}$  değerleri -10,97 ila -14,68 bar arasında değişir (Çizelge 5). Oksijen fugasitesi verilerine göre, hornblentler oksidan ve nispeten orta oksidan koşulları karakterize eden FMQ–HM tampon bölgeleri arasında yer alır (Şekil 12b). Biyotitlerin  $\log f_{O_2}$  değerleri ise -14,94 ila -16,69 bar arasındadır ve FMQ–NNO tampon bölgeleri arasına düşer. Karahıdır plütonik ve subvolkanik kayaçları, kaynak materyalin karakteri ve tektonik ortam ile ilişkili olarak alüminyumlu A-tipi granitlere benzer şekilde orta–yüksek oksidan koşullarında kristalleşmiştir.

### Tektonik Ortam

Eby (1992) tarafından köken malzemesine bağlı olarak alkalin magmatizması  $A_1$  ve  $A_2$  olarak iki alt grupta tanımlamıştır.  $A_1$  grubu alkalin magmatizmasının okyanus adası (hot-spot) ve kıtasal levha içerisinde klasik riftleşme zonlarında mantodan türemiş mafik magmanın fraksiyonlaşması sonucu geliştiği kabul edilir (Eby, 1992; Bonin, 2007; Frost ve Frost, 2011). Kabuk malzemesi ile etkileşimin minimum olduğu peralkalen bileşim sergileyen bu kayaçların Y/Nb oranı <1,2'dir (Eby, 1992). Silikaya doymun olan veya silikaya doymun olmayan  $A_1$  grubunun Y/Nb oranı değişiklik göstermez (Bonin, 2007).  $A_2$  grubu ise çarpışma sonrası kıta kenarlarında bölgesel genişleme süreçlerle ve I-tipi granitlerle zamansal ve mekânsal ilişkili olarak gelişir (Eby,

1992; King vd., 1997; Bonin, 2007). Alkali-kalsik birlik veya alüminyumlu A-tipi bu granitler felsik bileşimli kıta kabuğunun kısmi ergimesi veya toleyitik magmanın diferansiyasyonu sonucu geliştiği kabul edilir.  $A_2$  grubu,  $A_1$  grubundan farklı olarak kabuksal kirlenme ve/veya alt litosferik mantonun zengin izlerini taşır ve Y/Nb oranı >1,2'dir (Eby, 1992).



**Şekil 12.** Karahıdır plütonik ve subvolkanik kayaçları için a)  $Fe/(Fe+Mg) - Al^{IV}$  (Anderson ve Smith, 1995), ve b)  $\log f_{O_2} - T$  (°C) (Frost, 1991) diyagramları (HM; hematit-manyetit, NNO; nikel-nikel-oksit, FMQ; fayalit-manyetit-kuvars; VM; wüstite-manyetit).

**Figure 12.** a)  $Fe/(Fe+Mg) - Al^{IV}$  (Anderson and Smith, 1995) and b)  $\log f_{O_2} - T$  (°C) (Frost, 1991) diagrams for the Karahıdır plutonic and subvolcanic rocks (HM; hematite-magnetite; NNO; nickel-nickel-oxide; VM; wüstite-magnetite).

OAKK içerisinde Anatolid–Torid Bloğunun çarpışmasını takiben Geç Kretase–Alt Paleosen zaman aralığında değişen karakterde yoğun bir

magmatizma gelişmiştir. Bölgedeki magmatik kayalar, çarpışma sonrası ve çarpışma sonrası bölgesel genişleme rejimini karakterize eden I- ve A-tipindedir (Aydın vd., 1998; Köksal vd., 2004; Kadioğlu vd., 2006; Boztuğ vd., 2007; Boztuğ ve Harlavan, 2008; Köksal ve Göncüoğlu, 2008). Zamansal ve mekânsal olarak ilişkili olan bu kayaların oluşumu litosferik delaminasyon/levha kırılma mekanizması ve sıcak astenosferin neden olduğu alt kıta kabuğunun ergimesi modeliyle açıklanmıştır (İlbeyli vd., 2004; Köksal vd., 2004; Kadioğlu vd., 2006; Boztuğ vd., 2007; Boztuğ ve Harlavan, 2008; Köksal ve Göncüoğlu, 2008). Karahıdır plütunu ve subvolkanik kayaların Y/Nb oranları 0,96–1,57 arasında geniş aralıkta değişir (Çizelge 4). Alüminyumlu A-tipi granit özelliği sunan kayaların Rb/Nb oranları (9,77–14,89) ise yüksektir ve kıta kabuğu bileşenleri içerdiğine işaret eder (Eby, 1992; King vd., 1997; Bonin, 2007). Çalışma alanındaki kayalar Y/Nb – Rb/Nb jeokimyasal ayırtman diyagramına göre baskın olarak A<sub>2</sub> alanına düşer (Şekil 13a) ve çarpışma sonrası kıta kenarı bölgesel bir genişleme sürecinde geliştiğini gösterir (Eby, 1992). Ayrıca, Karahıdır plütunu ve subvolkanik kayalarındaki Na ve Fe'ce zenginleşen mineral bileşimleri, artan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rb, HNTe ve azalan CaO, MgO içerikleri, düz ANTE desenleri ve negatif-Eu anomalileri de çarpışma sonrası oluşumu desteklemektedir (Collins vd., 1982; Whalen vd., 1987; Eby, 1992; King vd., 1997; Bonin vd., 1998; Bonin, 2007; Frost ve Frost, 2011). Nb–Y–(3xGa) ayırtman diyagramında ise, örneklerin A<sub>2</sub> alanı ile A<sub>1</sub> – A<sub>2</sub> sınır çizgisinden A<sub>1</sub> alanına kaydığı gözlenir (Şekil 13b). Karahıdır plütunu ve subvolkanik kayaların Y/Nb (0,96–1,57) oranları ile birlikte değerlendirildiğinde, kayalar zengin litosferik manto izleri ile birlikte mantodan türemiş mafik magma bileşenlerini de içerir (Eby, 1992).

### Kaynak Karakteristikleri

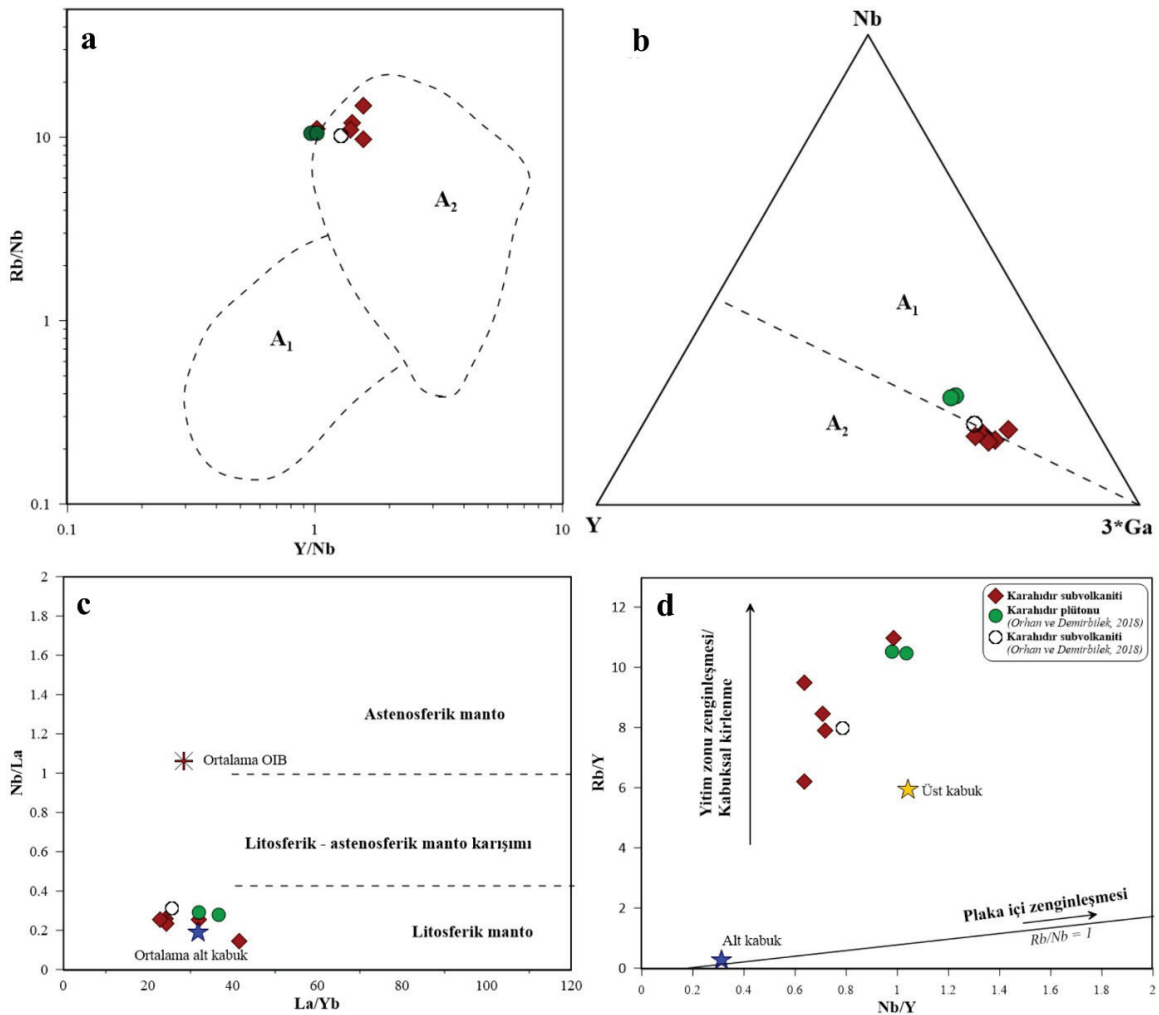
A-tipi granitlerin gelişiminde, kısmi erime, fraksiyonel kristalleşme, metasomatizma, sıvı

karışmazlığı, kabuk tarafından kirlenme ve halojenler gibi çeşitli süreçler etkili olabilir (Clemens vd., 1986). A-tipi granitlerin kökeni ve mantonun kaynak ve ısıtıcı açısından rolü ise tartışılan bir konudur (Wu vd., 2002; Köksal vd., 2004). A-tipi granitoidler için kıta kabuğu ile etkileşimin olduğu veya etkileşimin olmadığı manto türevi magmanın fraksiyonlanması olmak üzere çeşitli petrojenetik modeller önerilmiştir (Collins vd., 1982; Whalen vd., 1987; Eby, 1992; King vd., 1997; Bonin, 2007; Frost ve Frost, 2011 vs.). Alüminyumlu A-tipi granitlerin oluşumu üst astenosferin neden olduğu F/Cl'ca zengin kalıntı felsik kıta kabuğunun kısmi ergimesi (Collins vd., 1982; Whalen vd., 1987; King vd., 1997), kıta kabuğunda (15 km veya daha az derinlerde) kalk-alkalen granitoidlerin dehidrasyon-ergimesi (Patino Douce, 1997) ve litosferik mantonun çarpışma sonrası delaminasyonu/dilim kopmasıyla üst mantoda ergimesi (Whalen vd., 1996) gibi modellerle açıklanmıştır. A-tipi granitlerin farklı tektonik ortamlarda değişen manto/kabuk oranları ve çeşitli süreçlerin etkileriyle de gelişebileceği önerilmiştir (Wu vd., 2002).

Karahıdır plütunu ve subvolkanik kayaların mineralojik-petrografik ve jeokimyasal özellikleri tipik çarpışma sonrası alüminyumlu A-tipi granit özellikleri sunmaktadır. Ortaç bileşim (SiO<sub>2</sub>: %55,80 – 64,40) ve kısmen az fraksiyonlanma (La/Yb<sub>n</sub> < 30) sergileyen çalışma alanındaki kayaların oluşumu felsik kabuğunun kısmi ergime modeliyle açıklamak doğru görünmemektedir (King vd., 1997). Karahıdır plütunu ve subvolkanik kayaları düşük Nb/La (0,15 – 0,31) ve La/Yb (22,76 – 41,55) oranları ile ortalama alt kıta kabuğuna yakın alana düşmekte ve litosferik mantodan türediğine işaret etmektedir (Şekil 13c). Ayrıca, magmatik kayaların Rb, Th ve U elementlerince zenginleşmesi ve Ba, Nb, Zr ve Ti elementlerince fakirleşmesi (Şekil 11b) dalma-batma magmatizmasıyla ilişkili bileşenleri de içerdiğini gösterir. Bu bileşenlerin kıta-kıta çarpışması öncesi yitim olayından kalan kayıtlar olduğu

söylenbilir. Orta Anadolu'da çarpışma sonrası gelişmiş A-tipi granitlerde benzer şekilde litosferik manto kaynağı ile birlikte dalma-batma ile ilişkili bileşenlerin varlığından bahsedilmiştir (İlbeyli vd., 2004; Köksal vd., 2004). Karahıdır plütunu ve subvolkanik kayaçları artan Rb/Y (6,21 – 10,97) ve Nb/Y (0,64 – 1,04) oranlarıyla yitim zonu zenginleşmesi/kabuksal kirlenmeye uğradığına işaret etmektedir (Şekil 13d). Mantodan türeyen magmalar, kıtasal kabuğun farklı seviyelerine yükselmesi ve kristalizasyonu esnasında kabuk

asimilasyonu ve kabuk kirlenmesine uğrar (Bonin vd., 1998). Bölgedeki kayaçların Ba, Th ve Nb içerikleri sırasıyla 325,00 – 1255,00 ppm, 19,30 – 38,10 ppm ve 12,10 – 20,50 ppm (Çizelge 4) arasında değişmekte ve ortalama kıta kabuğundan yüksek olduğu gözlenmektedir (ortalama kıta kabuğu için Ba=390 ppm; Th=5,6 ppm; Nb=12 ppm, Rudnick ve Fountain, 1995). Bu veriler, bölgedeki kayaçların kıtasal kabuğa yerleşimi ve fraksiyonel kristallenmesi esnasında kabuk tarafından kirlendiğini göstermektedir.



**Şekil 13.** Karahıdır plütunu ve subvolkanik kayaçların **a)** Y/Nb – Rb/Nb (Eby, 1992), **b)** Nb – Y – 3\*Ga (Eby, 1992), **c)** La/Yb – Nb/La (Jahn vd., 1999), **d)** Nb/Y – Rb/Y (Edwards vd., 1991) diyagramlarında gösterimi.

**Figure 13.** Representation of the Karahıdır pluton and subvolcanic rocks in **a)** Y/Nb – Rb/Nb (Eby, 1992), **b)** Nb – Y – 3\*Ga (Eby, 1992), **c)** La/Yb – Nb/La (Jahn et al., 1999), and **d)** Nb/Y – Rb/Y (Edwards et al., 1991) diagrams.

Karahıdır plütunu ve subvolkanik kayaçlarının iz element karakteristikleri, kayaçların litosferik manto (alt kıta kabuğu) ve astenosferik mantodan türediğini göstermektedir. Ayrıca, çarpışma öncesi yitim kayıtları ve üst kıta kabuk tarafından kirletildiğini gösteren farklı bileşenleri de içermektedir. Bölgedeki kayaçların petrojenetik gelişim modeli Köksal vd. (2004) tarafından önerilen modeli desteklemektedir. Jeokimyasal veriler, Karahıdır plütunu ve subvolkanik kayaçlarını oluşturan magmanın dalma-batma ilişkili bileşenlerce modifiye edilmiş astenosferik mantonun incelen kıta kabuğunu eriterek oluştuğuna işaret etmektedir. Magma sığ derinliklere yerleşimi ve kristalleşmesi esnasında kabuksal kirlenmeye uğratılmıştır.

## SONUÇLAR

Avanos'un (Nevşehir) kuzeybatısında yüzeyleyen Geç Kretase yaşlı Karahıdır plütönik ve subvolkanik kayaçların mineralojik-petrografik, tüm kayaç jeokimyası ve mineral kimyası analizlerden elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur;

Karahıdır subvolkanik kayacı Karahıdır plütönünü keserek bölgeye yerleşmiştir. Mineralojik ve petrografik bulgulara göre plütönik kayaç orta-kaba taneli hipidiyomorfik dokuda subvolkanik kayaç ise porfirik dokudadır. Benzer mineral içeriğine sahip olan bu kayaçlar pertitik dokulu ortoklaz, Na'ca zenginleşen plajiyoklaz ( $Ab_{57-98}$ ), kuvars, Fe'ce zenginleşen biyotit (annit-siderofillit) ve Mg-Fe'li hornblent (magnesiohastingsit-ferropargasit) mineralleri içerir.

Jeokimyasal olarak, Karahıdır plütönü ve subvolkanik kayacı kuvars siyenit ve dasit-andezit-trakiandezit porfir bileşimine sahiptir. Kayaçlar, alkali-kalsik ve alkalen, metaluminus ve peraluminus, şoşonitik ve ferroan karakter sergiler. Kayaçların  $Al_2O_3$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O+K_2O$ , FeO BİYE (Rb, Sr, Ba, K) ve NTE içerikleri

yüksek ve  $CaO/Al_2O_3$  oranı, Mg# değeri, Co, Ni ve Sc içerikleri düşüktür. NTE diyagramlarında, ANTE'lerine göre zenginleşmiş HNTE ( $La/Yb_n=16,33 - 29,80$ ) ve düz ANTE desenleri ( $Gd/Yb_n=19,70 - 22,75$ ) ve negatif-Eu (0,39-0,66) anomalisi sunar. İz element yönelimleri biyotit ve feldispat fraksiyonlanmasının etkin olduğunu gösterir. Karahıdır plütönü ve subvolkanik kayaçlarının mineral kimyası ve jeokimya verileri tipik alüminyumlu A-tipi granit özelliklerini yansıtır.

Hornblent ve biyotit bileşimleri subalkalen-alkalen magma karakterini yansıtır. Jeotermobarometrik olarak, amfibol mineralleri için 692 – 804 °C sıcaklık, 0,86 – 1,62 kbar basınç ve -10,97 ile -14,68 bar oksijen fugasitesi, biyotit mineralleri için ise 700 – 761 °C sıcaklık, 0,41 – 1,91 kbar basınç ve -14,94 ile -16,69 bar oksijen fugasitesi değerleri tahmin edilmiştir. Bu verilere göre bölgedeki kayaçlar sığ derinliklerde (1,53 – 7,06 km) ve orta-yüksek oksidan koşullarda kristalleştiği ön görülmüştür. Kayaçlar için tahmin edilen kristalizasyon koşulları (P, T,  $fO_2$ ) A-tipi granitlerin kristalizasyon koşulları ile oldukça uyumludur.

Karahıdır plütönü ve subvolkanik kayaçları Anatolid-Torid Bloğunun çarpışma sonrası kıta kenarı ( $A_2$ ; Eby, 1992'e göre) bölgesel genişleme sürecinde gelişmiştir. Bölgedeki kayaçların iz element karakteristikleri litosferik (alt kıta kabuğu) ve astenosferik mantodan türediğini ve çarpışma öncesi yitim kayıtlarını da barındırdığını göstermektedir. Magma yükselimi esnasında kıta kabuğu tarafından kirletilme ve fraksiyonel kristalleşmeye uğramıştır.

## EXTENDED SUMMARY

*Following the collision of the Anatolide-Tauride Block, Central Anatolian Granitoids (CAG) occurred which exhibit a calc-alkaline (I/H-type) and alkaline (A-type) affinity between Late*

*Cretaceous and Lower Paleocene in the Central Anatolian Crystalline Complex (CACC). The Late Cretaceous Karahıdır pluton and subvolcanic rocks, which are the subject of this study, are in the CAG (Figure 1). Karahıdır pluton and subvolcanic rocks crop out to the north of Nevşehir in a narrow area with an E-W direction in the Ayhan Basin between the Hırkadağ Massif and the İdişdağı Massif (Figures 1 and 2). Subvolcanic rocks formed the source area of the back-arc extensional Ayhan Basin. In this study, petrography, mineral chemistry and geochemistry as well as petrogenesis of the Karahıdır plutonic and subvolcanic rocks were investigated.*

*The rocks in the study area are highly altered and the plutonic rocks are cut by subvolcanic rocks (Figure 3). The Karahıdır pluton is pink in color with a medium-coarse grained phaneritic texture. Karahıdır subvolcanite is observed in gray colors and has a porphyroafanitic texture with coarse feldspar minerals. Petrographically, the Karahıdır pluton is of medium-coarse grained hypidiomorphic texture (Figure 4a–d) and the volcanic rock is of porphyritic texture (Figure 4e–ı). Plutonic and subvolcanic rocks have similar mineral content. However, the rocks show some differences in terms of mineral abundance and alteration products. They contain perthitic orthoclase, plagioclase, quartz, hornblende and biotite minerals as the main component. Amphibole abundance is high in plutonic rock while biotite abundance is high in subvolcanic rock. The matrix of the subvolcanic rocks consists of quartz and feldspar microliths (Figure 4c–ı). Apatite, titanite, zircon, allanite and opaque minerals are observed as accessory minerals. Alterations such as sericitization, chloritization, saussuritization, carbonation, epidotization, argillisation and opacitization are noticeable in these, having developed widely in the rocks.*

*According to the mineral chemistry results, plagioclases have andesine–albite and anorthoclase ( $Ab_{57-98}An_{0.1-41}Or_{2-11}$ ) (Figure 5),*

*whereas biotites have Fe-bearing biotite (annite-siderophyllite) (Figure 6a–b) and hornblendes have Mg-Fe-bearing (magnesiohornblende-tschermakite, dominantly magnesiohastingsite-ferroparhasite) (Figure 7a–b) compositions. Hornblende and biotite compositions represent a subalkaline–alkaline magma character (Figure 6d and 7d). Geothermobarometrically, 692 – 804 °C temperature, 0.86 – 1.62 kbar pressure and -10.97 to -14.68 bar oxygen fugacity values for the amphibole minerals and 700– 761 °C temperature, 0.41 – 1.91 kbar pressure and -14.94 to -16.69 bar oxygen fugacity values for the biotite minerals were estimated (Table 5). According to the data, it was predicted that the magma crystallization occurred in medium-shallow depths (1.53 - 7.06 km) in the continental crust and under medium-high oxidant conditions.*

*According to the whole-rock geochemical data, the Karahıdır pluton and subvolcanic rocks have quartz syenite and dacite porphyry, andesite porphyry and trachyandesite porphyry compositions (Figure 8a). They are characterized by a high total alkali ( $K_2O+Na_2O$ ) content, Fe-index value, large ion lithophile (LIL: Rb, Sr, Ba, K) and rare earth (REE) elements contents, and low abundances of Co, Ni and Sc as well as a low  $CaO/Al_2O_3$  ratio and low Mg# value (Table 4). The rocks exhibit shoshonitic, alkali-calcic to alkaline, metaluminous to peraluminous and ferroan in composition (Figure 9). Trace element tendencies indicate that biotite and feldspar fractionation was effective (Figure 10). The mineralogic-petrographic and geochemical features of the rocks reveal aluminum A-type granite characteristics.*

*In the chondrite normalized REE diagram, the light rare element (LREE;  $La/Yb_n=16.33 - 29.80$ ) shows enrichment with respect to heavy rare elements (HREE); which have flat HNTE patterns ( $Gd/Yb_n=19.70 - 22.75$ ) and presents a negative-Eu (0.39 – 0.66) anomaly (Figure 11a). Slightly fractionated LREE ( $La/Yb_n < 30$ ) and flat HNTE patterns as well as a negative-Eu anomaly*

of the samples imply that the magmatic rocks have a typical A-type granite feature. Negative-Eu anomaly may be associated with the partial melting of plagioclase or the fractional crystallization of plagioclase and/or feldspar.

In the primary mantle (PM) normalized element diagram, all samples present the enrichment of large ion lithophile elements (LILE: Rb, Ba, Th, U and K) and LREE with respect to high field strength elements (HFSE: Nb, Zr, Sm, Ti) (Figure 11b). In the diagram, the enrichment of Rb, Th and U elements and depletion of Ba, Nb, Zr and Ti elements tendencies indicate that the magmatism was derived from a subduction zone. Magmatic rocks expose the remnant record of the subduction event, before the continent-continent collision.

The Y/Nb ratios of the Karahıdır pluton and subvolcanic rocks widely range from 0.96 to 1.57 (Table 4). The Rb/Nb ratios of the aluminum A-type granite rocks are high (9.77 – 14.89), indicating that they contain continental crust components. The rocks fall mostly into the  $A_2$  area in the Y/Nb – Rb/Nb geochemical discrimination diagram (Figure 13a) and show that they developed in the post-collisional continental margin regional extension regime. In the Nb–Y–(3xGa) triple discrimination diagram, it is observed that the samples fall into the  $A_2$  area and shift to the  $A_1$  area over the  $A_1$  and  $A_2$  boundary lines (Figure 13b). It can be concluded that the Karahıdır pluton and subvolcanic rocks contain lithospheric mantle components as well as mafic magma components derived from the mantle.

All mineralogic-petrographic and geochemical features of the Karahıdır pluton and subvolcanic rocks show typical post-collisional aluminum A-type granite features. It does not seem correct to explain the formation of rocks with intermediate composition ( $SiO_2$ : 55.80 – 64.40 wt.%) and slight fractionation ( $La/Yb_n < 30$ ) by the partial melting model of the felsic crust.

The Karahıdır pluton and subvolcanic rocks fall close to the average sub-continental crust with low Nb/La (0.15 – 0.31) and La/Yb (22.76 – 41.55) ratios, indicating that they were derived from the lithospheric mantle (Figure 13c). The Karahıdır pluton and subvolcanic rocks show subduction zone enrichment / crustal contamination with increasing Rb/Y (6.21-10.97) and Nb/Y (0.64 - 1.04) ratios (Figure 13d). The Ba, Th and Nb content of the rocks in the region vary between 325.00 and 1255.00 ppm, 19.30 and 38.10 ppm, and 12.10 and 20.50 ppm, respectively (Table 4). Besides, they were determined to be higher than the average continental crust values (average continental crust for Ba=390 ppm; Th=5.6 ppm; Nb=12 ppm, Rudnick and Fountain, 1995). Geochemical data indicate that the magma forming the Karahıdır pluton and subvolcanic rocks were formed by the melting of the continental crust thinned by the asthenospheric mantle, modified by subduction-related components. The magma had undergone crustal contamination during its emplacement and crystallization at shallow depths.

## KATKI BELİRTME

Bu çalışma, birinci yazarın Yüksek Lisans Tezi'nden üretilmiştir. Araştırma, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından ABAP21F22 nolu proje kapsamında desteklenmiştir. Ayrıca, Nevşehir ili Avanos-Gülşehir ilçeleri civarında yürütülen, “Orta Anadolu Bölgesi Radyoaktif Hammaddeler Aramaları” Projesi kapsamında yapılan etüt ve sondaj çalışmalarına ait verilerden yararlanılmıştır. Katkılarından dolayı kurumlara teşekkür ederiz. Ayrıca, makaleye yapıcı eleştirileriyle katkı sağlayan hakemlere şükranlarımızı sunarız.

## ORCID

Erman Divilioğlu  <https://orcid.org/0000-0002-9468-4284>

Ayşe Orhan  <https://orcid.org/0000-0001-8103-5376>

## KAYNAKLAR / REFERENCES

- Advokaat, E., Van Hinsbergen, D. V., Kaymakçı, N., Vissers, R. & Hendriks, B. (2014). Late Cretaceous extension and Palaeogene rotation-related contraction in Central Anatolia recorded in the Ayhan-Büyükkişla basin. *International Geology Review*, 56(15), 1813–1836.
- Akıman, O., Erler, A., Göncüoğlu, M. C., Güleç, N., Geven, A., Türeli, T. K. & Kadioğlu, Y. K. (1993). Geochemical characteristics of granitoids along the western margin of the Central Anatolian Crystalline Complex and their tectonic implications. *Geological Journal*, 28, 371–382.
- Alçıçek, Ö. N. (2016). *Dadağı (Gülşehir-Nevşehir) Çevresinde Uranyum İçin Jeokimyasal Arama Çalışmaları* [Yayımlanmamış Doktora Tezi]. T.C. Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Anderson, J. L. & Smith, D. R. (1995). The effects of temperature and  $fO_2$  on the Al-in-hornblende barometer. *American Mineralogist*, 80, 549–559.
- Atabey, E. (1989). 1/100.000 ölçekli açınısama nitelikli Türkiye Jeoloji Haritaları Serisi, Kayseri-H 19 paftası. MTA Genel Müdürlüğü.
- Atabey, E., Tarhan, N., Yusufoglu, H. & Canpolat, M. (1988). *Geology of between Hacibektaş, Gülşehir and Kalaba (Nevşehir)-Himmetdede (Kayseri)* (Rapor no: 8523). General Directorate of Mineral Research and Exploration (MTA), (yayımlanmamış).
- Aydın, N. S., Göncüoğlu, M. C. & Erler, A. (1998). Latest Cretaceous magmatism in the Central Anatolian Crystalline Complex: Review of field, petrographic and geochemical features. *Turkish Journal of Earth Sciences*, 7, 259–268.
- Bonin, B. (2007). A-type granites and related rocks: Evolution of a concept, problems and prospects. *Lithos*, 97(1-2), 1–29.
- Bonin, B., Azzouni-Sekkal, A., Bussy, F. & Ferrag, S. (1998). Alkali-calcic and alkaline post-orogenic (PO) granite magmatism: petrological constraints and geodynamic settings. *Lithos*, 45, 45–70.
- Boztuğ, D. & Harlavan, Y. (2008). K-Ar ages of granitoids unravel the stages of Neo-Tethyan convergence in the eastern Pontides and Central Anatolia, Turkey. *International Journal of Earth Sciences*, 97, 585–599.
- Boztuğ, D. (1998). Post-collisional Central Anatolian alkaline plutonism Turkey. *Turkish Journal of Earth Sciences*, 7, 145–165.
- Boztuğ, D., Arehart, G.B., Platevoet, B., Harlavan, Y. & Bonin, B. (2007). High-K, calc-alkaline I-type granitoids from the composite Yozgat batholith generated in a post-collisional setting following continent-oceanic island arc collision in central Anatolia, Turkey. *Mineralogy and Petrology*, 91, 191–223.
- Chappell, B. W. & White, A. J. R., 1974. Two contrasting granite types. *Pacific Geology*, 8, 173–174.
- Clemens, J. D., Holloway, J. R. & White, A. J. R. (1986). Origin of an A-type granite: experimental constraints. *American Mineralogist*, 71, 317–324.
- Collins, W. J., Beams, S. D., White, A. J. R., Chappell, B. W. (1982). Nature and origin of A-type granite with particular reference to southeastern Australia. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 80, 189–200.
- Deer, W. A., Howie & R. A., Zussman, J. (1992). *An Introduction to the Rock-forming Minerals*. Longman Scientific and Technical, ISBN 0470218096, 696 p.
- Demircioğlu, R. (2014). *Gülşehir-Özkonak (Nevşehir) Çevresindeki Kırşehir Masifi ve Örtü Birimlerinin Jeolojisi ve Yapısal Özellikleri* [Yayımlanmamış Doktora Tezi]. T.C. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Deniz, K. & Kadioğlu, Y. K. (2016). Assimilation and fractional crystallization of foid-bearing alkaline rocks: Buzlukdağ intrusives, Central Anatolia, Turkey. *Turkish Journal of Earth Sciences*, 25(4), 341–366.
- Divilioğlu, E. (2022). *Avanos (Nevşehir) Civarındaki Plütonik ve Subvolkanik Kayaçların Mineralojik ve Jeokimyasal Özellikleri* [Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi]. T.C. Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Eby, G. N. (1992). Chemical subdivision of the A-Type granitoids: Petrogenetic and tectonic implications. *Geology*, 20, 641–644.
- Edwards, C., Menzies, M. & Thirlwall, M. (1991). Evidence from Muriah, Indonesia, for The Interplay of Supra-Subduction Zone and Intraplate

- Processes in The Genesis of Potassic Alkaline Magmas. *Journal of Petrology*, 32(3), 555–592.
- Frost, B. R. (1991). Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Significance, (D. H. Lindsley (Ed.)), Volume 25, New York, 509 p.
- Frost, B.R., Barnes, C. G., Collins, W. J. & Arculus, R. J. (2001). A Geochemical Classification for Granitic Rocks. *Journal of Petrology*, 42(11), 2033–2048.
- Frost, C. D. & Frost, B. R. (2011). On ferroan (A-type) granites: their compositional variability and modes of origin. *Journal of Petrology* 52, 39–53.
- Giret, A., Bonin, B. & Leger, J. M. (1980). Amphibole compositional trends in oversaturated and undersaturated alkaline plutonic ring-complexes. *Canadian Mineralogist*, 18, 481–495.
- Göncüoğlu, M. C. (1986). Geochronological data from the southern part (Nigde Area) of the Central Anatolian Massif. *Mineral Research Exploration Bulletin*, 105-106, 83–96.
- Göncüoğlu, M.C., Toprak, V., Kuşçu, İ., Eler, A. & Olgun, E. (1991). *Geology of the western part of the Central Anatolian Massif Part 1: Southern Section* (Report no: 2909, unpublished).
- Hammarstrom, J.M. & Zen, E.A. (1986). Aluminium in hornblende: An empirical igneous geobarometer. *American Mineralogist*, 71, 1297–1313.
- Ishihara, S. (1977). The magnetite-series and ilmenite-series granitic rocks. *Mining Geology*, 27, 293–305.
- İlbeyle, N., Pearce, J. A., Thirlwall, M. F. & Mitchell, J.vG. (2004). Petrogenesis of collision-related plutonics in Central Anatolia, Turkey. *Lithos*, 72, 163–182.
- Jahn, B. M., Wu, F. Y., Lo, C. H. & Tsai, C. H. (1999). Crust–mantle interaction induced by deep subduction of the continental crust: geochemical and Sr–Nd isotopic evidence from post collisional mafic–ultramafic intrusions of the northern Dabie complex, central China. *Chemical Geology*, 157, 119–146.
- Kadioğlu, Y. K., Dilek, Y. & Foland, K. A. (2006). Slab break-off and syncollisional origin of the Late Cretaceous magmatism in the Central Anatolian crystalline complex. *Geological Society of America (special paper)*, 409, 381–415.
- King, P. L., White, A. J. R., Chappell, B. W., Allen, C. M. (1997). Characterization and Origin of Aluminous A-type Granites from the Lachlan Fold Belt, Southeastern Australia. *Journal of Petrology*, 38, 3, 371–391.
- Koç, A. (2021). Ayhan Havzası'nın (Orta Anadolu) litolojik haritalaması ve jeolojik çıkarımlar: Bir uzaktan algılama ve arazi çalışması entegrasyonu. *Türkiye Jeoloji Bülteni*, 64(3), 309–348. <https://doi.org/10.25288/tjb.913294>
- Köksal, S. (1996). *İdiş Dağı-Avanos yöresinin jeolojik ve petrolojik özellikleri (Nevşehir-Orta Anadolu)* [Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi]. Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Köksal, S. & Göncüoğlu, M. C. (2008). Sr and Nd isotopic characteristics of some S-I and A-type granitoids from Central Anatolia. *Turkish Journal of Earth Sciences*, 17, 111–127.
- Köksal, S., Göncüoğlu, M. C. & Floyd, P. A. (2001). Extrusive members of postcollisional A-Type magmatism in Central Anatolia: Karahıdır volcanics, İdisdağı-Avanos area, Turkey. *International Geology Review*, 43, 683–694.
- Köksal, S., Romer, R. L., Göncüoğlu, M. C. & Toksoy, F. (2004). Timing of post-collisional H-type to A-type granitic magmatism: U–Pb titanite ages from the Alpine central Anatolian granitoids (Turkey). *International Journal of Earth Sciences*, 93, 974–989.
- Le Maitre, R. (1984). A proposal by the IUGS Sub commission on the Systematics of Igneous Rocks for a chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali silica (TAS) diagram. *Australian Journal of Earth Sciences*, 31, 243–255.
- Leake, B. E., Woolly, A. R., Arps, C. E. S., Birch, W. D., Gilbert, M. C., Grice, J. D., Hawthorne, F. C., Kato, A., Kisch, H. J. & Krivovichev, V. G. (1997). Nomenclature of Amphiboles. Report of the Subcommittee on Amphiboles of the International Mineralogical Association Commission on New Minerals Names. *European Journal of Mineralogy*, 9, 623–651.
- Lefebvre, C., Peters, M. K., Wehrens, P. C., Brouwer, F. M., Van Roermund, H. L. M. (2015). Thermal history and extensional exhumation of a high-temperature crystalline complex (Hirkadağ



- Massif, Central Anatolia). *Lithos*, 238(15), 156–173.
- Loiselle, M. C. & Wones, D. R. (1979). Characteristics of anorogenic granites. *Geological Society of America (Abstracts with Programs)*, 11, 468 p.
- Luhr, J. F., Carmichael, I. S. E. & Varekamp, J. C. (1984). The 1982 eruptions of El Chicón Volcano, Chiapas, Mexico: Mineralogy and petrology of the anhydrite-bearing pumices. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 23, 69–108.
- Maniar, P. D. & Piccoli, P. M. (1989). Tectonic discrimination of granitoids. *Geological Society of America Bulletin*, 101, 635–643.
- Molina, J. F., Scarrow, J. H. & Montero, F. B., 2009. High-Ti amphibole as a petrogenetic indicator of magma chemistry: evidence for mildly alkalic-hybrid melts during evolution of Variscan basic-ultrabasic magmatism of Central Iberia. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 158, 69–98.
- Nachit, H., Razafimahefa, N., Stussi, J. M. & Carron, J. P. (1985). Composition chimique des biotites et typologie magmatique des granitoides. *Comptes Rendus Hebdomadaires de l'Académie des Sciences*, 301(11), 813–818.
- Okay, A. & Tüysüz, O. (1999). Tethyan Sutures of northern Turkey. *Geological Society London Special Publications*, 156(1), 475–515.
- Orhan, A., Akçe, M. A. & Divilioğlu, E. (2022). *Nevşehir-Niğde Bölgesi Plütonik Kayaçların Mineral Bileşimleri ve Kristalizasyon Koşullarının (P-T) Araştırılması* (Proje no: ABAP21F22.). NEÜBAP Nevşehir, 74 s. (yayınlanmamış).
- Orhan, A. & Demirbilek, M. (2018). Kapadokya bölgesi (Nevşehir, Orta Anadolu) kalk-alkalen ve alkalen plütonik/subvolkanik kayaçların petrografik ve jeokimyasal özellikleri. *Türkiye Jeoloji Bülteni*, 61(1), 23–50. <https://doi.org/10.25288/tjb.358171>
- Patino Douce, A.E. (1997). Generation of metaluminous A-type granites by low-pressure melting of calc-alkaline granitoids. *Geology*, 25, 743–746.
- Rickwood, P. C. (1989). Boundary lines within petrologic diagrams which use oxides of major and minor elements. *Lithos*, 22, 47–263.
- Ridolfi, F. (2021). Amp-TB2: An updated model for calcic amphibole thermobarometry. *Minerals*, 11(3), 324.
- Ridolfi, F., Renzulli, A. & Puerini, M. (2010). Stability and chemical equilibrium of amphibole in calc-alkaline magmas: an overview, new thermobarometric formulations and application to subduction-related volcanoes. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 160, 45–66.
- Rollinson, H. R. (1993). *Using geochemical data: evolution, presentation, interpretation*. Longman Scientific and Technical, 352.
- Rudnick, R. L. (1995). Nature and composition of the continental crust: a lower crustal perspective. *Reviews of Geophysics*, 33, 267–309.
- Schmidt, M. W. (1992). Amphibole composition in tonalite as a function of pressure: an experimental calibration of the Al-in-hornblende barometer. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 110, 304–310.
- Seymen, İ. (1981). Kaman (Kırşehir) dolayında Kırşehir Masifi'nin stratigrafisi ve metamorfizması. *Türkiye Jeoloji Bülteni*, 24(2), 7–14. [https://jmo.org.tr/resimler/ekler/049a9571563f351\\_ek.pdf](https://jmo.org.tr/resimler/ekler/049a9571563f351_ek.pdf)
- Sun, S. S. & McDonough, W. F. (1989). Chemical and isotopic systematic of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. In A.D. Saunders & M.J. Norry, (Eds.), *Magmatism in the Ocean Basins* (pp. 313-345). Geological Society, London, Special Publications, 42.
- Tischendorf, G., Gottesmann, B., Förster, H. J. & Trumbull, R. B. (1997). On Li-bearing micas: Estimating Li from electron microprobe analyses and an improved diagram for graphical representation. *Mineralogical Magazine*, 61(408), 809–834.
- Tulloch, A. J., Challis, G. A. (2000). Emplacement depths of Paleozoic- Mesozoic plutons from western New Zealand estimated by hornblende- Al geobarometry. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, 43(4), 555–567.
- Uchida, E., Endo, S., Makino, M. (2007). Relationship between solidification depth of granitic rocks and formation of hydrothermal ore deposits. *Resource Geology*, 57(1), 47–56.

- Uçakcıoğlu, S. (1988). *Nevşehir (Gülşehir) ve Civarı Uranyum Aramaları Raporu* (Rapor no: 8453). MTA Derleme Raporu.
- Vache, R. (1963). Akdağmadeni kontakt yatakları ve bunların Orta Anadolu Kristalinine karşı olan jeolojik çevresi. *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*, 60, 22–36.
- Van Hinsbergen, D. J. J., Maffione, M., Plunder, A., Kaymakçı, N., Ganerød, M., Hendriks, B. W. H., Corfu, F., Gürer, D., Gelder, G.I.N.O., Peters, K., McPhee, P. J., Brouwer, F. M., Advokaat, E., Vissers, R. L. M. (2016). Tectonic evolution and paleogeography of the Kırşehir Block and the Central Anatolian Ophiolites, Turkey. *Tectonics*, 35(4), 983–1014.
- Whalen, J. B., Currie, K. L., Chappell, B. W. (1987). A-type granites: geochemical characteristics, discrimination and petrogenesis. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 95, 407–419.
- Whalen, J. B., Jenner, G. A., Longstaffe, F. J., Robert, F. & Garipey, C. (1996). Geochemical and isotopic (O, Nd, Pb and Sr) constraints on A-type granite petrogenesis based on the Topsails igneous suite, Newfoundland Appalachians. *Journal of Petrology*, 37(6), 1463–1489.
- Whitney, D. L., Hamilton, M. A. (2004). Timing of high-grade metamorphism in central Turkey and the assembly of Anatolia. *Journal of the Geological Society*, 161(5), 823–828.
- Whitney, D. L., Teyssier, C., Dilek, Y., Fayon, A. K., (2001). Influence of orogen-normal collision vs. wrench-dominated tectonics on metamorphic P-T-t paths, Central Anatolia Crystalline Complex, Turkey. *Journal of Metamorphic Geology*, 19(4), 411–432.
- Winchester, J., Floyd, P. A. (1977). Geochemical Discrimination of Different Magma Series and Their Differentiation Products Using Immobile Elements. *Chemical Geology*, 20, 325–343.
- Wones, D. R. (1989), Significance of the assemblage titanite+magnetite+quartz in granitic rocks. *American Mineralogist*, 74, 744–749.
- Wu, F., Sun, D., Huimin, L., Jahn, B. & Wilds, S., 2002. A-type granites in northeastern China: age and geochemical constraints on their petrogenesis. *Chemical Geology*, 187, 143–173.
- Yalınız, K. M., Floyd, P. & Göncüoğlu, M. C. (1996). Suprasubduction zone ophiolites of Central Anatolia: geochemical evidence from the Sarıkaraman ophiolite, Aksaray, Turkey. *Mineralogical Magazine*, 60, 697–710.
- Yalınız, M. K. ve Göncüoğlu, M. C. (1998). Orta Anadolu ofiyolitlerinin genel jeolojik özellikleri ve dağılımı. *Yerbilimleri*, 19(2), 19–30.
- Yang, Z. Y., Wang, Q., Zhang, C., Dan, W., Zhang, X. Z., Qi, Y., Xia, X. P. & Zhao, Z. H. (2018). Rare earth element tetrad effect and negative Ce anomalies of the granite porphyries in southern Qiangtang Terrane, central Tibet: new insights into the genesis of highly evolved granites. *Lithos*, 312–313, 258–73.



**Orta Anadolu Volkanik Bölgesi'nde (OAVB) Piroklastik Kayacın Hidrotermal Alterasyonu Sırasında Gözlenen Mineralojik ve Jeokimyasal Değişimler: Doğal Oluşum Koşullarının Simülasyonu**

*Mineralogical and Geochemical Changes During Hydrothermal Alteration of Pyroclastic Rock in the Central Anatolian Volcanic Province (CAVP): Simulating Natural Formation Conditions*

**Lütfiye Akın<sup>1</sup> , H. Evren Çubukçu<sup>1</sup> **

<sup>1</sup> *Hacettepe Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 06800, Beytepe/Ankara*

• Geliş/Received: 05.12.2022 • Düzeltilmiş Metin Geliş/Revised Manuscript Received: 20.01.2023 • Kabul/Accepted: 04.02.2023  
• Çevrimiçi Yayın/Available online: 02.04.2023 • Baskı/Printed: 30.04.2023

*Araştırma Makalesi/Research Article*

*Türkiye Jeol. Bül. / Geol. Bull. Turkey*

**Öz:** Orta Anadolu Volkanik Bölgesi'nde (OAVB) geniş alanlarda yayılım gösteren piroklastik akıntı birimleri çoğu zaman hidrotermal alterasyona maruz kalmış şekilde bulunmaktadır. Bu çalışma, bölgede farklı koşullar altında gerçekleşen hâkim alterasyon tipini saptamak, ikincil mineral oluşumunu etkileyen fizikokimyasal koşulları ortaya koymak ve hâkim jeolojik süreçlere yaklaşımda bulunmak amacıyla gerçekleştirilmiştir. Zelve ignimbiriti bölgede en fazla hidrotermal alterasyona uğramış piroklastik akıntı birimlerinden birini temsil etmektedir. Akıntı birimine ait ilksel pomza örnekleri, alkali çözeltiler ile kontrollü koşullar altında tepkimeye sokulmuş ve alterasyon sonucu oluşan zeolit mineralleri incelenmiştir. Bu kapsamda yürütülen deneysel çalışmalar, bölgede etkin hidrotermal koşullar göz önünde bulundurularak, otojenik basınç altında ve yaklaşık 150 °C sıcaklıkta NaOH, KOH ve NaHCO<sub>3</sub> gibi alkali çözelti aktivite ajanları kullanarak gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen reaksiyon ürünleri X-ışını difraksiyonu (XRD) ile tanımlanmış ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) çalışmalarıyla oluşan ürünler karakterize edilmiştir. Sonuç olarak, filipsit (K- ve Na-), analsim, mordenit ve şabazit gibi zeolit mineralleri sentezlenmiştir. Gerçekleştirilen çalışmalar, ilksel camdan itibaren gerçekleşen hidrotermal alterasyonda NaOH alkali çözeltisinin, zeolit mineralinin oluşumunda etkin aktivite ajanı olduğunu ortaya koymaktadır. Bununla birlikte, bölgede doğal olarak oluşan zeolit mineralleri (analsim, filipsit, şabazit, mordenit, klinoptilolit ve eriyonit) ile deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen ürünlerin örtüştüğü belirlenmiştir. Alterasyon ürünleri ana ve iz element bileşimleri başlangıç malzemesine göre belirgin farklılıklar göstermektedir. Ürünlere ait CaO, K<sub>2</sub>O ve Na<sub>2</sub>O ana oksit bileşimlerinde zenginleşme, Rb, Ba ve P gibi elementlerde tüketilme gözlenmiştir. Bu durum, özellikle zeolit oluşumu sırasında başlangıç malzemesi ile çözelti arasında gerçekleşen element değişimleri ile açıklanabilmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Alterasyon, deneysel mineraloji, hidrotermal reaksiyon, ignimbirit, sentez, zeolit.

**Abstract:** The majority of the pyroclastic flow deposits in the Central Anatolia Volcanic Province (CAVP) have already been subjected to hydrothermal alteration. In this study, we aimed to identify the dominant alteration type under different conditions and reveal the physicochemical conditions and geological processes that influenced secondary mineral formation. The Zelve ignimbrite represents one of the most hydrothermally altered pyroclastic flow units in the study area. Juvenile pumice fragments from the Zelve ignimbrite were reacted with alkaline solutions under controlled experimental conditions, and reaction products in the form of zeolites were identified. Experimental studies were carried out under autogenic pressure and using alkaline solution activity agents such as NaOH, KOH, and NaHCO<sub>3</sub> at a temperature of 150 °C, considering the most effective hydrothermal conditions in the region. The reaction products obtained in experimental studies were identified by X-ray diffraction (XRD) and characterized

by scanning electron microscopy (SEM). As a result, zeolite minerals such as phillipsite (K- and Na-), analcime, mordenite, and chabazite were synthesized. We concluded that NaOH alkaline solution is an effective activity agent in the formation of zeolite minerals during hydrothermal alteration of a juvenile volcanic product. In addition, zeolite phases naturally crystallizing in the region (analcime, phillipsite, chabazite, mordenite, clinoptilolite, and erionite) mostly coincide with the reaction products from experimental studies. Major and trace element compositions of reaction products exhibited distinct differences with respect to starting composition. Reaction products were enriched in major oxides of Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O and CaO, whereas they were depleted in trace element concentrations of Rb, Ba and P. This indicates elemental exchange occurred between the solution and starting material to form zeolites.

**Keywords:** Alteration, experimental mineralogy, hydrothermal reaction, ignimbrite, synthesis, zeolites.

## GİRİŞ

Zeolit mineralleri, düzenli gözenek boyutu ve kristal yapısına sahip kristalleşmiş silikatlar olarak tanımlanmaktadır (Sherman, 1999; Hou vd., 2013). Katalizör, yüzey tutuculuk ve iyon değiştirme gibi potansiyel uygulamaları nedeniyle birçok araştırmanın konusu olmuştur (Bonetto vd., 1992; Wang vd., 2012; Hou vd., 2013). Kristal şekil ve boyutlarından kaynaklanan özellikleri önemli kristalleşme süreçlerini ortaya koymaktadır (Lu vd., 2006; Zhang vd., 2011). Özellikle yüzey tutuculuk ve katyon değişimi, bu grup minerallerin sentezlenerek üretilmesine olanak sağlamıştır. Bu kapsamda gerçekleştirilen ilk çalışmada, potasyum silikat ve sodyum alüminat cam bir tüp içerisinde ısıtılarak levyinit minerali elde edilmiştir. Daha sonraki çalışmalarda ise şabazit ve mordenit gibi bilinen doğal zeolit mineralleri ile birlikte sentetik zeolitler de üretilmeye başlanmıştır (Barrer, 1948).

Hidrotermal alterasyon ile sentezleme çalışmalarında volkan camı, çoğunlukla Si ve Al kaynağı olarak kullanılmaktadır. Volkan camı çevresel koşullar altında duraylı kalamayarak kimyasal süreçler sonucunda termodinamik olarak daha duraylı olan ikincil fazlara dönüşmektedir. Ortalama sıcaklığın olduğu, kısa süreli bir alterasyon sonucunda, kristalleşme ile birlikte simektit ve zeolit gibi fazların oluşumu kolaylıkla gerçekleşmektedir (Rani vd., 2012). Volkan camının kimyası hidrotermal alterasyon sonucu oluşacak olan ikincil fazların karakterinin belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Bazaltik bileşimdeki volkanik bir birimin

alterasyonu sonucu saponit gibi minerallerin oluşumu gözlenirken silis içeriği fazla olan kayaçlarda sıklıkla zeolit oluşumu gözlenmiştir (Banfield ve Barker, 1998; Thien vd., 2015). Özellikle laboratuvar ortamında gerçekleştirilen hidrotermal alterasyon çalışmalarında volkan camının kimyası, ikincil fazların oluşumunda etkili olan süreçleri anlamada ve kontrolünde önemli bir role sahiptir. Bu gibi çalışmalarda kullanılan çözeltilerin yüksek Na konsantrasyonunun da simektit ve zeolit minerallerinin oluşumunda etkili olduğu ortaya konmuştur (Tomita vd., 1993; Rani vd., 2012).

Doğal zeolitlerin oluşumu, düşük sıcaklık hidrotermal alterasyon ile gerçekleşmekte ve bu sürecin sonucunda farklı mineral birliktelikleri meydana gelmektedir. Surtsey volkanik adası bazaltik tefra ürünlerinin deniz suyu baskın hidrotermal alterasyonu sonucunda ikincil olarak simektit, filipsit, analsim ve az miktarda opal ve şabazit oluşumu gözlenmiştir (Jakobsson ve Moore, 1986; Sheppard ve Hay, 2001). Bununla birlikte, piroklastik akıntı birimleri üzerinde gerçekleştirilen çalışmalarda ortalama bir soğuma sıcaklığında bile alterasyonun gerçekleşebileceği ve zeolit fazların kristalleşebileceği belirlenmiştir. Bu durum jeolojik otoklav olarak adlandırılmakta ve zeolit oluşumunda etkin süreç ignimbiritlerin soğuması sırasında meydana gelen buhar fazı olarak görülmektedir. Açık hidrolojik sistemde gelişen alterasyona benzeyen jeolojik otoklav, benzer alterasyon mineralojisi sunmaktadır. Bu tarz sistemlerde, hidrotermal alterasyon sonucunda

genellikle filipsit, şabazit gibi karakteristik zeolitler oluşmaktadır (Sheppard ve Hay, 2001).

Orta Anadolu Volkanik Bölgesi'nde (OAVB; Toprak ve Göncüoğlu, 1993) mostra veren Miyosen-Pliyosen yaşlı piroklastik akıntı birimleri, petrolojik, jeokimyasal ve volkanolojik birçok çalışmanın konusu olmuştur (Innocenti vd., 1975; Le Pennec vd., 1994; 2005; Mues-Schumacher ve Schumacher, 1996; Temel vd., 1998; Viereck-Goette vd., 2010; Aydar vd., 2012; Akin vd., 2019; 2021). Bölgede alterasyon gelişimi ve zeolit oluşumları üzerine sadece birkaç çalışma yapılmıştır (Temel ve Gündoğdu, 1996; Dogan, 2003; Çiflikli, 2020). Bu çalışma, özellikle ignimbiritlerin alterasyona bağlı olarak gelişen mineralojik ve jeokimyasal değişimlerine odaklanmıştır. Zelve ignimbiriti en yaşlı (9,12 My; Aydar vd., 2012) piroklastik akıntı birimlerinden birini temsil etmektedir. Bölgede yoğun alterasyon özelliklerine sahip Zelve ignimbiritine ait pomza geri düşme seviyesi laboratuvar ortamında hidrotermal alterasyona maruz bırakılmıştır. Deneysel sonucu oluşan reaksiyon ürünleri mineralojik ve jeokimyasal olarak karakterize edilmiştir. Böylelikle hidrotermal alterasyon yoluyla zeolit zengin alterasyon zonlarının oluşumunun anlaşılması amaçlanmıştır.

## MANTIKSAL TEMEL

### Zeolit Yapısı ve Sentezleme Süreci

Zeolit kristalinin en küçük yapı birimi  $\text{SiO}_4$  ve/veya  $\text{AlO}_4$  dörtyüzlüdür. Merkezde  $\text{Si}^{+4}$  veya  $\text{Al}^{+3}$  iyonu, köşelerde bulunan oksijen iyonları ile birlikte bu dörtyüzlüyü oluşturmaktadır.  $\text{SiO}_4$  veya  $\text{AlO}_4$  dörtyüzlülerinden (tetrahedronlardan) itibaren oluşan birincil yapılar daha sonra birleşerek ikincil yapı birimlerini oluşturarak daha büyük yapılar olan çok yüzlüleri (polihedronlar) meydana getirmektedirler (Armbruster ve Gunter, 2001).  $\text{Al}^{+3}$  iyonunu kristal yapıda meydana getirdiği eksik yük dengesi, ek artı yüklü bir iyon

kaynağı tarafından sağlanarak kararlı kristal yapısı oluşmaktadır. Kristal kafes yapısında gerçekleşen bu dizilim genellikle bal peteğine benzer şekilde gelişmektedir. Kimyasal bileşimleri benzer olan zeolitler genellikle kendilerine özgü kristal yapıları ile birbirlerinden ayrılmaktadırlar. Zeolitlerin moleküler elek özelliği, dörtyüzlülerin birleşimi sonucunda meydana gelen çok yüzlülerin kanallar oluşturması ve katyonların bu kanallar içerisinde kolaylıkla yer değiştirebilmesinden kaynaklanmaktadır (Armbruster ve Gunter, 2001).

Bugüne kadar gerçekleştirilen laboratuvar çalışmaları sonucunda üretilen sentetik zeolitler genellikle ticari kullanıma hizmet adına üretilmiştir (Trejda vd., 2010; Morales-Pacheco, 2011; Xue vd., 2012). Bu mineraller çoğunlukla daha önceden belirlenen sıcaklık ve basınç koşulları altında gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda meydana gelmişlerdir. Kristalleşme,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  bileşimine sahip jelin oluşumu ile başlamaktadır. Silisyum ve alüminyum kaynağı olarak genellikle benzer kimyalara sahip hem sentetik hem de doğal malzemeler kullanılmaktadır. Laboratuvar ortamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalar ile traktitik bileşime sahip camın hidrotermal alterasyonu sonucunda (yaklaşık 200 °C), filipsit ve şabazit gibi zeolit grubu minerallerinin kristalleşebileceği ortaya konmuştur (De Gennaro vd., 1999). Bununla birlikte, obsidyenin otojenik basınç altında NaOH ve KOH gibi alkali çözeltilerle kimyasal reaksiyonu sonucunda zeolit minerallerinden filipsitin en yaygın kristal faz olduğu belirlenmiştir (Kawano ve Tomita, 1997). Özellikle son zamanlarda artan bir şekilde kullanılan termik santral uçucu külleri, zeolit oluşturmak için oldukça uygun ilksel malzeme olarak görülmektedir. Uçucu küllerin hidrotermal alterasyonu sonucunda ise çoğunlukla analsim, gimelinit ve filipsit gibi doğal zeolitler ile NaA ve NaP1 gibi sentetik zeolitlerin oluştuğu gözlenmiştir (Font vd., 2009; Kumar vd., 2009; Goni vd., 2010).

## **Zeolitleşmiş İgnimbiritlerin Genel Jeolojisi**

Orta Anadolu Volkanik Bölgesi (OAVB), Türkiye'nin en önemli volkanik bölgeleri içerisinde yer almaktadır (Şekil 1a). Geç Miyosen'den itibaren kompleks tektonik süreçlerin etkisi altında olan bölge, beraberinde yoğun bir volkanizmaya ev sahipliği yapmıştır (Pasquare, 1968; Temel vd., 1998; Viereck-Goette vd., 2010; Aydar vd., 2012). Geç Miyosen'den Geç Kuvaterner'e kadar geçen sürede bölgede etkin tektonizma sonucu gelişen basenlerde, volkanizma ürünleri ile beraber karasal-gölsel sedimanların çökelişi de gerçekleşmiştir (Aydar vd., 2012; Göz vd., 2014). Kapadokya yöresi ise Orta Anadolu Volkanik Bölgesi'nde içerisinde yer alan ve Üst Miyosen-Holosen yaşlı ignimbirit, volkanik kül çökelleri ve lav akıntıları gibi volkanik ürünler ile bunlarla ara katmanlı olarak gelişen karasal-gölsel sedimaner birimleri içermektedir. Volkanik birimlerin stratigrafileri çeşitli tarihlendirme yöntemleri ile ortaya konmuştur (Innocenti vd., 1975; Pasquare vd., 1988; Le Pennec vd., 1994; 2005; Temel vd., 1998; Aydar vd., 2012). Pasquare (1968)'nin tanımladığı Ürgüp Formasyonu içerisinde Kavak, Zelve, Sarımadentepe, Sofular, Cemilköy, Tahar, Gördeles ve Kızılkaya gibi piroklastik akıntı birimleri, Topuzdağ ve Çataltepe lav akıntıları ile Bayramhacılı ve Kışladağ sedimaner birimler yer almaktadır.

Bölgede daha önceden gerçekleştirilen çalışmalar, gölsel çökellerin yayılımını ve bu birimlerin piroklastik akıntı birimleri ile ilişkisi, su-piroklastik akıntı birimi arasında gerçekleşen alterasyon ve bunun sonucunda ortaya çıkan ikincil mineralizasyonun niteliklerini ortaya koymaya çalışmıştır (Temel ve Gündoğdu, 1996; Dogan, 2003). Özellikle kanserojen zeolit minerallerinin oldukça yoğun olarak gözlemlendiği Tuzköy ve Sarıhıdır-Bayramhacılı-Bozca sektörlerinde en etkin akıntı birimi olan Zelve ignimbiritine ev sahipliği yapmaktadır (Şekil 1b). Bölgede zeolit minerallerinin varlığı ilk olarak Karain, Tuzköy ve Sarıhıdır köylerinde artan mezotelyoma

hastalığını neden ile yapılan çalışmalar sırasında mineralojik araştırmalar sonucunda eriyonit minerallerinin keşfi ile ortaya konmuştur (Saracci vd., 1982; Dogan, 2003; Carbone vd., 2007). Geniş alanlarda yayılım gösteren riyolitik karakterdeki ignimbiritlerin açık ve/veya kapalı hidrolojik sistemlerdeki çözelti ile etkileşiminin, eriyonit oluşumunu tetiklemiş olabileceği daha önce yapılan çalışmalarda belirtilmiştir (Surdam ve Sheppard, 1978; Temel ve Gündoğdu, 1996). Zelve ignimbiriti, beyaz, 5 – 12 m kalınlığında, neredeyse tamamen camsı riyolitik pomzadan oluşan taban Pliniyen geri düşme ürünlerinden ve kalınlığı ortalama 60 m olan pembe renkte tek bir akıntı seviyesinden oluşmaktadır (Le Pennec vd., 1994; Mues-Schumacher ve Schumacher, 1996; Aydar vd., 2012; Çiner vd., 2015; Çiner ve Aydar, 2019). Devitrifikasyon ve alterasyon zaman zaman volkanik camın zeolit içeren agregalara dönüşmesine neden olmaktadır. Özellikle hastalığın en çok görüldüğü Tuzköy ve Sarıhıdır köyleri Kızılkaya kıyısında, ileri derecede alterasyona uğramış olan Zelve ignimbiriti üzerine kurulmuştur (Şekil 1b ve c).

## **MATERYAL VE YÖNTEM**

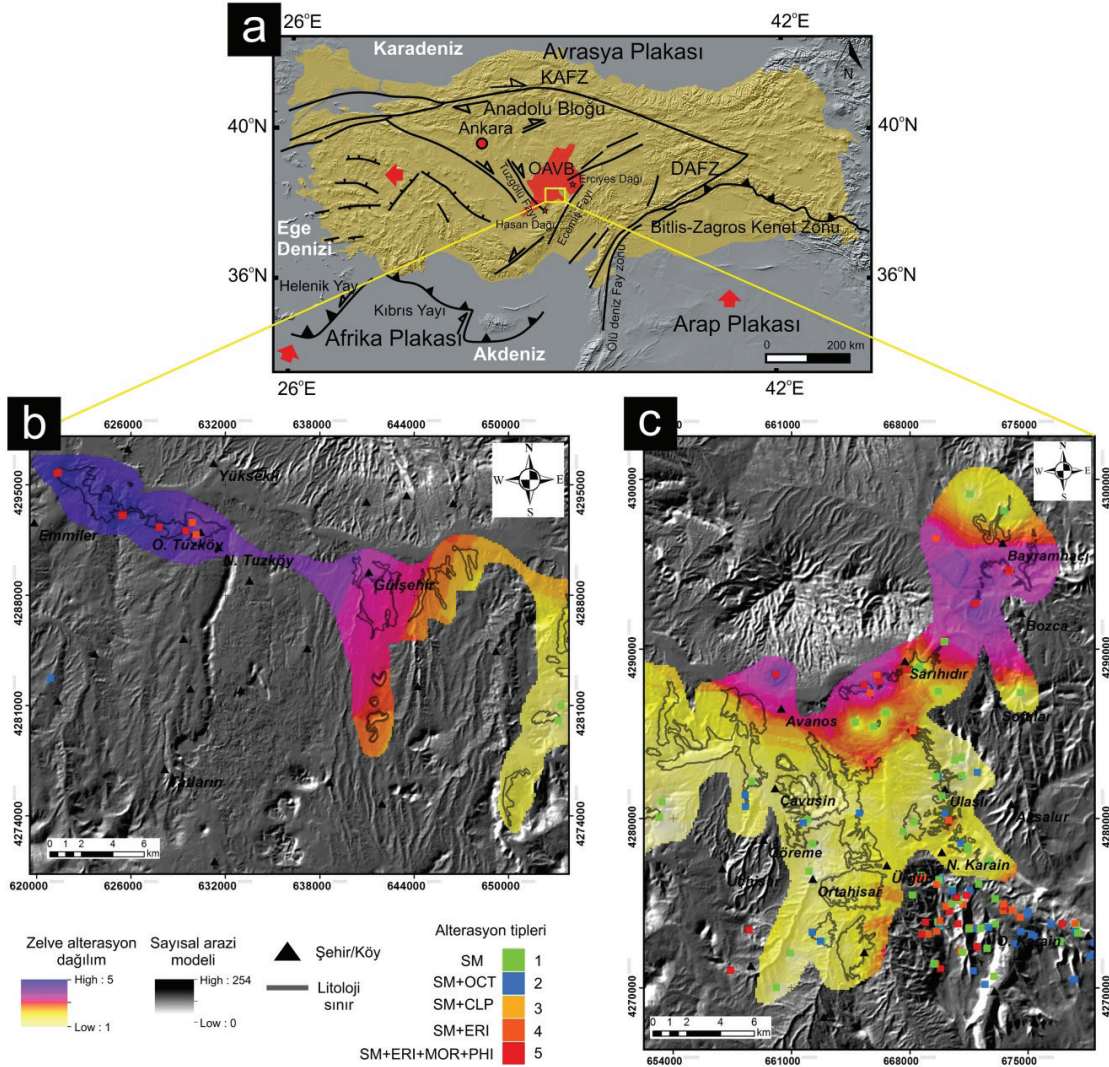
Bu bölümde, gerçekleştirilen deneysel çalışmaların sistematiği ve kullanılan kimyasallar ile başlangıç malzemesi hakkında genel bilgiler verilmiştir.

### **Materyal**

Laboratuvar ortamında gerçekleştirilen alterasyon deneyleri için örnek, çalışma alanında geniş yayılıma sahip ve çoğunlukla alterasyonun yoğun olarak gözlemlendiği piroklastik akıntı birimi olan Zelve ignimbiritinden seçilmiştir. Bu kapsamda birime ait pomza geri düşme seviyesi içerisinden temiz ve altere olmamış pomza örnekleri serbestleştirilmiştir. Kontrollü alterasyon deneyleri sırasında kullanılan volkanik malzemeye ait ilksel özellikler Çizelge 1'de verilmiştir. Birimlerin ana

oksit bileşimlerinden itibaren hesaplanan Si:Al oranı yaklaşık olarak 4,7 civarındadır (Şekil 2c). Ayrıca birime ait pomzalarda amfibol, plajiyoklaz,

biyotit, kuvars gibi pirojenik mineraller de bulunmaktadır.



**Şekil 1. a)** Türkiye'nin tektonik özelliklerini ve çalışma alanının konumunu gösteren harita. (KAFZ: Kuzey Anadolu Fay Zonu; DAFZ: Doğu Anadolu Fay Zonu). Orta Anadolu Volkanik Bölgesi (OAVB) kırmızıyla vurgulanmıştır. **b ve c)** Çalışma alanına ait alterasyon haritası. Kırmızı bölgeler alterasyonun en yoğun olduğu alanları göstermektedir. Haritada genel hidrotermal alterasyon tipleri ve baskın alterasyon mineralojisi grup sembolleri ile gösterilmektedir (SM: Simektit; SM + OCT: Simektit + Opal CT; SM + CLP: Simektit + Klinoptilolit; SM + ERI: Simektit + Eriyonit; SM + ERI + MOR + PHI: Simektit + Eriyonit + Mordenit + Filipsit).

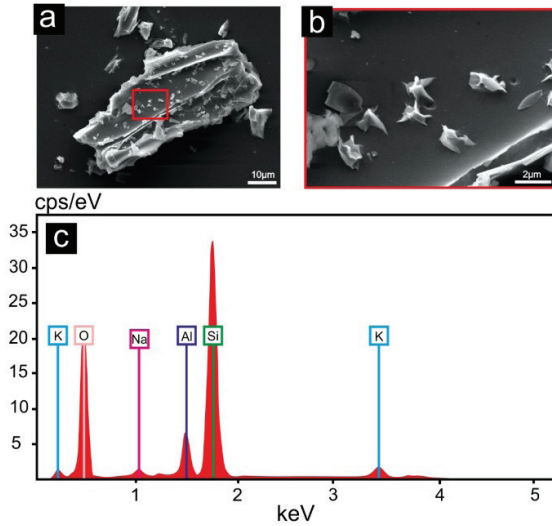
**Figure 1. a)** Map showing tectonic features of Turkey and location of the study area. (NAFZ: North Anatolian Fault Zone; EAFZ: East Anatolian Fault Zone). Central Anatolian Volcanic Province (CAVP) is highlighted in red. **b and c)** Alteration map of the study area. The red zones indicate areas where alteration is most intense. The map indicates general types of hydrothermal alteration and group symbols related to dominant alteration mineralogy (SM: Smectite; SM + OCT: Smectite + Opal CT; SM + CLP: Smectite + Clinoptilolite; SM + ERI: Smectite + Erionite; SM + ERI + MOR + PHI: Smectite + Erionite + Mordenite + Phillipsite).

**Çizelge 1.** Başlangıç malzemesine ait temsili SiO<sub>2</sub> ve kristal içeriği ile örnekte bulunan ana ve aksesuar mineral fazları. SiO<sub>2</sub> ve kristal içeriği Temel vd. (1998) ve Viereck-Goette vd. (2010)'den alınmıştır.

**Table 1.** Representative SiO<sub>2</sub> and crystal content of the starting material and their main and accessory mineral phases. SiO<sub>2</sub> and crystal content were obtained from Temel et al. (1998) and Viereck-Goette et al. (2010).

Birim	SiO <sub>2</sub> içeriği	Kristal içeriği	Ana mineral			Aksesuar mineral	
			Pl	Bio	Amp	Ox	Zr
Zelve	69–72%	5–10%	An <sub>47-60</sub>	Mg <sub>#60-64</sub>	Mg <sub>#60-69</sub>		

Pl: Plajiyoklaz; Bio: Biotit; Amp: Amfibol; Ox: Oksit; Zr: Zirkon; Mg#: Mg/(Mg+Fe)\*100



**Şekil 2.** a ve b) Volkan camı taramalı elektron mikroskop SE (Secondary Electron) görüntüsü ve b) volkan camı üzerinde gözlenen simektit oluşumları. c) Deneysel çalışmalarda kullanılan ilksel malzemeye ait volkan camı EDS analizi.

**Figure 2.** a and b) Scanning electron microscope secondary electron (SE) image of volcanic glass and b) image of smectite formations observed on volcanic glass. c) EDS analysis of volcanic glass used in experimental studies.

## Yöntem

### Örnek hazırlama

Arazi çalışmaları sonucunda örneklenen pomza seviyesi laboratuvar ortamında gerçekleştirilecek olan deneysel çalışma öncesinde temizlenmiş ve böylelikle sonuç değerlendirmesinde oluşabilecek

hataların önüne geçilmiştir. Temizleme sonrası kurutulan örnek ilk önce çeneli, daha sonra merdaneli kırıcılardan geçirilerek daha ince tane boyunda malzeme elde edilmiştir. Bu işlemde sonra öğütülen örnek elenmiş ve 500 µm ile altı çeşitli tane boyları elde edilmiştir. Çözelti ile numune arasında gerçekleşecek olan reaksiyonun süresini azaltmak ve yeni mineral oluşumlarını daha iyi gözleyebilmek adına öğütülmüş ve elenmiş olan örneklerden sadece 63 µm tane boyu altı kontrollü alterasyon deneyinde başlangıç malzemesi olarak seçilmiştir.

### Kontrollü alterasyon deneyleri

Laboratuvar ortamında gerçekleştirilen bütün alterasyon deneyleri kontrollü koşullar altında sürdürülmüştür. Bu kapsamda ilk denemeler, Hacettepe Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü Mineral Ayırma Laboratuvarı'nda özel kapaklı teflon kroze ile çelik koruyuculu reaktör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Isı kaynağı olarak ise laboratuvarında bulunan etüv kullanılmıştır. Alterasyon deneyleri öncesi, zeolit oluşumu için gerekli olan çözelti konsantrasyonu, reaksiyon zamanı ve basıncın etkisi araştırılmıştır. Daha önce yapılan çalışmalarda yüksek katyon değişimi etkisi nedeniyle NaOH çözeltisi tercih edilmiştir. Ayrıca çözeltiliye daha az oranlarda KOH eklendiğinde çözeltinin etkinliğini arttırdığı önceki çalışmalarla ortaya konmuştur (Querol vd., 2001). Bu kapsamda, alterasyon deneyleri sırasında NaOH, KOH ve ilaveten bazı deneylerde NaHCO<sub>3</sub> (sodyum



bikarbonat) aktivasyon çözeltileri ve katyon kaynaklarını oluşturmak amacıyla kullanılmıştır. Çelik hazneli teflon krezeller kullanılarak yapılan ilk deney sonucunda oluşan ürünlerde çok az miktarda değişim olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle deneysel çalışmalara Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü'nde bulunan Parr 5500 model reaktörde devam edilmiştir. Doğal koşullar altında zeolit minerallerinin genellikle düşük sıcaklık (<250 °C) ve düşük basınç (<200 mPa) koşulları altında olduğu göz önünde bulundurularak deney koşullarının doğal alterasyon süreçlerini yansıtmak üzere seçilmesine dikkat edilmiştir. Deney sabit sıcaklık (yaklaşık 150 °C) ve otojenik basınç altında gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte deneyde kullanılan aktivite ajanları/alkali çözeltilerin oranı daha önceden yapılan çalışmalar doğrultusunda 3M derişime sahip olacak şekilde ayarlanmıştır. Deney sırasında kullanılan çözeltiler ve oranları ile diğer deney koşulları Çizelge 2'de verilmiştir. Deney sırasında numune ile çözeltiler arasında gerçekleşen reaksiyon nedeniyle sıcaklık ve basınç artışı gözlenmektedir. Parr 5500 reaktörün kullanıcı kontrollü olması deney sırasında gerçekleşen bu artışların kontrolünü kolaylaştırmakta ve değerlerin istenilen seviyede tutulmasını sağlamaktadır. Kontrollü alterasyon deneyi sonucu oluşan jelin doygunluğa ulaşmasını ve kristal oluşumunu sağlamak amacıyla başlangıç malzemesi (g), çözeltiler (ml) oranı ½ olarak alınmıştır. Deney sonrasında oluşacak olan ürünleri optimum seviyede tutmak amacıyla deney süresi 8 saat olacak şekilde çalışılmıştır. Bununla birlikte, reaktör içerisindeki mekanik karıştırıcı

çalıştırılarak reaksiyon süresi hızlandırılmış ve ürünlerin kristalleşme süresi minimum seviyeye indirilmiştir. Deney sonrasında elde edilen tüm ürünler distile su ile yıkanmış, süzölmüş ve daha sonra etüvde yaklaşık 50 °C'de kurutulmuştur.

### **Elektron mikroskop görüntüleme ve XRD analizleri**

Deney sonucunda elde edilen reaksiyon ürünlerinin bir kısmı XRD ölçümleri bir kısmı ise elektron mikroskop görüntüleme çalışmaları için ayrılmıştır. Elektron mikroskop görüntüleme çalışmaları Hacettepe Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü Elektron Mikroskop Laboratuvarında bulunan Carl Zeiss Evo-50 model taramalı elektron mikroskop kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İncelenen numunelere ait görüntüleme işlemi öncesinde hazırlanan örnekler altın ile kaplanmıştır. Görüntüleme çalışmaları, yaklaşık 100 pA'lık elektron demetinin 15 kV'luk gerilim ile örnek üzerine ivmelendirilecek şekilde gerçekleştirilmiştir.

XRD analizleri Hacettepe Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü'nde kurulu olan Rigaku DMAX IIIC model cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. X-ışınları kırınım analizleri özellikle elektron mikroskop görüntüleme çalışmaları sonucunda determinasyonu yapılan zeolit fazları doğrulamak ve detaylandırmak amacıyla gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan örnek 63 µm'den küçük olduğu için XRD analizi için ön öğütme işlemi yapılmamıştır.

**Çizelge 2.** Kontrollü alterasyon deney koşulları ve deneylerde kullanılan malzeme oranları.

**Table 2.** Controlled alteration experimental conditions and characteristics of materials used in each experiment.

Deney no	Sıcaklık	Örnek ağırlık (g)	Çözeltiler (M)	Çözeltiler oran (ml)	Tane boyu	Deney süresi
1	≤150	5	3M NaOH	10 ml	-48+38 µm	8 saat
2	≤150	10	3M KOH	20 ml	-48+38 µm	8 saat
3	≤150	10	3M NaOH+3M KOH+NaHCO <sub>3</sub>	20 ml	-48+38 µm	8 saat

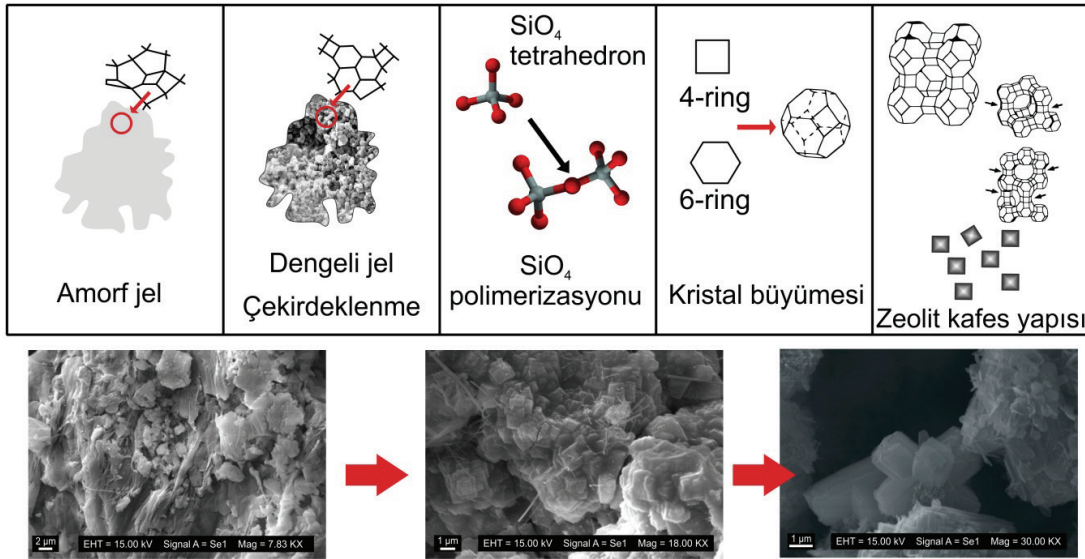
### Ana ve iz element bileşimleri

Çalışma alanından örneklenen numunenin ve deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen ürünlerin ana ve iz element bileşimleri ACME laboratuvarında saptanmıştır. Ana element içerikleri ICP-ES yöntemi ile iz element içerikleri ise ICP-MS yöntemi ile ölçülmüştür. Ana element ölçümlerinde hassasiyet  $\pm$  %0.01, iz element ölçümlerinde ise değer element gruplarına göre çeşitlilik göstermektedir (NTE için  $\pm$  0.02–0.1 ppm, Ba için 1, V için 8 ve Zn için 5 ppm, diğer tüm iz elementler için ise 0.1 ppm).

### Kontrollü Alterasyon Deneyleri Sonucu Kristal Oluşum Süreci

Kontrollü alterasyon deneyleri sonucunda oluşan zeolitlerin reaksiyon mekanizmasını, volkanik camdan itibaren alkali füzyondan hidrotermal reaksiyona kadar kontrol eden iki süreç bulunmaktadır. Bunlar, çekirdeklenme ve

kristal büyümesi olarak tanımlanmaktadır. Zeolit kristalleşmesi, başlangıç malzemesinde bulunan safsızlıklar, jel bileşimi, pH, reaksiyon sıcaklığı ve zamanı, ortaç duraylı fazların oluşumu, çekirdeklenme ve daha duraylı fazların oluşumu gibi bir takım kompleks süreçlerin etkisi altında gerçekleşmektedir. Başlangıç malzemesi ile reaksiyona giren aktivite ajanı çözeltisi arasında gerçekleşen füzyon sonucunda Si ve Al salınımı gerçekleşmektedir. Bu reaksiyon zeolitlerin kristalleştiği amorf jelin ana malzemesini oluşturmaktadır. Çekirdeklenme işlemi, oluşan karışım malzemesinden itibaren yeni kristallerin oluşmasını tetikleyen süreçleri kapsamaktadır. Amorf jel oluşumundan sonra gelişen atom ve/veya molekül fazların kümelenmesi daha sonrasında daha dengeli bir jelin oluşumuna neden olmaktadır (Şekil 3). Oluşan jelin doygunluğa ulaşması sonucunda kristal faz ile çözeltideki moleküller arasındaki potansiyel fark artarak, çekirdeklenme ve daha sonrasında kristal oluşumu gerçekleşmektedir.



**Şekil 3.** Laboratuvarında gerçekleştirilen alterasyon deneyi sonucunda amorf jelden itibaren zeolit oluşumunu gösteren şematik çizim.

**Figure 3.** Schematic drawing showing zeolite formation from amorphous gel as a result of the alteration experiment carried out in laboratory conditions.

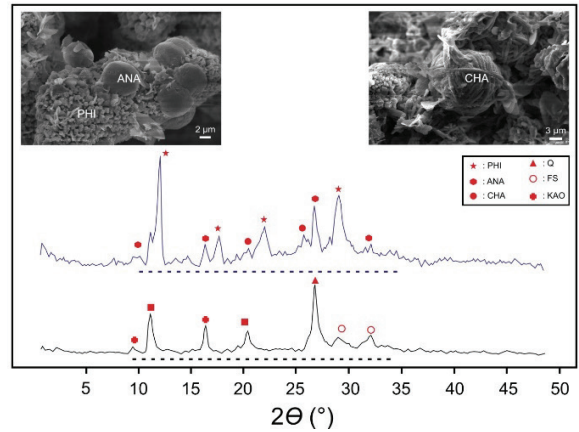
Burada çekirdeklenme olayı, ana çekirdek yapı için dengeli jelin yeterince düzenli bir yapıya dönüşmesi ile başlamaktadır. Zeolit tipi malzemenin kristalleşmesi çoğunlukla çekirdeklenme sürecinde sınırlı bir hal almaktadır (Barrer, 1982). Bu sürecin oluşumunda etkili olan genellikle baskın kristal fazın sisteme hâkim olmasından kaynaklanmaktadır (Cundy vd., 1998). Polimerizasyon süreci Si ve Al dörtyüzlülerinin zeolite ait moleküler öncülerinin kristal kafes yapısında, yerlerini katyonik yük dengelerine göre kurarak oluşturması ile meydana gelmektedir. Zeolitler, ilksel dörtyüzlülerin temelinde merkezde Si veya Al atomları olacak şekilde oksijen atomları ile çevrelenmesi sonucunda oluşmaktadır. Çekirdeklenme sırasında oluşan jelin bileşimi termodinamik ve kinetik parametreler nedeniyle önemli ölçüde değişmektedir (Palčić vd., 2013). Özellikle bu koşullar, polimerizasyon türlerinin boyut ve yapısını ve dolayısıyla kristalleşecek olan zeolit türünü de belirlemektedir (Breck, 1974).

## SONUÇLAR ve TARTIŞMA

### Sentezlenen Ürünlere Ait X-ışını Difraksiyon ve Elektron Mikroskop Çözümlenmeleri

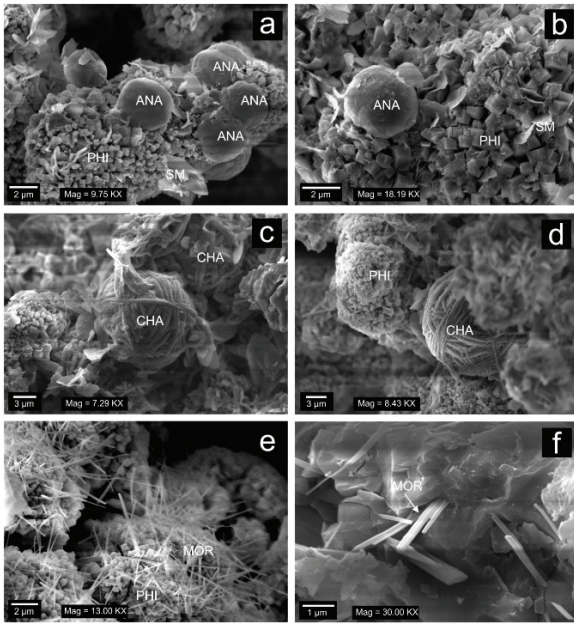
Bu çalışma kapsamında, pomza içerisinde bulunan volkan camı ve mineraller ile alkali çözeltilerin 150 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyonu sonucunda farklı ürünler elde edilmiştir. Zeolit kristalleri en iyi ilk deney sonucunda elde edilen reaksiyon ürünlerinde tespit edilmiştir. Filipsit benzeri zeolit mineralleri (Na-filipsit ve K-filipsit) ilk ve son deney ürünlerinde sıklıkla görülmektedir. İlk deneyde NaOH çözeltisi ile sekiz saat reaksiyona giren volkanik camın alterasyon ürünleri genellikle bölgede etkin olan alterasyon ürünlerini çok iyi yansıtmaktadır. Sentezlenen örneklere ait XRD desenlerinde gözlenen yüksek

pik değerleri filipsit ve benzeri zeolit oluşumlarını göstermektedir (Şekil 4). Bununla birlikte ilksel volkanik malzeme içerisinde bulunan kuvars, feldispat ve kil minerallere ait pikler XRD difraktogramında gözlenmektedir. Elektron mikroskobu gözlemleri ise, ilksel volkanik malzemenin çoğunlukla volkan camı parçaları içerdiğini, camların ise yer yer simektit oluşumu sergilediği göstermektedir (Şekil 2a ve b). NaOH çözeltisi ile reaksiyon sonucu oluşan ürünlere ait görüntülerde ise trapezohedron analsim kristalleri ve prizmatik şekilde kristalleşmiş olan filipsit minerallerinin varlığı belirlenmiştir (Şekil 5a ve b).



**Şekil 4.** Kontrollü alterasyon deneyleri sonucunda oluşan ürünlerin X-ışını toz difraktogramları (deney no. 1). Siyah çizgi, ilksel volkanik malzemeyi, mavi ise ilk deney sonucu elde edilen ürünleri ifade etmektedir (ANA: Analsim; PHI: Filipsit; CHA: Şabazit; Q: Kuvars; FS: Feldispat; KAO: Kaolin).

**Figure 4.** X-ray powder diffractograms of the products formed as a result of controlled alteration experiments (experiment no.1). The black line represents the primary volcanic material, and the blue line represents the products obtained as a result of the first experiment (ANA: Analcime; PHI: Phillipsite; CHA: Chabazite; Q: Quartz; FS: Feldspar; KAO: Kaolin).



**Şekil 5.** 3M NaOH alkali çözeltisi ile camın reaksiyonu sonucunda oluşan kil ve zeolit mineralleri elektron mikroskop görüntüleri (SM: Simektit, ANA: Analsim, PHI: Filipsit, MOR: Mordenit, CHA: Şabazit).

**Figure 5.** Electron microscope images of clay and zeolite minerals formed as a result of the reaction of 3M NaOH alkaline solution and volcanic glass (SM: Smectite; ANA: Analcime; PHI: Phillipsite; MOR: Mordenite; CHA: Chabazite).

Yüzey hidrotermal alterasyonu temsil eden koşullarda, laboratuvar ortamında gerçekleştirilen sentezleme çalışmaları sırasında zeolit fazın başka bir zeolite dönüşmesi, çözünme ve yeniden kristalleşme süreçlerinin sonucunda gerçekleşmektedir (Nuñez ve Torres, 2015). Bu durum aslında filipsit ve benzeri minerallerin oluşumunun analsimden itibaren geliştiğini işaret etmektedir (Şekil 4). 150 °C sıcaklık değeri, genellikle filipsitin suyunu kaybettiği ve termodinamik olarak kübik bir faza dönüşmeyi engelleyen sıcaklığı temsil etmektedir (Nuñez ve Torres, 2015). Bu nedenle filipsitler sıklıkla uzun kılıç şeklinde prizmatik kristaller olarak gözlenmektedir. Aynı reaksiyon ürünleri içerisinde şabazit minerallerinin varlığı da dikkat

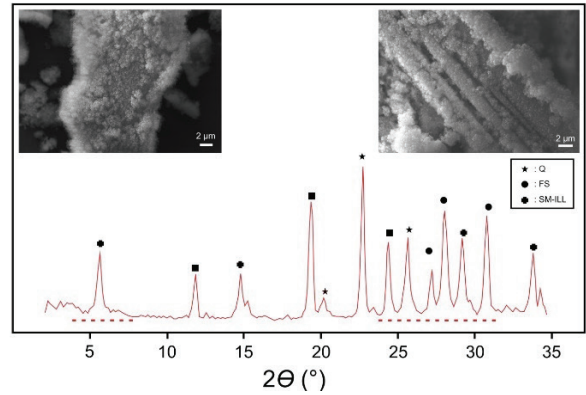
çekmektedir. Şabazit, özellikle hidrotermal alterasyona uğramış ignimbiritlerde sıklıkla gözlenen zeolit fazdır. Çalışma alanının birçok bölgesinde birimler içerisinde tipik olarak özşekilli rombohedral kristaller şeklinde geliştiği belirlenmiştir (Şekil 5c ve d). Deneysel çalışmalar, Na<sup>+</sup> iyonunun şabazit sentezlemede önemli bir rol oynadığı ve ilave alkali metal iyonların zeolit kafes yapısında istiflemesini büyük ölçüde etkilediğini ortaya koymaktadır (Kim ve Kim, 2018). Bu durum özellikle Si konsantrasyonunun sentezleme sırasında artması ve doygunluğa ulaşması ile aynı koşulları temsil etmektedir. İlk olarak Na içeren zeolit türlerinin oluşması, çözültideki Na<sup>+</sup> iyonu varlığı ve oluşan zeolit kristal yapısında birincil olarak Na<sup>+</sup> iyonun yer almasının bir sonucu olarak meydana gelmektedir (Kim ve Kim, 2018). Bu durum, şabazit mineraline neden sadece NaOH çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilen ilk deney sonucu oluşan ürünlerde rastlanıldığını en iyi şekilde açıklamaktadır. Özellikle düşük konsantrasyonlarda bile sentezlemenin ön aşamalarında sodyum iyonu ve alüminosilikat türlerinin çok güçlü etkileşimde olduğu görülmektedir (Nuñez ve Torres, 2015; Kim ve Kim, 2018).

Bölgede hidrotermal alterasyona uğramış piroklastik birimlerde gözlenen bir diğer önemli zeolit fazı mordenit olarak tanımlanmıştır. Bu mineral özellikle NaOH çözeltisi ile reaksiyon sonucu oluşan üründe sıklıkla gözlenmektedir. Mordenit kristalleri genellikle filipsit ile beraber gelişimi gösteren mineral birlitlikleri şeklinde bulunmaktadır. Mordenit kristalleri termal duraylılığa bağlı olarak farklı morfolojilerde (prizmatik, iğnemsî, çubuksu) gözlenebilmektedir. Bu çalışmada mordenitler nispeten daha çubuksu olan filipsit kristalleri arasından radyal olarak saçılan ince prizmatik kristaller şeklinde gelişmektedirler (Şekil 5e ve f). Kristal morfolojileri genel olarak ilksel SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranına bağlı olarak gelişmektedir. Bu oranın azalması ile düzensiz prizmatikten düzgün

olmayan çubuk şeklinde kristal ve daha sonra lifsi gelişen kristal oluşumu gözlenmektedir. Bununla birlikte, ortalama kristal en/boy oranında belirgin bir artış gözlenmektedir (Zhang vd., 2011). Küçük kristaller şeklinde gelişen mordenitler, genellikle ilksel düşük  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  koşulların altında oluşumu temsil etmektedirler (Hincapie vd., 2004; Zhang vd., 2011). Aynı zamanda benzer molar bileşime sahip ve benzer sentezleme sürecinden geçen ürünlerde kullanılan silis kaynağının türü mordenit morfolojisini etkilemektedir (Yao vd., 2010; Zhang vd., 2009; 2011).

Volkanik malzemenin KOH ile laboratuvar ortamında gerçekleştirilen hidrotermal alterasyonu sonucunda oluşan ürünlerde altere ve altere olmamış cam parçaları tespit edilmiştir (Şekil 6). Cam parçalarının yüzeyi çoğunlukla ikincil olarak oluşan kristaller ile kaplanmıştır. Alterasyon ürünleri genellikle çok küçük kil ( $<1\mu\text{m}$ ) morfolojileri ve kimyaları sergileyecek şekilde gelişmiştir. Kil minerallerinin gelişimi, çözültiden itibaren çökelme işlemi ve/veya alterasyon sırasında camın tamamen dönüşümü sonucunda gelişebilmektedir (Rani vd., 2012). Volkanik camlarda doğal ortamlarda ilksel kil mineralleri oluşumu sıklıkla gözlenmektedir. Bu çalışmada, sistemde var olan su ile etkileşim sonucu oluşan ilksel simektit ve/veya kaolin oluşumunun yanı sıra ikincil olarak gelişen kil mineralleri de bulunmaktadır. Kil minerallerinin oluşumu genellikle cam içerisinde ve/veya cam parçaları dış çevresinde bulunan ve alterasyona uğramış çeperde mikron boyutunda bölgelerin kristalleşmesi sonucunda meydana gelmiştir. Alterasyon süreci sonucunda cam yüzeylerinin, çözelti ile etkileşimi sonucunda çukurlar, kanallar oluşumu gözlenmektedir (Şekil 6). Camın çözünmesi ve kil oluşumu, kristal tane boyu ve şeklini önemli ölçüde değiştirecek şekilde gelişmemiştir. Kristal taneleri genellikle kümelenmiş agregalar şeklinde dağılım göstermektedirler. Morfolojik özellikler çiçek yapısında gelişmiş kil minerallerinin oluşumlarına

işaret etmektedir. Volkan camının KOH çözeltisi ile düşük sıcaklık alterasyonu sonucunda geniş ölçekte kil minerallerini oluşturabilmek için camın Fe bakımından zenginleşmesi ve K bakımından ise fakirleşmesi gerekmektedir (Rani vd., 2012). Burada kil mineralleri hem çözültiden itibaren çökelme işlemi hem de alterasyon sırasında camın çözültüler ile etkileşimi sonucu gelişen cam dönüşümü ile oluşmuştur.  $\text{H}_2\text{O}$ 'nun camın derinlerine doğru nüfuz etmesi ile  $\text{H}^+$  iyonunun difüzyonu alkalilerin alterasyonuna neden olarak camın kile dönüşmesine, camın içerisinde bulunan elementlerin tekrardan yapıda yerlerini almasına ve silisin çözelti içerisinde serbest difüzyonu ile sonuçlanmaktadır.

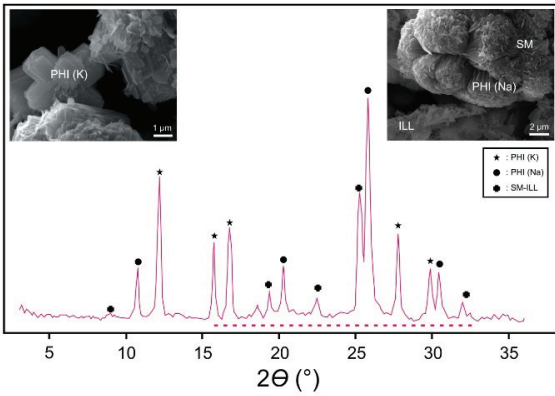


**Şekil 6.** Kontrollü alterasyon deneyleri sonucunda oluşan ürünlerin X-ışını toz difraktogramı (deney no. 2) (Q: Kuvars; FS: Feldspat; SM: Simektit; ILL: İllit).

**Figure 6.** X-ray powder diffractograms of the products formed as a result of controlled alteration experiments (experiment no. 2) (Q: Quartz; FS: Feldspar; SM: Smectite, ILL: Illite).

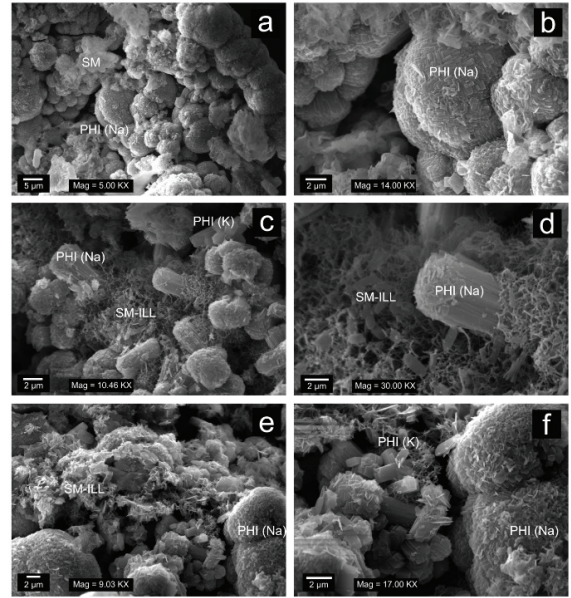
Son olarak gerçekleştirilen deneysel çalışmada, NaOH, KOH ve sodyum bikarbonat çözelti bileşenleri kullanılmıştır. Bu deneysel çalışma sonucunda, diğer reaksiyon ürünlerinden farklı olarak K-filipsit minerali sentezlenmiştir. Sentezleme sonucu ortaya çıkan ana ürüne ait XRD deseninde  $2\theta$ 'ya ait  $12,4^\circ$ ,  $16,5^\circ$ ,  $17,8^\circ$ ,

28,0° ve 30,4° değerleri K-filipsit mineralleri için karakteristik pik değerlerini temsil etmektedir (Şekil 7). Taramalı elektron mikroskop ile görüntülenen reaksiyon ürünlerinde haç şeklinde gelişen K-filipsit kristalleri tespit edilmiştir. Minerallerin ortalama çapı yaklaşık 3 µm olarak belirlenmiştir (Şekil 8c ve f). Sentezleme sonucu elde edilen reaksiyon ürünlerinde K-filipsit ile birlikte Na-filipsitin varlığı da hem XRD analizinde ve hem de taramalı elektron mikroskop görüntülerinde tespit edilmiştir (Şekil 8a ve b). Na-filipsitler çoğunlukla uzun çubuksu kristallerin bir arada bulunduğu kümeler şeklinde oluşmuşlardır. Na-filipsit kristalleri özellikle daha öncesinde kristalleşmiş olan simektit ve illit minerallerinin arasında saçılmış şekilde gelişmişlerdir (Şekil 8c, d ve e). Kristallerin boyları yaklaşık olarak 3 – 5 µm arasında değişmekle birlikte en oranları ise çoğunlukla 1µm'dan küçük olduğu belirlenmiştir.



**Şekil 7.** Kontrollü alterasyon deneyleri sonucunda oluşan ürünlerin X-ışını toz difraktogramı (deney no. 3) (PHI-K: K-Filipsit; PHI-Na: Na-Filipsit; SM: Simektit; ILL: İllit).

**Figure 7.** X-ray powder diffractograms of the products formed as a result of controlled alteration experiments (experiment no. 3) (PHI-K: Phillipsite-K; PHI-Na: Phillipsite-Na, SM: Smectite, ILL: Illite).



**Şekil 8.** 3M NaOH+KOH+NaHCO<sub>3</sub> alkali çözeltisi ile camın reaksiyonu sonucunda oluşan kil ve zeolit mineralleri (PHI-K: K-Filipsit; PHI-Na: Na-Filipsit; SM: Simektit; ILL: İllit).

**Figure 8.** Electron microscope images of clay and zeolite minerals formed as a result of the reaction of 3M NaOH+KOH+NaHCO<sub>3</sub> alkaline solution and volcanic glass (PHI-K: Phillipsite-K; PHI-Na: Phillipsite-Na, SM: Smectite, ILL: Illite).

DeneySEL çalışmalar sonucunda elde edilen zeolit minerallerinin oluşumu başlıca, camın çözünmesi, çözeltideki elementlerin konsantrasyonlarının artması ve son olarak belirli bir doygunluğa sahip çözeltiden itibaren ikincil minerallerin çökmesi/kristalleşmesi gibi birbirini izleyen süreçlerin sonucu gerçekleşmiştir. DeneySEL koşullar altında riyolitik bileşime sahip pomza içerisinde bulunan cam parçalarından, NaOH, KOH ve sodyum bikarbonat gibi alkali çözeltiler kullanarak Na-filipsit, analsim, mordenit, şabazit, K-filipsit ve kil mineralleri elde edilmiştir. İlkSEL volkanik cam içeren malzemeye ait Si:Al oranı 4,76 olarak hesaplanmıştır. Çözeltiler ile reaksiyon sonucu oluşan ürünlerin Si:Al oranları ise sırasıyla 4,08, 3,35 ve 3,89'dur. Bu durum yüksek pH değerlerine

(yaklaşık 13 – 13,5) sahip çözeltilerden itibaren kristalleşme işleminde alüminosilikat türlerinin neredeyse %85-70 polimerazsyona uğradığını göstermektedir. Alkali-toprak alkali elementlerin oranları yapılan deney sırasına göre 1,15, 1,36 ve 0,91 şeklindedir. İlksel malzemeye ait bu oran ise 0,53 olarak hesaplanmıştır. Deney sonrası elde edilen ürünlerde gözlenen artış, alkali elementlerin büyük bir kısmının zeolit oluşumunda yer aldığını göstermektedir. Otojenik basınç ve ortalama sıcaklıkta gerçekleştirilen deneysel çalışmalar, genellikle zeolit duraylılık alanında yer alan filipsit, analsim, mordenit ve şabazit gibi minerallerin kristalleşmeleri ile sonuçlanmıştır. Zelve ignimbiritinde doğal olarak oluşan eriyonit ve klinoptilolit gibi diğer zeolitlerin deneysel olarak kristalleşemediği gözlenmiştir. Bu durum çoğunlukla minerallerin duraylılık alanlarının en ufak bir sıcaklık ve alkali iyon aktivitesi değişimi ile çok kolay bir şekilde değişebilmesi ile açıklanabilmektedir.

### Ana ve İz Element Konsantrasyon Değişimleri

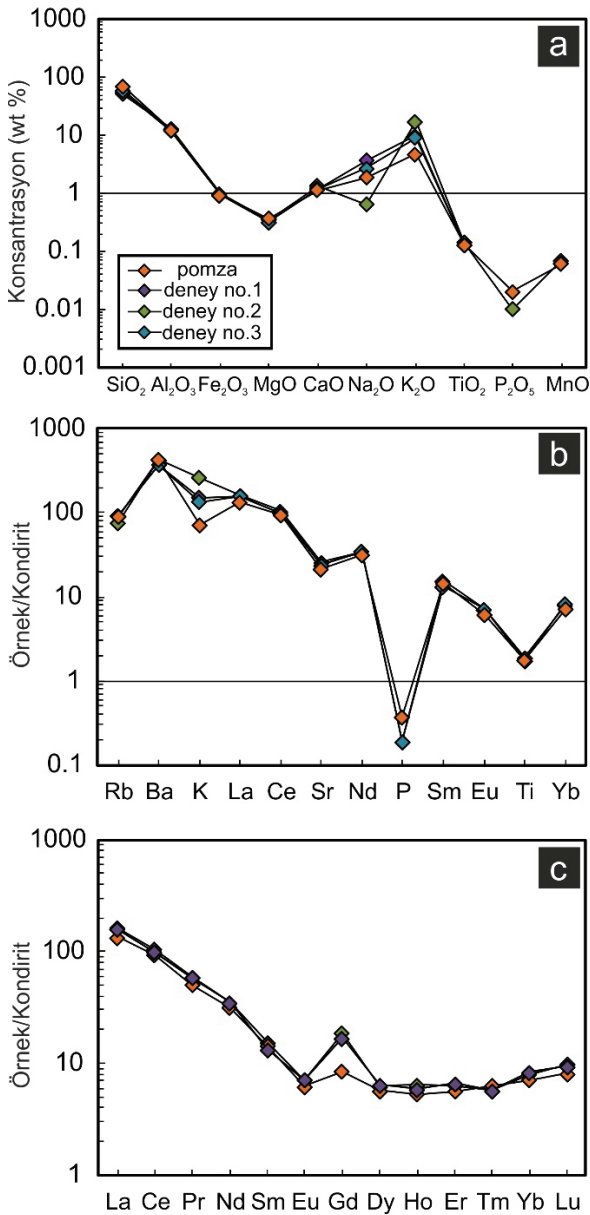
Değişime bağlı kimyasal farklılıkları anlamak için, değişime uğramış ürünlerin ana element konsantrasyonları, değişmemiş pomza bileşimi ile karşılaştırılmıştır. Deney ürünlerine ait ana oksit element konsantrasyonları Çizelge 3'te verilmiştir. Reaksiyon ürünlerine ait ana oksit bileşimleri benzer bir eğilim sergilemektedir. Fakat bu değerler başlangıç pomza örneğine göre bazı farklılıklar göstermektedir. Başlangıç malzemesine ait SiO<sub>2</sub> oranı %70,26 iken, ürünlerde bu oran deney sırasına göre %57,34, %52,34 ve %59,34 olarak değişmektedir (Şekil 9a). Deney ürünlerinin sırasıyla Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Pearson korelasyon katsayısı; r = -0,66), CaO (r = -0,84), K<sub>2</sub>O (r = -0,92), TiO<sub>2</sub> (r = -0,66) ve MnO (r = -0,66) ana elementlerine ait konsantrasyonları artan SiO<sub>2</sub> ile kuvvetli negatif korelasyon sunarken Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (-0,34) ile daha düşük bir negatif, Na<sub>2</sub>O (r = 0,13) ve MgO (r = 0,54) ile pozitif korelasyon gösterdiği gözlenmektedir. Bununla birlikte bazı ana oksit element

konsantrasyonlarında, ilksel konsantrasyonlara oranla ciddi artışların olduğu belirlenmiştir. Özellikle bu artış K<sub>2</sub>O ana element konsantrasyonu için %48 ile %73 arasında değişmektedir. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> ve MnO konsantrasyonları birinci ve üçüncü deneysel çalışmalarda herhangi bir değişiklik göstermezken ikinci deneysel çalışmada bu elementlerin ana oksit değerlerinde sırasıyla %5, %8 ve %17 oranında bir artış gözlenmiş ve sadece ikinci deneysel çalışmada yine P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oranında %50 oranında bir azalma tespit edilmiştir. MgO konsantrasyonlarında deney sırasıyla %14, %5 ve %14 bir azalma gözlenirken, bunun tersi olarak CaO konsantrasyonlarında sırasıyla %4, %17 ve %4 bir artış belirlemiştir. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> konsantrasyonu ise sadece ilk deneysel çalışmada yaklaşık %5'lik bir azalma gösterirken diğerlerinde ise %6 ve %3'lük artış göstermektedir (Şekil 9a). Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gözlenen zenginleşme, hidrotermal alterasyon sonucu gelişen kil minerallerini varlığından kaynaklanmaktadır (Şekil 6 ve 7). Hafif altere olmuş reaksiyon ürününden itibaren daha yüksek alterasyon derecesine sahip ürünlere doğru SiO<sub>2</sub> değerinde azalma, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> değerlerinde de belirgin bir artış gözlenmektedir.

**Çizelge 3.** Başlangıç malzemesi ve deney sonucunda oluşan ürünlerin ana element oksit konsantrasyonları (%).

**Table 3.** Major oxide element concentrations of starting material and reaction products from alteration experiments (wt.%).

Ana oksit (%)	Başlangıç malzemesi	Deney no. 1	Deney no. 2	Deney no. 3
SiO <sub>2</sub>	70.26	57.34	52.39	59.34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.51	11.93	13.28	12.93
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.94	0.94	0.99	0.94
MgO	0.37	0.32	0.35	0.32
CaO	1.14	1.19	1.33	1.19
Na <sub>2</sub> O	1.86	3.74	0.64	2.74
K <sub>2</sub> O	4.74	10.03	17.40	9.03
TiO <sub>2</sub>	0.13	0.13	0.14	0.13
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.02	<0.01	0.01	<0.01
MnO	0.06	0.06	0.07	0.06
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0.002	<0.002	0.004	<0.002
LOI	7.8	-	-	-
<b>Toplam</b>	<b>99.86</b>	<b>86.70</b>	<b>86.59</b>	<b>86.70</b>



**Şekil 9. a)** Başlangıç malzemesi ve deney ürünlerine ait ana oksit element konsantrasyonları, **b)** kondirite göre normalize edilmiş iz element ve **c)** nadir toprak elementlerine (NTE) ait dağılım diyagramları.

**Figure 9. a)** Major oxide element concentrations, **b)** chondrite-normalized trace element and **c)** rare earth element (REE) distribution diagrams of starting material and reaction products.

İlksel malzemeye ait iz element konsantrasyonları ile reaksiyon ürünleri karşılaştırıldığında üç deneysel çalışma sonucunda element konsantrasyonlarında artış gözlenmiştir. Başlangıç malzemesi pomza ve deney ürünlerine ait iz element konsantrasyonları Çizelge 4'te verilmiştir. Artış tüm nadir toprak elementleri göz önünde bulundurulduğunda yaklaşık %50 (Gd) ile %6 (Ce) arasında değişmektedir (Şekil 9c). Nadir toprak elementleri arasında belirgin kayıp Sm (%8), Tb (%4) ve Tm (%11) elementlerinde gözlenmiştir (Şekil 9c). Deneysel ürünlere ait iz element konsantrasyonları ilksel malzemeye oranla bazı elementlerde artış gösterirken (Be, Ga, Hf, Sr, Th, U, Zr ve Y) bazılarında ise azalma (Ba, Co, Cs, Nb ve W) göstermektedir. Buna göre ilksel malzemeye oranla zenginleşen elementler yaklaşık olarak %50 (Be) ile %2 (Ga) arasında bir artış sergilemektedirler. Azalma gösteren elementlerdeki oran ise %85 (Co) ile %2 (Ba) arasında değişmektedir. Bazı iz element bileşimleri, kondirite göre normalize edilmiş çoklu eser element ve REE dağılım diyagramı üzerinde değerlendirilmiştir (Şekil 9b ve c). Reaksiyon ürünlerine ait iz element içerikleri, pomza ile benzer eğilimler sergilemektedir. Rb, Ba ve P dışındaki tüm elementler bariz zenginleşmeler göstermektedir. Bu durum hidrotermal alterasyon sırasında element hareketliliğini göstermektedir. Bunun aksine reaksiyon ürünlerinin kondirite göre normalize edilmiş (Sun ve Mc Donough, 1989) K, Yb ve Gd içerikleri, başlangıç malzemesinden belirgin şekilde daha yüksektir. Altere olan ürünlerde gözlenen bu zenginleşme artan hidrotermal kil içeriği ile ilişkilendirilmektedir. Nadir toprak ve iz elementlerin başlangıç malzemeye oranla tüketilmesi, alterasyon sırasında hidrotermal minerallerin duraylılığı ile de yakından ilişkilidir. Örneğin, Co ve W gibi elementlerin alterasyon ürünlerinde oldukça yüksek oranlarda tüketilmeye maruz kaldığı görülmektedir. Başlangıç malzemesinde sırasıyla 11 ve 88,7 ppm konsantrasyon değerlerine sahip



olan bu elementler, alterasyon sonucu oluşan ürünlerde sırasıyla ortalama 1,7 ve 0,5 ppm ve altı değerlerine kadar düşmektedir. Alterasyon sonucu oluşan ürünlerde, alterasyon sırasında birincil feldspat ve mafik minerallerin tamamen parçalanması ile alüminosilikatların ve bunlarla bir arada bulunan kil minerallerinin, salınan tüm elementleri yakalayamaması sonucu meydana gelen güçlü tüketimi göstermektedir (Idrus vd., 2009). Ti elementinin, hidrotermal alterasyon ile gerçekleşen değişim sırasında nispeten hareketsiz davranış sergilediği gözlenmiştir. Korelasyon katsayısı,  $r$ , bir numune takımındaki kütle veya hacimdeki herhangi bir değişiklik ile ilişkili olarak bir öğenin başka bir öğeye göre göreceli hareketsizliğinin bir tahminini sağlamaktadır. Seçili Zr, Hf, Al ve Ta elementlerinin Ti'a göre hesaplanan Pearson korelasyon katsayısı 0,4 ile 0,7 arasında değerler sunmakta ve bu elementler hareketsiz kabul edilmektedir. Bununla birlikte, Rb, Sr, Y ve K gibi elementlerin yüksek oranda hareketli olması çoğunlukla Ti'un düşük hareketliliği ile ilişkilendirilmektedir (Idrus vd., 2009). Zr, Hf ve Ta element içeriklerinin başlangıç malzemesine benzer olması ve çok değişmemesi, bu element bolluklarının Ti içeren minerallerle ilişkili olarak geliştiğini göstermektedir.

Alterasyon sonucu oluşan ürünlerin tüm kayac analiz sonuçları ilksel ürüne ait analiz sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Alterasyon sırasında ana element davranışlarını belirleyebilmek için CaO, MgO, K<sub>2</sub>O ve Na<sub>2</sub>O'a karşı SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranı diyagramları çizilmiştir (Şekil 10). SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranında gerçekleşen değişimler meydana gelen alterasyonu ortaya koymaktadır. İlksel bileşimden itibaren gözlenen değişimler meteorik suların sızması ve gömülme diyajenezi ile meydana gelen ortamsal alterasyonlara işaret etmektedir. Tuzlu alkali göllerde yüksek sıcaklık hidrotermal alterasyonu ile gömülme diyajenezinde SiO<sub>2</sub>, alkali ve toprak alkali katyonlarda azalma gözlenmektedir. Bu oran özellikle zeolit oluşumu ile sonuçlanan hidrotermal alterasyonlarda

jeokimyasal yorumlamalarda önemli rol oynamaktadır.

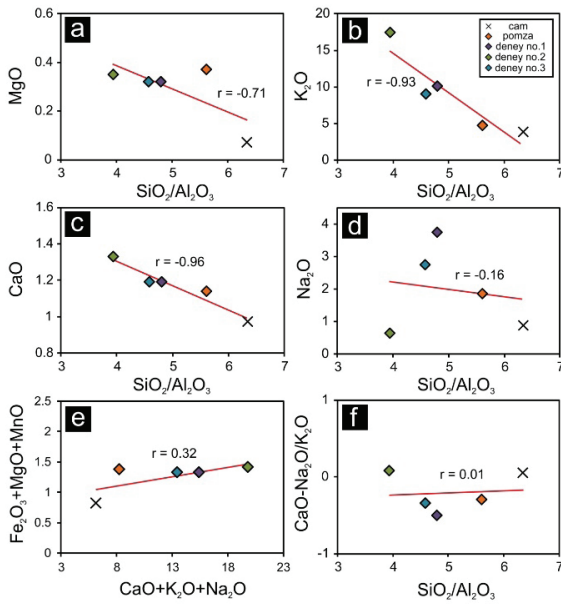
**Çizelge 4.** Başlangıç malzemesi ve deney sonucunda oluşan ürünlerin iz element ve nadir toprak element konsantrasyonları (ppm).

**Table 4.** Trace element and rare earth element concentrations of starting material and reaction products from alteration experiments (ppm).

İz element ve NTE (ppm)	Başlangıç malzemesi	Deney no. 1	Deney no. 2	Deney no. 3
Ba	1044	890	1030	890
Be	2	3	2	3
Co	11.0	1.7	1.8	1.7
Cs	17.1	15.7	10.1	15.7
Ga	11.1	11.3	11.1	11.3
Hf	2.5	2.8	2.8	2.8
Nb	13.1	12.4	12.3	12.4
Rb	208.6	214.7	176.1	214.7
Sn	<1	<1	<1	<1
Sr	158.0	172.6	185.7	172.6
Ta	1.2	1.1	1.1	1.1
Th	21.3	26.1	25.5	26.1
U	7.0	7.7	8.9	7.7
V	13	11	18	11
W	88.7	<0.5	1.1	<0.5
Zr	86.2	89.2	86.8	89.2
Y	9.5	10.5	10.6	10.5
La	31.6	37.2	38.5	37.2
Ce	57.2	60.9	64.4	60.9
Pr	4.67	5.41	5.51	5.41
Nd	14.5	15.9	15.9	15.9
Sm	2.12	1.96	2.29	1.96
Eu	0.35	0.40	0.40	0.40
Gd	1.69	3.35	3.69	3.35
Tb	0.25	0.24	0.25	0.24
Dy	1.41	1.57	1.54	1.57
Ho	0.29	0.32	0.35	0.32
Er	0.90	1.06	1.01	1.06
Tm	0.19	0.17	0.17	0.17
Yb	1.14	1.35	1.29	1.35
Lu	0.20	0.23	0.24	0.23

Bu kapsamda çizilen diyagramlar ilksel MgO içeriğinin altere ürünlere oranla daha fazla olduğunu göstermektedir (Şekil 10a). Buna karşın CaO ve K<sub>2</sub>O içerikleri deneysel çalışmalar sonucu elde edilen altere ürünlerde ilksel ürüne oranla artış göstermektedir (Şekil 10b ve c). Özellikle bu oran deney-2'de daha yüksek oranlarda karşımıza çıkmaktadır. Bu durum kullanılan alkali çözeltinin kristalleşmeye etkisinin bir sonucu olduğu sonucuna varılmıştır. Bunun aksine Na<sub>2</sub>O oranı deney-2'de azalma gösterirken, deney-1 ve deney-3 ürünlerinde artış göstermektedir. Sadece NaOH alkali çözeltisi kullanılarak

gerçekleştirilen deney-1 ürünlerinde, beklenildiği üzere bu oranda daha fazla artış olarak karşımıza çıkmaktadır (Şekil 10d). Bu iki deneysel çalışma ürünlerinde benzer  $K_2O$  artış oranları özellikle meydana gelen ürünlerle örtüşmektedir. Deney ürünlerinde ilksel malzemeye oranla belirgin bir Mg tüketimi gözlenmektedir. K özellikle deney-2 ürünleri kristalleşmesinde kullanılan baskın element olarak belirlenmiştir. Bu durum özellikle ürünlerin X-ışını difraktogramlarında belirlenen kil minerallerinin varlığı ile örtüşmektedir.  $SiO_2/Al_2O_3$  oranında ilksel malzemeden itibaren deneysel ürünlere doğru gözlenen azalma zeolit kristalleşmesi ile açıklanmaktadır.



**Şekil 10. a, b, c ve d)** Deney ürünleri, başlangıç malzemesi ve volkan camına ait tüm kayac analiz sonuçlarından itibaren  $SiO_2/Al_2O_3$  oranına karşı MgO,  $K_2O$ ,  $Na_2O$  ve CaO değerlerini gösteren ana oksit dağılım diyagramları. **e)**  $Fe_2O_3 + MgO + MnO$  değerlerinin  $CaO + K_2O + Na_2O$  bileşimleri ile korelasyonu. **f)**  $CaO - Na_2O / MnO$  değerlerinin  $SiO_2/Al_2O_3$  bileşimleri ile korelasyonu. Kırmızı çizgiler, değişkenler arasındaki korelasyonları göstermektedir.  $r$  ise Pearson korelasyon katsayısıdır.

**Figure 10. a, b, c, and d)** Major oxide distribution diagrams of MgO, CaO,  $Na_2O$  and  $K_2O$  to  $SiO_2/Al_2O_3$

*ratio from whole-rock analysis of reaction products, starting material and volcanic glass. e) Correlation of  $Fe_2O_3 + MgO + MnO$  values with  $CaO + K_2O + Na_2O$  compositions. f) Correlation of  $CaO - Na_2O / MnO$  values with  $SiO_2/Al_2O_3$  compositions. Red lines indicate correlations between variables.  $r$  is the Pearson correlation coefficient.*

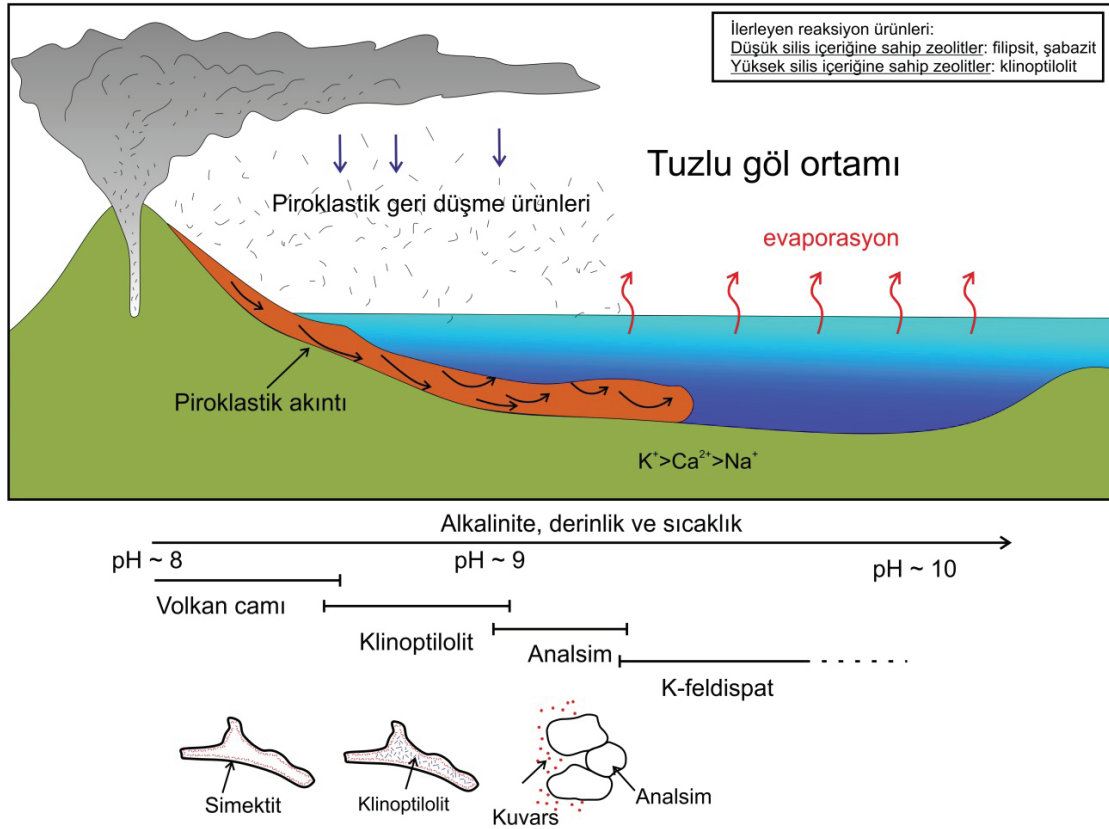
Deney ürünleri ve ilksel malzemenin ana element içeriklerinin karşılaştırılması ile Na, K ve Ca'da görülen artışın reaksiyon ürünlerinde belirlenen minerallerin kristalleşmesi ile ilişkili olarak geliştiği sonucuna varılmıştır (Şekil 10e). Volkanik malzemede gerçekleşen elemental mobilizasyon alterasyon sırasında  $SiO_2$ 'de azalmanın varlığı ile gözlenmiştir. Camın hidrotermal alterasyonu ve sonucunda oluşan mordenit, filipsit ve şabazit minerallerinin özellikle  $K^+$  ve  $Ca^{2+}$  iyonlarını hem çözeltiden hem de camdan itibaren alıkoyduğunu göstermektedir.  $Na^+$  iyonu ise özellikle sadece KOH çözeltisinin kullanılmış olduğu deney-2 çalışmasında azalma göstermektedir (Şekil 10d).

### Zeolit Oluşumunda Etkili Jeolojik Ortam

Hidrotermal koşullar göz önünde bulundurularak gerçekleştirilen deneysel çalışmalar genellikle kısa sürede, mümkün olan sıcaklıklarda zeolit sentezlemek ve jeolojik ortamlarda doğal zeolit oluşumuna yaklaşımda bulunmak amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu tarz çalışmalarda reaksiyon ürünlerinin karakterini, başlangıç malzemesine ait ilksel kimyasal bileşim ile birlikte çözelti geçirimsizliği, sıcaklık ve çözelti bileşimi (pH) gibi parametreler belirlemektedir (Gottardi, 1989; Ortíz vd., 2011). Ayrıca hidrotermal sistemlerde zeolit oluşumları, altere olan kayacın doğasına ve türüne bağlı olarak çeşitlilik göstermektedir. Doğal zeolit oluşumu, hidrotermal alterasyon süreçleri sonucunda camın simektite dönüşmesi ile başlamaktadır. Geniş ölçekli zeolit oluşumunda ise, çoğunlukla yüksek oranlarda volkanik cam parçası,

yüksek geçirimsizlik ve uygun hidrolojik koşullar gerekmektedir. Piroklastik akıntı birimlerinde hidrotermal alterasyon ise yerleşme ve/veya soğuma sırasında ve sonrasında olmak üzere iki süreçte gerçekleşmektedir (Sheppard ve Hay, 2001; Cipera ve Apps, 2001). Bu iki süreç eş zamanlı ve/veya farklı zamanlarda gelişebilmektedir. Bölgede daha önce gerçekleştirilen çalışmalar birimlerin soğuma sırasında ve/veya sonrasında alterasyona uğradığını göstermektedir (Temel ve Gündoğdu, 1996). Yerleşme ve/veya soğuma sırasında gerçekleşen alterasyon tabanda bulunan sedimanter birime göre kuru ve sulu olmak üzere iki ortamda gelişebilmektedir. Kuru ortamlarda gelişen alterasyon akıntı birimi içerisinde

genellikle volkanik camlarda devitrifikasyon ve kil grubu minerallerinin oluşumu şeklinde gözlenmektedir. Karasal ortamda gelişen piroklastik akıntılar herhangi bir su kütlesi ile karşılaştığında akıntının fiziksel karakterinde değişiklik meydana gelmektedir. Bu durum birimlerde hidrotermal alterasyon süreçlerinin gerçekleşmesine ve akıntının karada yerleşen kısımlarından farklı bir akıntı olarak gelişmesine neden olmaktadır. Bir piroklastik akıntı birimi kütleye %10'a kadar su ile etkileşime girdiği zaman orta-düşük sıcaklık (<300 °C) alterasyonu gerçekleşmekte ve muhtemel zeolitlenme süreçleri meydana gelmektedir (Cipera ve Apps, 2001).



**Şekil 11.** Göl ortamlarında zeolit minerallerinin oluşumunu gösteren şematik çizim (Deer vd., 2004; Cicerali vd., 2020 değiştirilerek alınmıştır).

**Figure 11.** Schematic drawing showing formation of zeolite minerals in lacustrine environments (modified from Deer et al., 2004; Cicerali et al., 2020)

Zeolit minerallerinin büyük bir çoğunluğu düşük alkaliniteye sahip tuzlu göl ortamlarında meydana gelmektedir. Bu ortamlarda genellikle Ca bakımından zengin mineraller oluşmaktadır (Utada, 2001; Deer vd., 2004). Klinoptilolit bu tür ortamlarda en sık zeolit minerali olarak karşımıza çıkmakta ve şabazit, filipsit, eriyonit ve analsim oluşumları ile ilişkili olarak gelişmektedir (Şekil 11). Volkanik cam parçaları, pH değerinin 8,5'ten küçük olduğu çözeltilerde alterasyona karşı oldukça duraylı kalabilmektedir. Klinoptilolitin duraylılık alanında eriyonit, şabazit ve filipsit gibi diğer zeolit mineralleri oluşabilmektedir. Analsim mineralleri genellikle volkanik cam parçalarından ziyade daha önceden kristalleşmiş olan klinoptilolit minerallerinin yerini alarak kristalleşmektedir (Wise, 2013). Gölsel ortamlarda piroklastik kayalardan itibaren zeolit oluşumunu gösteren kinetik model Şekil 11'de gösterilmiştir. Bu model, camın tam olarak çözünmesinin çok hızlı olarak geliştiğini önermektedir. Şabazit, klinoptilolit, filipsit ve eriyonit gibi alkali zeolitlerin çekirdeklenmesi ve kristalleşmesi ile sistemin serbest enerjisi zamanla düşmekte ve yarı kararlı fazların yerini daha kararlı olanlar almaktadır. Sıcaklık veya pH değerlerindeki dönemsel değişiklikler de reaksiyon hızı ve kristalleşmeyi önemli ölçüde etkilemektedir (Wise, 2013; Alderton, 2021).

### **EXTENDED SUMMARY**

*Miocene-Pliocene pyroclastic flow units outcropping in the Central Anatolian Volcanic Province (CAVP; Toprak and Göncüoğlu, 1993) have been the subject of many petrological, geochemical and volcanological studies (Innocenti et al., 1975; Le Pennec et al., 1994; 2005; Mues-Schumacher and Schumacher, 1996; Temel et al., 1998; Viereck-Goette et al., 2010; Aydar et al., 2012; Akin et al., 2019; Akin et al., 2021), while only a few studies were conducted on the basis of alteration and zeolite formation (Temel and Gündoğdu, 1996; Dogan, 2003;*

*Çiflikli, 2020). Previous studies revealed that volcanic activities introduced various explosive and effusive products during the Miocene and Pliocene (Pasquarè, 1968; Temel et al., 1998; Viereck-Goette et al., 2010; Aydar et al., 2012) and fluviolacustrine sediments developed intercalated with volcanic products. This study focused on mineralogical and geochemical variations in the Zelve ignimbrite due to alteration. The Zelve ignimbrite represents one of the oldest (9.12 Ma; Aydar et al., 2012) pyroclastic flow members in the region, locally displaying high alteration characteristics. This study attempted to simulate the hydrothermal alteration characteristics of Zelve ignimbrite in the laboratory environment. The reaction products forming as a result of the experiments were identified by XRD and scanning electron microscope (SEM). Thus, the main aim was to understand the formation of zeolite rich alteration zones through hydrothermal alteration.*

*Mio-Pliocene volcanism, associated with widespread pyroclastic flow deposits in the Central Anatolian Volcanic Province (CAVP), was altered hydrothermally, producing zeolite group (clinoptilolite, erionite, chabazite, phillipsite, analcime), clay minerals (illite, mixed layered illite-smectite) and quartz. Clinoptilolite, erionite, analcime, and quartz associations suggest that hydrothermal alteration occurred at a pH value of 8 and a moderate to low temperature value of approximately 200 °C. In this study, alteration minerals such as smectite, phillipsite, chabazite, and mordenite formed as a result of low-temperature alteration experiments carried out under controlled conditions, and these mineral phases coincide with in situ alteration mineralogy. Alteration mineralogy revealed that the active hydrothermal alteration in the region mostly occurred as a result of the effect of highly alkaline waters. Clays and zeolites represent the dominant alteration mineralogy in both experimental study products and naturally altered products. Major and trace element compositions of altered samples show variations compared to the starting material.*

*The major oxide compositions of reaction products display a similar distribution trend. However, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O and CaO increase, whereas other major oxides either decrease or show similar compositions. Trace element concentrations of the reaction products show similar trends to pumice, the starting material. All elements except Rb, Ba and P show significant enrichment. This indicates elemental mobility during hydrothermal alteration. In contrast, the chondrite-normalized (Sun and Mc Donough, 1989) K, Yb and Gd compositions of the reaction products are significantly higher than the starting material. This enrichment observed in altered products is associated with increased hydrothermal clay content.*

*As a result, zeolite formation can be summarized as the dissolution of glass, changes in the concentrations of elements in solution, and finally the precipitation or crystallization of the products from the saturated solution. Under experimental conditions (low temperature and autogenic pressure), phillipsite, analcime, mordenite, and chabazite were obtained from a fallout deposit of the Zelve ignimbrite with a rhyolitic composition using alkaline solutions such as NaOH, KOH, and sodium bicarbonate. Aluminosilicates formed from the solution with high pH ratios through high polymerization. It was observed that alkaline-alkaline earth elements increased among the reaction products compared to the starting material. Minerals such as phillipsite, analcime, and mordenite, which are located in the zeolite stability area for silicic rocks at 150 °C, were synthesized in the laboratory environment. Erionite and clinoptilolite could not be synthesized because the stability zones are mostly represented by low temperature conditions.*

## KATKI BELİRTME

Bu çalışma TÜBİTAK 113Y439 No'lu proje kapsamında yapılan çalışmalar sonucunda gerçekleştirilmiştir. Yazarlar, bu çalışmanın ilk

versiyonu üzerinde yapıcı eleştirisi ve katkıları bulunan hakemlere (Selman Aydoğan ve diğer anonim hakemler) ve dergi editörü Erdiç Yiğitbaş'a teşekkür etmektedir.

## ORCID

Lütfiye Akın  <https://orcid.org/0000-0003-2965-3745>

H. Evren Çubukçu  <https://orcid.org/0000-0001-5148-2538>

## KAYNAKLAR / REFERENCES

- Akin, L., Aydar, E., Schmitt, A. K. & Çubukçu, H. E. (2019). Application of zircon typology method to felsic rocks (Cappadocia, Central Anatolia, Turkey): a zircon crystallization temperature perspective. *Turkish Journal of Earth Science*, 28(3), 351–371. <http://doi.org/10.3906/yer-1806-20>
- Akin, L., Aydar, E., Schmitt, A. K., Çubukçu & H. E., Gerdes, A. (2021). Zircon geochronology and O-Hf isotopes of Cappadocian ignimbrites: New insights into continental crustal architecture underneath the Central Anatolian Volcanic Province, Turkey, *Gondwana Research*, 91, 166–187. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2020.12.003>
- Alderton, D. (2021). *Zeolites, Encyclopedia of Geology (Second Edition)*. Academic Press, 313–325. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102908-4.00041-2>
- Armbruster, T. & Gunter, M. E. (2001) Crystal Structures of Natural Zeolites. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 45. *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications*, 1–116.
- Aydar, E., Schmitt, A. K., Çubukçu, H. E., Akin, L., Ersoy, O., Sen, E., Duncan, R.A. & Atici, G. (2012). Correlation of ignimbrites in the central Anatolian volcanic province using zircon and plagioclase ages and zircon compositions. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 213–214, 83–97. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2011.11.005>
- Banfield, J.F. & Barker, W. W. (1998). Low-Temperature Alteration in Tuffs from Yucca Mountain, Nevada. *Clays and Clay Minerals*. 46, 27–37. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1998.0460104>
- Barrer, R. M. (1948). Synthesis of a zeolitic mineral chabazite-like sorptive properties. *Journal of the Chemical Society*, p.127.

- Barrer, R. M., (1982). *Hydrothermal chemistry of zeolites*. Academic Press. London.
- Bonetto, L., Cambor, M.A., Corma, A. & Pérez-Pariente, J. (1992). Optimization of zeolite- $\beta$  in cracking catalysts influence of crystallite size. *Applied Catalysis A: General*, 82(1), 37–50. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(92\)80004-V](https://doi.org/10.1016/0926-860X(92)80004-V)
- Breck, D. W. (1974). *Zeolite Molecular Sieves*. John Wiley and Sons, New York, p.77.
- Carbone, M., Emri, S., Dogan, A. U., Steele, Tuncer, M., Pass, H. I. & Baris, Y. I. (2007). A mesothelioma epidemic in Cappadocia: Scientific developments and unexpected social outcomes. *Nature Reviews Cancer*, 7, 147–154. <https://doi.org/10.1038/nrc2068>
- Ciceralli, D., Arslan, M., Adioğlu-Yazar, E., Yücel, C., Temizel, İ., Park, S. & Schroeder, P. A. (2020). Mineralogy, chemistry, and genesis of zeolitization in Eocene tuffs from the Bayburt area (NE Turkey): Constraints on alteration processes of acidic pyroclastic deposits. *Journal of African Earth Sciences*, 162, 103690. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2019.103690>
- Cipera, S. J., Apps, J. A. (2001). Geochemical stability of natural zeolites. In D.L. Bish & D.W. Ming (Eds.), *Natural Zeolites: Occurrences, Properties, Applications* (pp. 117–161. Mineralogical Society of America, Washington, DC.
- Cundy, C. (1998). Microwave Techniques in the Synthesis and Modification of Zeolite Catalysts. A Review. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 63, 1699–1723. <https://doi.org/10.1135/cccc19981699>
- Çiflikli, M. (2020). Hydrothermal alteration-related kaolinite/dickite occurrences in ignimbrites: an example from Miocene ignimbrite units in Avanos, Central Turkey. *Arabian Journal of Geoscience*, 13, 1044. <https://doi.org/10.1007/s12517-020-06021-2>.
- Çiner, A. & Aydar, E. (2019). A Fascinating Gift from Volcanoes: The Fairy Chimneys and Underground Cities of Cappadocia. In C. Kuzucuoğlu, A. Çiner, N. Kazancı, (Eds.), *Landscapes and Landforms of Turkey* (pp.: 535-549). World Geomorphological Landscapes. Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-03515-0\\_31](https://doi.org/10.1007/978-3-030-03515-0_31)
- Çiner, A., Aydar, E. & Sarıkaya, M. A. (2015). Volcanism and evolution of the landscapes in Cappadocia. *La Cappadoce Méridionale*, 1–15. <http://dx.doi.org/10.4000/books.ifeagd.3212>
- De Gennaro, M., Langella, A., Cappelletti, P. & Colella, C. (1999). Hydrothermal Conversion of Trachytic Glass to Zeolite. 3. Monocationic Model Glasses. *Clays and Clay Minerals*, 47, 348–357. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1999.0470311>
- Deer, R. A., Howie, W. A., Wise, W. S., Zussman, J. (2004). *Rock Forming Minerals, Volume 4B. Framework silicates: Silica Minerals, Feldspathoids and the Zeolites*. 2<sup>nd</sup> edition. The Geological Society, London, 982 pp. <https://doi.org/10.1180/0680831>
- Dogan, A. U. (2003). Zeolite mineralogy and Cappadocian erionite. *Indoor and Built Environment*, 12, 337–342. <https://doi.org/10.1177%2F142032603036408>.
- Font, O., Moreno, N., Diez, S., Querol, X., López-Soler, A., Coca, P. & García Peña, F. (2009). Differential behaviour of combustion and gasification fly ash from Puertollano Power Plants (Spain) for the synthesis of zeolites and silica extraction. *Journal of Hazardous Materials*, 166(1), 94–102. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.120>
- Goni S., Pena R. & Guerrero A. (2010). Hydrothermal synthesis of zeolite from coal class F fly ash. *Materials de Construcción*, 60, 51–60. <https://doi.org/10.3989/mc.2010.47808>
- Gottardi, G. (1989). The genesis of zeolites. *European Journal of Mineralogy*, 1(4), 479–488. <https://doi.org/10.1127/ejm/1/4/0479>
- Göz, E., Kadir, S., Gürel, A. & Eren, M. (2014). Geology, mineralogy, geochemistry, and depositional environment of a Late Miocene/Pliocene fluviolacustrine succession, Cappadocian Volcanic Province, central Anatolia, Turkey. *Turkish Journal of Earth Science*, 23(84), 386–411. <https://doi.org/10.3906/yer-1307-17>.
- Hincapie, B.O., Garces, L. J., Zhang, Q., Sacco, A., Suib, S. L. (2004). Synthesis of mordenite nanocrystals. *Microporous Mesoporous Materials*, 67(1), 19–26. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2003.09.026>
- Hou, J., Yuan, J., Xu, J., Fu, Y. & Meng, C. (2013). Template-free synthesis and characterization of K-phillipsite for use in potassium extraction from seawater. *Particuology*, 11, 786–788. <http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.partic.2013.02.003>
- Idrus, A., Kolb, J. & Meyer, F. M. (2009). Mineralogy, litho-geochemistry and elemental mass balance of

- the hydrothermal alteration associated with the gold-rich Batu Hijau porphyry copper deposit, Sumbawa Island, Indonesia. *Resource Geology*, 59(3), 215–230. <https://doi.org/10.1111/j.1751-3928.2009.00092.x>
- Innocenti, F., Mazzuoli, R., Pasquarè, G., Radicati Di Brozolo, F. & Villari, L. (1975). The Neogene calcalkaline volcanism of Central Anatolia: geochronological data on Kayseri—Nigde area. *Geological Magazine*, 112, 349–360. <https://doi.org/10.1017/S0016756800046744>
- Jakobsson, S. P., Moore, J. G. (1986). Hydrothermal minerals and alteration rates at Surtsey volcano, Iceland. *GSA Bulletin*, 97(5), 648–659. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1986\)97<648:HMAARA>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1986)97<648:HMAARA>2.0.CO;2)
- Kawano, M. & Tomita, K. (1997). Experimental Study on the Formation of Zeolites from Obsidian by Interaction with NaOH and KOH Solutions at 150 and 200 °C. *Clays and Clay Minerals*, 45, 365–377. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1997.0450307>
- Kim, J. & Kim, D. H. (2018). Synthesis of faulted CHA-type zeolites with controllable faulting probability. *Microporous and Mesoporous Materials*, 256, 266–274. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2017.08.051>
- Kumar V., Nagae M., Matsuda M. & Miyake M. (2009). Zeolite formation from coal fly ash and heavy metal ion removal characteristics of thus-obtained Zeolite X in multi-metal systems. *Journal of Environmental Management*, 90, 2507–2514. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.01.009>
- Le Pennec, J.L., Bourdier, J.-L., Forger, J.-L., Temel, A., Camus, G. & Gourgaud, A. (1994). Neogene ignimbrites of the Nevşehir plateau (Central Turkey): stratigraphy, distribution and source constraints. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 63, 59–87. [https://doi.org/10.1016/0377-0273\(94\)90018-3](https://doi.org/10.1016/0377-0273(94)90018-3)
- Le Pennec, J. L., Temel, A., Froger, J. L., Sen, S., Gourgaud, A. & Bourdier, J. L. (2005). Stratigraphy and age of the Cappadocia ignimbrites, Turkey: reconciling field constraints with paléontologie, radiochronologic, geochemical and paleomagnetic data. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 141, 45–64
- Lu, B. W., Yakushi, Y., Oumi, Y., Itabashi, K. & Sano, T. (2006). Control of crystal size of high-silica mordenite by quenching in the course of crystallization process. *Microporous Mesoporous Materials*, 95(1–3), 141–145.
- Morales-Pacheco, P., Domínguez, J., Bucio, L., Alvarez, F., Sedran, U. & Falco, M. (2011). Synthesis of FAU(Y)- and MFI(ZSM5)-nanosized crystallites for catalytic cracking of 1,3,5-triisopropylbenzene. *Catalysis Today*, 166, 25–38. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.07.005>
- Mues-Schumacher, U. & Schumacher, R. (1996). Problems of stratigraphic correlation and new K-Ar data for ignimbrites from Cappadocia, Central Turkey. *International Geology Review*, 38, 737–746. <https://doi.org/10.1080/00206819709465357>
- Núñez, V. M. S. & Torres, L. D. B. (2015) Synthesis of zeolitic materials from volcanic ash in presence and absence of cetyltrimethylammonium bromide. *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental*, 31(2), 185–193.
- Ortíz, F. A. Q, Valenzuela, J. T. & Reyes, C.A.R. (2011). Zeolitisation of Neogene sedimentary and pyroclastic rocks exposed in Paipa (Boyacá), in the Colombian Andes: simulating their natural formation conditions. *Earth Science Research Journal*, 15(2), 89–100.
- Palčić, A., Subotić, B., Valtchev, V. & Bronić, J. (2013). Nucleation and crystal growth of zeolite A synthesised from hydrogels of different density. *CrystEngComm*, 15, 5784–5791. <https://doi.org/10.1039/C3CE40450A>
- Pasquarè, G. (1968). *Geologie of the Senozoic volcanic area of Central Anatolia*. Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. No. Delince, Menorie Serie, 1968, Roma, VIII, IX, 55–204.
- Pasquarè, G., Poli, S., Vezzoli, L. & Zanchi, A. (1988). Continental arc volcanism and tectonic setting in Central Anatolia, Turkey. *Tectonophysic*, 146, 217–230. [https://doi.org/10.1016/0040-1951\(88\)90092-3](https://doi.org/10.1016/0040-1951(88)90092-3)
- Querol, X., Umanã, J. C., Plana, F., Alastuey, A., Lopez-Soler, A., Medinaceli, A., Valero, A., Domingo, M. J. & Garcia-Rojo, E. (2001). Synthesis of Na zeolites from fly ash in a pilot plant scale. Examples of potential environmental applications. *Fuel*, 80, 857–865. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00156-3](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00156-3)
- Rani, N., Shrivastava, J. P., Bajpai, R. K. (2012). Near hydrothermal alteration of obsidian glass: Implications for long term performance assessments. *Journal of Geological Society of*

- India, 79, 376–382. <https://doi.org/10.1007/s12594-012-0058-3>
- Saracci, R., Simonato, L., Baris, Y., Artvinli, M. & Skidmore, J. (1982). The age-mortality curve of endemic pleural mesothelioma in Karain, Central Turkey. *British Journal of Cancer*, 45, 147–149. <https://dx.doi.org/10.1038%2Fbjc.1982.19>
- Sheppard, R. A. & Hay, R. L. (2001). Formation of Zeolites in Open Hydrologic Systems. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 45(1), 261–275. <https://doi.org/10.2138/rmg.2001.45.8>
- Sherman, J. D. (1999). Synthetic zeolites and other microporous oxide molecular sieves. *Proceeding of the National Academy of Science of the United States of America*, 96(7), 3471–3478. <https://doi.org/10.1073/pnas.96.7.3471>
- Sun, S. S. & McDonough, W. F., (1989). Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. *Geological Society, London, Special Publication*, 42, 313–345. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1989.042.01.19>
- Surdam, R. C. & Sheppard, R. A. (1978). Zeolites in saline, alkaline-lake deposits. In L. B. Sand, & F. A. Mumpton (Eds), *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use* (145-174). Pergamon Press, Elmsford, N.Y.
- Temel, A. & Gündoğdu, M. N. (1996). Zeolite occurrences and the erionite-mesothelioma relationship in Cappadocia, central Anatolia, Turkey. *Mineralium Deposita*, 31(6), 539–547. <https://doi.org/10.1007/BF00196134>
- Temel, A., Gündoğdu, M. N., Gourgaud, A. & Le Pennec, J-L. (1998). Ignimbrites of Cappadocia (Central Anatolia, Turkey): petrology and geochemistry. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 85(1–4), 447–471. [https://doi.org/10.1016/S0377-0273\(98\)00066-3](https://doi.org/10.1016/S0377-0273(98)00066-3)
- Thien, B. M. J., Kosakowski, G. & Kulik, D. A. (2015). Differential alteration of basaltic lava flows and hyaloclastites in Icelandic hydrothermal systems. *Geothermal Energy*, 3, 11. <https://doi.org/10.1186/s40517-015-0031-7>
- Tomita, K., Yamane, H., Kawano, M. (1993). Synthesis of smectite from volcanic glass at low temperature. *Clays and Clay Minerals*, 41, 655–661. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1993.0410603>
- Toprak, V. & Göncüoğlu, M. C. (1993). Tectonic control on the development of the Neogene-Quaternary Central Anatolian Volcanic Province, Turkey. *Geological Journal*, 28, 357–369. <https://doi.org/10.1002/gj.3350280314>
- Trejda, M., Ziolk, M., Millot, Y., Chalupka, K., Che, M. & Dzwigaj, S. (2010). Methanol oxidation on VSiBEA zeolites: influence of V content on the catalytic properties. *Journal of Catalysis*, 281(1), 169–176. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.04.013>
- Utada, M. (2001). Zeolites in Hydrothermally Altered Rocks. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 45(1), 305–322. <https://doi.org/10.2138/rmg.2001.45.10>
- Viereck-Goette, L., Lepetit, P., Gürel, A., Ganskow, G., Çopuroğlu, I. & Abratis, M. (2010). Revised volcanostratigraphy of the Upper Miocene to Lower Pliocene Ürgüp Formation, Central Anatolian volcanic province, Turkey. *Geological Society of America*, 464, 85–112. [http://dx.doi.org/10.1130/2010.2464\(05\)](http://dx.doi.org/10.1130/2010.2464(05))
- Wang, L., Yang, W. Y., Xin, C. L., Ling, F. X., Sun, W. F., Fang, X. C. & Yang, R., (2012). Synthesis of nano-zeolite IM-5 by hydrothermal method with the aid of PEG and CTAB. *Materials Letters*, 69, 16–19. <http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.matlet.2011.11.073>
- Wise, W.S. (2013). Minerals, Zeolites. *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*, Elsevier, ISBN 9780124095489. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.02906-7>
- Xue, Z., Ma, J., Zhang, T., Miao, H. & Li, R. (2012). Synthesis of nanosized ZSM-5 zeolite with intracrystalline mesopores. *Materials Letters*, 68, 1–3. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.10.019>
- Yao, J., Huang, Y. & Wang, H. (2010). Controlling zeolite structures and morphologies using polymer networks. *Journal of Materials Chemistry*, 20(44), 9827–9831. <https://doi.org/10.1039/C0JM01003K>
- Zhang, L., van Laak, A.N.C., de Jongh, P.E. & de Jong, K.P., (2009). Synthesis of large mordenite crystals with different aspect ratios. *Microporous and Mesoporous Materials*, 126(1–2), 115–124. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.05.034>
- Zhang, L., Xie, S., Xin, W., Li, X., Liu, S. & Xu, L. (2011). Crystallization and morphology of mordenite zeolite influenced by various parameters in organic-free synthesis. *Materials Research Bulletin*, 46(6), 894–900. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.02.018>





**Potentially Toxic Element-Induced Ecological Risk Assessment of Kilitbahir Port, Çanakkale, Türkiye**  
*Kilitbahir Limanı'nın (Çanakkale, Türkiye) Toksik Element Kaynaklı Potansiyel Ekolojik Risk Değerlendirmesi*

Uğur Oran<sup>1</sup> , Ahmet Evren Erginal<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Çanakkale Onsekiz Mart University, Department of Geography Education, 17100, Çanakkale, Türkiye

• Geliş/Received: 16.12.2022 • Düzeltmiş Metin Geliş/Revised Manuscript Received: 16.03.2023 • Kabul/Accepted: 17.03.2023  
• Çevrimiçi Yayın/Available online: 05.04.2023 • Baskı/Printed: 30.04.2023

*Araştırma Makalesi/Research Article*

*Türkiye Jeol. Bül. / Geol. Bull. Turkey*

**Abstract:** This study discusses the results of ecological risk analysis of sediments taken from Kilitbahir Port, one of the most active ports along the Çanakkale Strait (Dardanelles). ICP-MS analyses of the collected samples revealed moderate enrichment in Mo, Cu, and Zn in relation to anthropogenic activities in the studied sediments. The compatibility of the geoaccumulation and enrichment factor data indicates that the pollution is anthropogenic. No significant toxic risk was detected, although Mo is the most enriched potentially toxic element. The ecological risk determined in terms of Hg and Cd is likely to be related to oil and fuel leaks caused by marine vessels passing to/from the Kilitbahir port and road traffic moving over the study area.

**Keywords:** Çanakkale, ecological risk, Kilitbahir Port, potentially toxic element.

**Öz:** Bu çalışmada Çanakkale Boğazı boyunca en aktif limanlardan biri olan Kilitbahir Limanı'ndan alınan sedimanların ekolojik risk analizi sonuçları tartışılmaktadır. Liman ve çevresinden alınan numunelerden elde edilen ICP-MS analiz sonuçlarına göre Mo, Cu ve Zn'de orta düzeyde zenginleşme olmasının nedeninin antropojenik aktivitelerle ilişkili olduğu ortaya konulmuştur. Jeoakümülyasyon ve zenginleştirme faktörü verilerinde uyumluluğu, kirliliğin antropojenik olduğunu göstermektedir. Çalışma alanında önemli bir toksik risk tespit edilmemiş olmasına rağmen Mo potansiyel toksik element olarak en çok zenginleşmiş elementtir. Çalışmada belirlenmiş olan Hg ve Cd türündeki ekolojik riskin ise Kilitbahir limanına/limanından geçen deniz araçlarının neden olduğu yağ ve yakıt sızıntıları ile çalışma alanındaki karayolu trafiği ile ilgili olması muhtemeldir.

**Anahtar Kelimeler:** Çanakkale, ekolojik risk, Kilitbahir Limanı, toksik element potansiyeli.

## INTRODUCTION

When agricultural activities do not adequately meet the nutritional demands of the rapidly increasing population, the desire to obtain more products encourages the use of fertilizers rich in chemicals, such as metals, as well as organic matter. In addition, pesticides used to combat pests mix with irrigation waters and soil, and from there into groundwater and surface waters, thus

creating toxic effects on water quality as well as soil health (Acquavita et al., 2021; Chen et al., 2021). Especially in cities with rivers flowing through them, urban wastes lead to degradation in water and sediment quality (Özkan et al., 2022).

On the other hand, pollution in water resources is not limited to these agents. Industrial wastes and pollutants from the chimneys of thermal power plants also lead to the pollution of living matter

by toxic elements. In addition to those mentioned, coasts contain susceptible ecosystems, such as seagrasses, mangroves, lagoons, and coral reefs, where polluted water and sediments mixed with the rivers accumulate (Botello et al., 2018). Especially in the low coastal plains where summer residences are concentrated, tourism and population pressure make the ecosystems adjacent to wetlands, such as beaches, hinterland agricultural lands, dunes, lagoons, and salt marshes unusable over time. In addition to these factors, the coasts and ports that carry the load of maritime traffic are constantly faced with the pressure caused by the transportation of heavy vessels, cargo transportation, and fishing activities (Duodu et al., 2017).

This study is an ecological risk analysis study conducted to investigate the extent of potentially toxic element-induced pollution in ports. The Çanakkale Strait (Dardanelles) carries pollutants from all sources mentioned above. Among them, the Çanakkale Strait forms a key point in the transportation network between the Aegean Sea and the Sea of Marmara, and thereafter the Black Sea as well (Ilgar, 2015).

The existence of metal-induced ecological risks on the shores of the Çanakkale Strait has been found by studies conducted in recent years. According to Demir and Akkuş (2018), heavy metal pollution in Kepez (Çanakkale) harbor on the east coast of the Çanakkale Strait can be inferred from the protein, superoxide dismutase and catalase levels in the mussel *Mytilus galloprovincialis* gill, hepatopancreas and muscle tissues, and the pollution may vary according to seasons and tissues. Determining the levels of some heavy metals (Pb, Cu, Zn and Fe) in *Ulva rigida* in the Dardanelles in terms of marine pollution, Özden (2013) and Özden and Tunçer (2015) concluded that the pollution did not reach dangerous levels in the samples they took from the western shores. Similar results were also obtained from *M. galloprovincialis* samples found previously by Çayır et al. (2012) near the

Kilitbahir Port. Similarly, another study dealing with *Ulva rigida* samples and sea water reported an increase in metal accumulation in these macroalgae in spring and winter months, but an increase in Pb concentration in strait waters in all seasons (Ustunada et al., 2011).

Oil and detergent pollution on the shores of the Çanakkale Strait also poses a significant risk. Güven and Ilgar (2002) revealed oil and detergent pollution on the shoreline of the Çanakkale Strait between 1996-1997. Accordingly, in the water and sediment samples taken from the Gelibolu, Lapseki and Çanakkale stations, they concluded that the amount of oil and detergent pollution on the shoreline of the Çanakkale Strait was higher than the amount of oil and detergent pollution on the shipping route. However, it was later revealed by Ilgar et al. (2007) that there was no intense oil pollution in the Çanakkale Strait.

One of the sources of pollution reaching the waters of the Çanakkale Strait is the streams that mix with the sea waters. Recent studies reveal an intense Cd and Ni accumulation in the eutrophicated Sarıçay stream sediments (Koçum and Dursun, 2007; Akarsu, 2021; Akarsu et al., 2022), although many toxic metals are retained in the Atikhisar Dam, built on the Sarıçay (Fural et al., 2021a). The stress and negative effects on macroinvertebrates caused by the deterioration of the water quality of this stream have also been reported (Kaya et al., 2014); polluted wastes carrying domestic and industrial wastes are also known.

## MATERIALS and METHODS

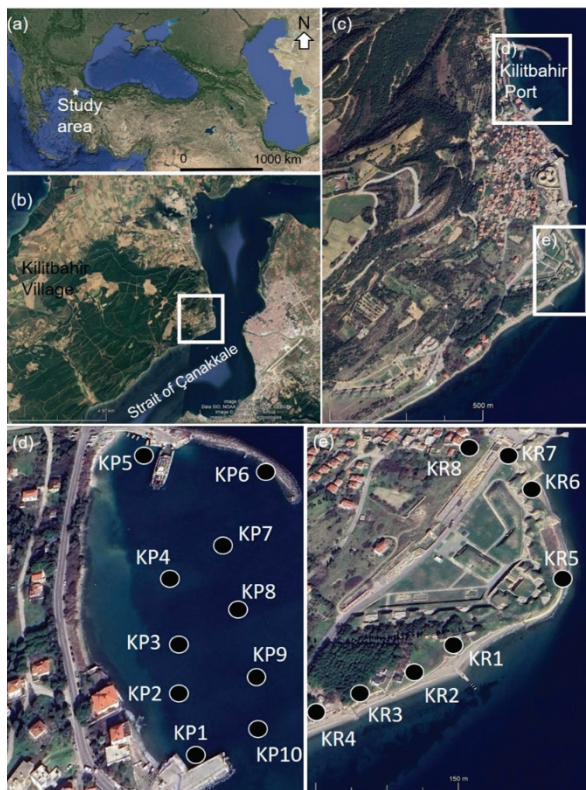
### Study Area

The study area is the Kilitbahir Port, located on the western shore of the Çanakkale Strait which stretch between the Gelibolu and Biga peninsulas, providing a connection between the Aegean Sea and the Black Sea. Its average water depth

is 60 meters. The narrowest part of the strait is 1200 m and the widest part is 8275 m (İlgar, 2008). Kilitbahir Castle and Kilitbahir village are located just behind the port. Due to the historical importance and spiritual and cultural values of the Gelibolu Peninsula in terms of religious tourism, a large number of tourists and excursionists visit Kilitbahir, especially in summer. This interest significantly increases the maritime traffic in the port. Due to the presence of potential polluting sources, Kilitbahir Port is potentially important in terms of ecological risks. On the shores of the Çanakkale Strait, where there is active international traffic, the narrow area between Çanakkale and Kilitbahir is one of the places where ships are most stranded or run aground (Kılıç and Sanal, 2015), due to the currents.

## Sampling and Analyses

Analytical methods used in regional ecological risk studies from potentially toxic elements (PTE) in aquatic environments (Fural and Kükre, 2021b) were applied in this study. For the ecological risk analysis, sediment samples (coded as KP1-KP10) were taken from ten different points in Kilitbahir Port on 22.04.2021 using a Van Veen grab sediment sampler (Figure 1d). In order to calculate the background values of the metals, eight bedrock samples (KR1-KR8) were collected from different lithological units around the port area (Figure 1e). The elemental concentration of the port sediments and rock samples was measured by ICP-MS at the Bureau Veritas laboratory in Canada.



**Figure 1.** a. b. c) Location of study area and d. e) sediment (KP) & bedrock (KR) sampling sites on Google Earth Image (Image date 02/17/2022, last access: 12.16.2022).

## Enrichment factor (EF)

The enrichment factor was calculated to identify the natural and anthropogenic sources of the elements. While calculating EF, Al, one of the main components of the earth's crust, was used as a reference element (Zhang et al., 2007) in this study. EF is calculated using the following formula:

$$EF = \frac{(C_i/C_{ref})_{sample}}{(B_i/B_{ref})_{background}} \quad (1)$$

Here,  $C_i$  is the element concentration,  $C_{ref}$  the reference element concentration,  $B_i$  the element regional background value, and  $B_{ref}$  is the reference element background value. EF findings were evaluated considering the following ranges (Sutherland, 2000);  $EF < 2$  deficiency to minimal enrichment,  $EF = 2 - 5$  moderate enrichment,  $EF = 5 - 20$  significant enrichment,  $EF = 20 - 40$  very high enrichment, and  $EF \geq 40$  extremely high enrichment.

### Geoaccumulation index ( $I_{geo}$ )

The geoaccumulation index ( $I_{geo}$ ) used to determine the anthropogenic effect on the metal concentration in the sediment was calculated according to the formula below:

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_m}{(B_m * 1.5)} \quad (2)$$

Here,  $C_m$  is the element concentration,  $B_m$  is the background value of the element with a constant coefficient of 1.5, and the data obtained are accepted as pollution indicators according to the following value ranges (Müller, 1969); ( $I_{geo} \leq 0$ ) unpolluted, ( $0 < I_{geo} < 1$ ) unpolluted to moderately polluted, ( $1 < I_{geo} < 2$ ) moderately polluted, ( $2 < I_{geo} < 3$ ) moderately to strongly polluted, ( $3 < I_{geo} < 4$ ) strongly polluted, ( $4 < I_{geo} < 5$ ) strongly to very strongly polluted, and ( $5 \leq I_{geo}$ ) very strongly polluted.

### Toxic risk index (TRI)

TRI is used to determine the toxic risk levels of elements (Zhang et al., 2016). The following formula is used to determine the individual toxic risk coefficient (TRI<sub>i</sub>) of the element:

$$TRI_i = \sqrt{\frac{((C_i/TEL)^2 + (C_i/PEL)^2)}{2}} \quad (3)$$

Where  $C_i$  is the element concentration, TEL is the threshold effect level and PEL is the probable effect level. TEL and PEL are threshold values calculated according to the limits of the toxic effects of the elements in the sediment (MacDonald et al., 1997; MacDonald et al., 2000). TRI is calculated according to the following formula:

$$TRI = \sum_{i=1}^n TRI_i \quad (3.4)$$

Here, TRI<sub>i</sub> is the toxic risk coefficient of an element,  $i$  is the element concentration,  $n$  is the number of elements used in the analysis, and TRI is the integrated toxic risk value. TRI data is interpreted as  $TRI \leq 5$  no toxic risk,  $5 < TRI \leq 10$  low toxic risk,  $10 < TRI \leq 15$  moderate risk,  $15 < TRI \leq 20$  considerable toxic risk, and  $TRI > 20$  very high toxic risk (Zhang et al., 2016).

### Modified ecological risk analysis (mER)

Modified ecological risk analysis (mER) is used to determine the individual ecological risk levels of the elements. By summing the mER values, the mPER data, which is an indicator of total potential ecological risk, is obtained (Hakanson, 1980; Brady et al., 2015). The mER is calculated according to the following formula:

$$mER = EF \times Tri \quad (4)$$

Here, EF represents the enrichment factor and Tri represents the toxic risk coefficient of the elements. The analysis findings are interpreted as;  $mER < 40$  low ecological risk,  $40 \leq mER < 80$  moderate ecological risk,  $80 \leq mER < 160$  significant ecological risk,  $160 \leq mER < 320$  high ecological risk, and  $mER \geq 320$  very high ecological risk (Hakanson, 1980).

mPER, which is the sum of the mER values of the elements, is calculated according to the following formula:

$$mPER = \sum_{i=1}^n mER \quad (5)$$

The following value ranges are taken into account in the interpretation of mPER data:  $mPER < 150$  low ecological risk,  $150 \leq mPER < 300$  moderate ecological risk,  $300 \leq mPER < 600$  significant ecological risk, and  $mPER \geq 600$  very high ecological risk (Hakanson, 1980). The spatial distribution of mPER was analyzed using

the Kriging interpolation method in ArcMap 10.8 software.

## RESULTS and DISCUSSION

### Source Identification of Potentially Toxic Elements

The enrichment factor and geoaccumulation index were used for source identification of potentially toxic elements.

#### Enrichment factor (EF)

EF values are listed in decreasing order as follows; Mo (3.93) > Cu (2.50) > Zn > (2.35) > Tl (1.83) > Cd (1.61) > Pb (1.57) > Cr (0.89) > Ni (0.81) > Fe (0.73) > Co (0.69) > As (0.57) > Hg (0.54) > Mn (0.27). Mo, Cu, and Zn were moderately enriched compared to the average data, while other elements were not enriched (Table 1). When evaluated based on the sampling point; Cu is moderately enriched at sampling points 3, 4, 5, 6, and 9. Pb was moderately enriched at sampling points 4 and 9. Zn was moderately enriched at sampling points

3, 4, 5, 6, and 9. Ni, Mn, Fe, and As were enriched at very low levels at all sampling points. Cd and Tl were moderately enriched at sampling points 4 and 5. Mo was enriched in greater amounts and at more sampling points than all the other potentially toxic elements examined in the study. Mo was significantly enriched at sampling point 1, and moderately enriched at other sampling points.

In terms of EF values, Ni, Mn, Fe, As, Cr, Hg, and Co were determined to be in the range of deficiency to minimal enrichment. Cd was moderately enriched at the southern parts of the northern breakwater and at sampling points 4 and 5 along the highway. Low enrichment was detected at other sampling points. Cu was moderately enriched at sampling points 3, 4, 5, 6, and 9. The sampling points where Cu was moderately enriched show a linear distribution throughout the settlement, the highway, and the northern breakwater.

Mo, reaching the maximum at sampling point 1, is the most enriched potentially toxic element in the studied sediments. The sampling point is one of the waiting points for ferryboats arriving at the port.

**Table 1.** Enrichment Factor values

Sampling site	Cu	Pb	Zn	Ni	Mn	Fe	As	Cd	Cr	Hg	Co	Tl	Mo
KP 1	1.56	1.10	1.51	0.84	0.22	0.69	0.51	1.33	0.90	0.49	0.75	1.53	<b>5.42</b>
KP 2	1.57	1.30	1.90	0.80	0.31	0.77	0.52	1.29	0.89	0.46	0.67	1.93	<b>2.98</b>
KP 3	<b>2.15</b>	1.50	<b>2.38</b>	0.78	0.21	0.65	0.51	1.47	0.93	0.47	0.64	1.96	<b>3.95</b>
KP 4	<b>4.26</b>	<b>2.64</b>	<b>3.41</b>	0.80	0.38	0.76	0.94	<b>2.34</b>	0.96	1.13	0.68	<b>2.34</b>	<b>2.88</b>
KP 5	<b>4.46</b>	1.68	<b>3.78</b>	0.95	0.39	0.94	0.62	<b>2.08</b>	0.99	0.53	0.76	<b>2.50</b>	<b>3.93</b>
KP 6	<b>2.14</b>	1.20	<b>2.44</b>	0.73	0.16	0.60	0.33	1.88	0.83	0.33	0.60	1.53	<b>2.73</b>
KP 7	1.66	1.35	1.81	0.82	0.26	0.73	0.62	1.07	0.87	0.51	0.73	1.61	<b>4.90</b>
KP 8	1.79	1.02	1.66	0.71	0.17	0.57	0.47	1.50	0.82	0.54	0.58	1.69	<b>3.72</b>
KP 9	<b>3.65</b>	2.47	<b>2.96</b>	0.81	0.29	0.79	0.61	1.93	0.83	0.54	0.73	1.61	<b>3.90</b>
KP 10	1.77	1.42	1.68	0.90	0.26	0.76	0.51	1.22	0.89	0.35	0.76	1.61	<b>4.89</b>
<b>Average</b>	<b>2.50</b>	1.57	<b>2.35</b>	0.81	0.27	0.73	0.57	1.61	0.89	0.54	0.69	1.83	<b>3.93</b>

(Bold numbers show enrichment).

For this reason, the source of the mentioned enrichment may be oil and fuel leaks from ferries. It is known that the presence of Mo in sediments can be caused by steel, catalysts, paints, and lubricants (Rogan Šmuc et al., 2018). On the other hand, the sources of Mo can be diverse, such as industrial waste, urban sewage, agricultural pollution, and pollutants (Ashayeri and Keshavarzi, 2019). However, compared with an extreme example, it should be noted that the determined EF values approach the EF values in Aliğa Bay at Izmir, where significant Mo enrichment is observed and the petrochemical industry is concentrated (Palas, 2020).

### Geoaccumulation index ( $I_{geo}$ )

According to the  $I_{geo}$  average data of the surface sediments of Kilitbahir Port, they are; Cu (0.51) > Zn (0.45) > Cd (-0.04) > Pb (-0.14) > Al (-0.69) > Cr (-0.88) > Ni (-1.03) > Fe (-1.17) > As (-1.56) > Hg (-1.65) > Mn (-2.66). These results can be compared with the ICP-AES analysis of the samples taken from the soils around Kilitbahir in the immediate vicinity of the port. Baba and Deniz (2004) determined the metal concentrations (ppm)

in Kilitbahir soils as follows; Mn (515) > Sr (170) > Ba (90) > Ni (64) > Cr (34) > V (24) > Cu (16) > Pb = Co (10) > As (8) > Cd (<0.5). This indicates that the metal content of the local soils is higher than the values in this study. However, the order of the  $I_{geo}$  averages of the Kilitbahir Port sediments may differ to some degree.

Findings from the average data show that Cu and Zn are exposed to low anthropogenic effects and that these potentially toxic elements cause little pollution in the port sediments (Table 2). When evaluated according to the sampling points, Cu is uncontaminated at the 2nd sampling point and less polluted at the other sampling points. Pb is at slightly polluted levels at sampling points 3, 6, and 9, and at uncontaminated levels at other sampling points. Zn is uncontaminated at sampling point 2 and slightly contaminated at other sampling points. Cd is slightly polluted at sampling points 1, 6 and 8, and uncontaminated at other sampling points. There is no contamination at any sampling point for Ni, Mn, Fe, As, Cr, Al and Hg.  $I_{geo}$  and enrichment factor findings are consistent with each other (Figure 2).

**Table 2.** Geoaccumulation index values

Sampling site	Cu	Pb	Zn	Ni	Mn	Fe	As	Cd	Cr	Al	Hg
KP 1	<b>0.45</b>	-0.06	<b>0.37</b>	-0.48	-2.39	-0.73	-1.15	<b>0.22</b>	-0.37	-0.19	-1.23
KP 2	-0.30	-0.57	-0.05	-1.30	-2.63	-1.33	-1.88	-0.58	-1.13	-0.95	-2.06
KP 3	<b>0.55</b>	<b>0.03</b>	<b>0.67</b>	-0.95	-2.83	-1.19	-1.52	0.00	-0.68	-0.55	-1.64
KP 4	<b>0.60</b>	-0.09	<b>0.25</b>	-1.85	-2.90	-1.89	-1.58	-0.26	-1.57	-1.49	-1.32
KP 5	<b>0.83</b>	-0.57	<b>0.57</b>	-1.43	-2.69	-1.41	-2.01	-0.26	-1.35	-1.32	-2.23
KP 6	<b>1.07</b>	<b>0.23</b>	<b>1.23</b>	-0.51	-2.64	-0.76	-1.62	<b>0.87</b>	-0.32	-0.03	-1.64
KP 7	<b>0.04</b>	-0.25	<b>0.14</b>	-1.00	-2.65	-1.14	-1.37	-0.58	-0.90	-0.68	-1.64
KP 8	<b>0.67</b>	-0.14	<b>0.54</b>	-0.70	-2.69	-0.97	-1.26	<b>0.42</b>	-0.47	-0.17	-1.06
KP 9	<b>0.92</b>	<b>0.35</b>	<b>0.59</b>	-1.29	-2.73	-1.28	-1.65	0.00	-1.22	-0.95	-1.64
KP 10	<b>0.27</b>	-0.05	<b>0.17</b>	-0.74	-2.47	-0.95	-1.52	-0.26	-0.73	-0.55	-2.06
<b>Average</b>	0.51	-0.11	<b>0.45</b>	-1.03	-2.66	-1.17	-1.56	-0.04	-0.88	-0.69	-1.65

(*Bold numbers show areas of anthropogenic pollution.*)

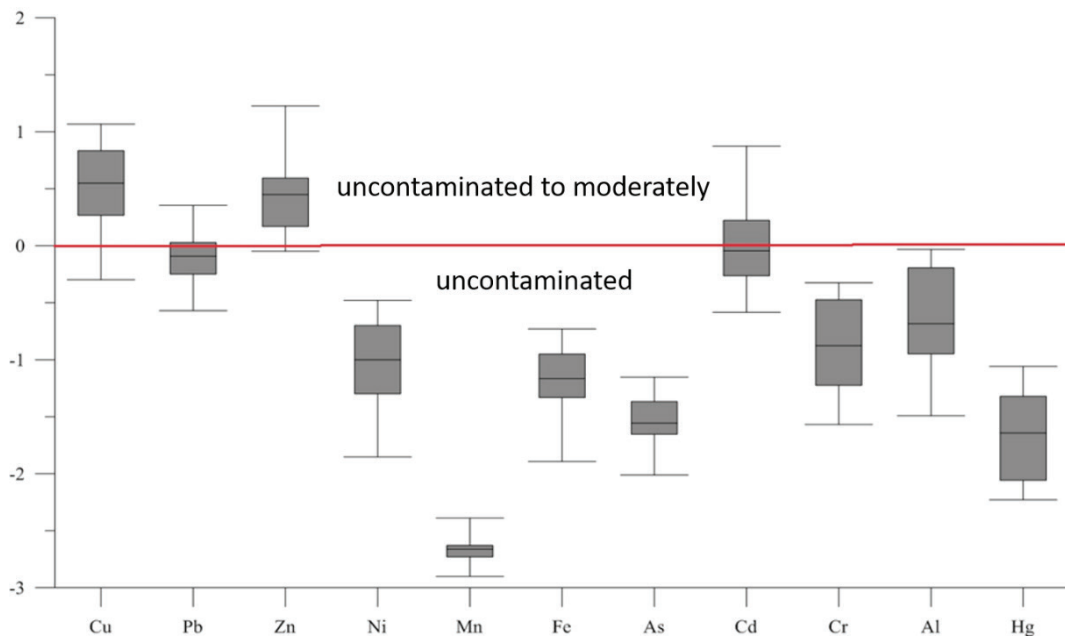


Figure 2. Geoaccumulation index box whisker diagram.

Table 3. Toxic risk index values.

Sampling site	Cu	Pb	Zn	Ni	As	Cd	Cr	Hg	TRI (TEC)
KP 1	0.23	0.15	0.12	0.87	0.44	0.05	0.33	0.06	2.26
KP 2	0.14	0.11	0.09	0.50	0.26	0.03	0.19	0.04	1.35
KP 3	0.25	0.16	0.15	0.63	0.34	0.04	0.27	0.05	1.88
KP 4	0.26	0.15	0.11	0.34	0.32	0.04	0.14	0.06	1.42
KP 5	0.30	0.11	0.14	0.45	0.24	0.04	0.17	0.03	1.47
KP 6	0.36	0.18	0.22	0.85	0.32	0.08	0.34	0.05	2.39
KP 7	0.18	0.13	0.10	0.61	0.38	0.03	0.23	0.05	1.70
KP 8	0.27	0.14	0.13	0.75	0.41	0.06	0.31	0.07	2.14
KP 9	0.32	0.20	0.14	0.50	0.31	0.04	0.18	0.05	1.74
KP 10	0.20	0.15	0.10	0.73	0.34	0.04	0.26	0.04	1.86
Average	0.25	0.15	0.13	0.62	0.34	0.04	0.24	0.05	1.82

### Ecological Risk Assessment

The ecological risk level in the surface sediments of Kilitbahir Harbor was analyzed using the toxic risk index, modified ecological risk index, and the modified potential ecological risk index.

### Toxic risk index (TRI)

TRI values shown in Table 3 reveal that there is no toxic risk in the harbor sediments. The order of the elements responsible for toxic risk according to the average data is Ni (0.62) > As (0.34) > Cu (0.25) > Cr (0.24) > Pb (0.15) > Zn (0.13) > Hg (0.05) > Cd (0.04). The highest toxic risk with a

value of 2.26 was determined at sampling point 1, while the lowest toxic risk, with the value of 1.35, was determined at sampling point 2. When the spatial distribution of the toxic risk is examined, it is seen that higher TRI values are reached in the southern parts of the northern breakwater and the mouth of the harbor.

#### Modified ecological risk analysis (mER)

According to mER data, the order of the elements responsible for ecological risk is Cd (48.34) > Hg (21.41) > Tl (18.30) > Cu (12.50) > Pb (7.84) > As (5.66) > Ni (4.07) > Co (3.45) > Zn (2.35) > Cr (1.78) > Mn (0.27). Average data indicate that Cd poses a moderate ecological risk, while other elements pose a low ecological risk (Table 4). When evaluated on the basis of the sampling point, Cd created a moderate ecologic risk, except for sampling points 2, 7 and 10, where a low ecological risk level occurs. Hg created a moderate ecological risk only at sampling point 4 and did not cause an ecological risk at the other sampling points. Studies have shown that Cd and Hg are an ecological risk indicator frequently encountered

in ports associated with ship waste (Jahan and Strezov, 2018; Choi et al., 2020).

#### Modified potential ecological risk index (mPER)

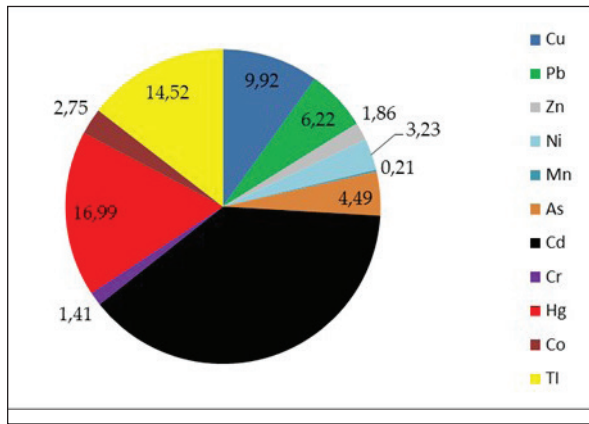
The liability ratios of potential toxic elements from potential ecological risk hazards are listed as follows; Cd (38.37%) > Hg (16.99%) > Tl (14.52%) > Cu (9.92%) > Pb (6.62%) > As (4.49) > Ni (3.23%) > Co (2.73) > Zn (1.86) > Cr (1.41) > Mn (0.21) (Figure 3). Average potential ecological risk data indicate low potential ecological risk throughout the port. However, moderate potential ecological risk was identified at sampling points 4 and 5. According to the spatial analysis data, the sampling point 4 is located close to the highway. The sampling point 5 is at the northern breakwater where the ferries stop. Therefore, the probable cause of the ecological risk level detected at sampling point 4 could be road traffic, and the oil and fuel leaks from ferries at sampling point 5 may have caused an increase in ecological risk (Figure 4).

**Table 4.** Modified Ecological Risk and Modified Potential Ecological Risk Values.

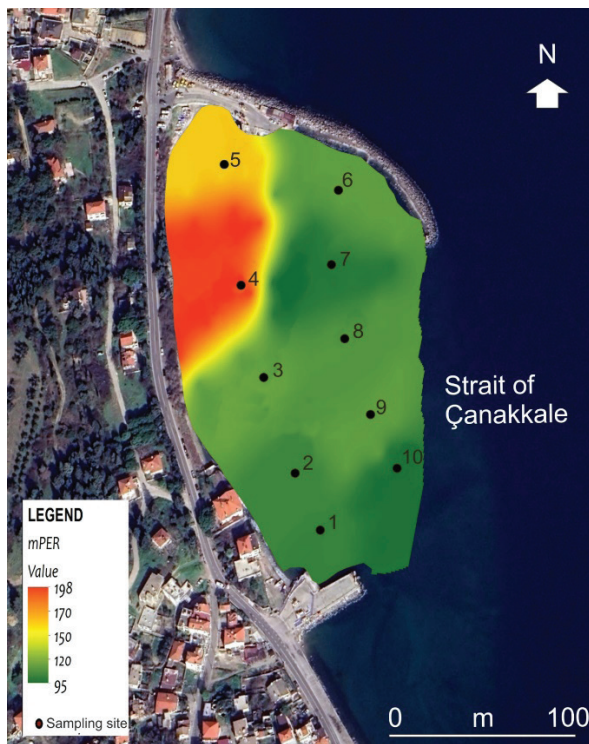
Sampling site	Cu	Pb	Zn	Ni	Mn	As	Cd	Cr	Hg	Co	TI	PER
KP 1	7.79	5.49	1.51	4.20	0.22	5.14	<b>40.04</b>	1.79	19.53	3.73	15.25	104.69
KP 2	7.84	6.49	1.90	4.01	0.31	5.23	38.57	1.78	18.51	3.36	19.29	107.30
KP 3	10.73	7.49	2.38	3.88	0.21	5.12	<b>44.02</b>	1.86	18.78	3.22	19.57	117.25
KP 4	21.30	13.19	3.41	3.98	0.38	9.38	<b>70.31</b>	1.92	<b>45.00</b>	3.41	23.44	<b>195.71</b>
KP 5	22.28	8.41	3.78	4.73	0.39	6.20	<b>62.50</b>	1.98	21.33	3.79	25.00	<b>160.39</b>
KP 6	10.72	6.01	2.44	3.67	0.16	3.33	<b>56.25</b>	1.65	13.09	3.02	15.34	115.68
KP 7	8.28	6.76	1.81	4.11	0.26	6.23	32.14	1.74	20.57	3.65	16.07	101.63
KP 8	8.94	5.11	1.66	3.55	0.17	4.71	<b>45.00</b>	1.64	21.60	2.90	16.88	112.15
KP 9	18.27	12.33	2.96	4.04	0.29	6.13	<b>57.86</b>	1.67	21.60	3.65	16.07	144.88
KP 10	8.83	7.10	1.68	4.50	0.26	5.12	36.68	1.78	14.09	3.78	16.07	99.89
<b>Average</b>	12.50	7.84	2.35	4.07	0.27	5.66	48.34	1.78	21.41	3.45	18.30	125.96

(*Bold numbers show ecological risk.*)





**Figure 3.** Responsibility ratios of PTEs for potential ecological risk (%).



**Figure 4.** Spatial distribution of potential ecological risk.

## CONCLUSIONS

The compatibility between geoaccumulation and enrichment factor data explains the moderate

enrichment of Mo, Cu and Zn associated with anthropogenic activities in the Kilitbahir Port sediments. Although no toxic risk was detected in the port sediments, it can be stated that Mo is the most enriched potential toxic element in the port. This enrichment reaches its highest value at the holding point of ferries arriving at the port and must be related to oil and fuel leaks from ferries.

There is an ecological risk in harbor sediments, especially in terms of Cd, and to a lesser extent, Hg. It can be said that there is a medium-low ecological risk in all samples. However, attention should be paid to the ecological risk in terms of Cr, Cu, Ni, Zn and Tl near the ferry waiting and mooring area in the port.

## GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Çanakkale Boğazı'nın batı kıyısında yer alan Kilitbahir Limanı konumu gereği Gelibolu Yarımadası'ndaki nüfus, turizm, karayolu trafiği ve hepsinden önemlisi deniz yolu ulaşımından kaynaklanan ekolojik risklerle karşı karşıyadır. Bu çalışmada boğazdan geçiş yapan deniz araçları ve özellikle Çanakkale-Kilitbahir arasındaki boğaz hattında faaliyet gösteren feribotlar ile diğer deniz araçlarının liman sedimentlerinde bir ekolojik risk oluşturma potansiyeli ele alınmıştır. Hesaplamaların güvenilirliği açısından liman çevresindeki 8 anakaya örneğinden yapılan arda alan hesaplamaları ile antropojenik ve litolojik kökenli metal kaynakları ayırtlanmıştır.

2021 yılı Nisan ayında Van Veen grab sediment örnekleyici kepçe ile alınan 10 sediment örneğinin Bureau Veritas Laboratuvarlarında (Kanada) yapılan ICP-MS analizlerinin sonuçlarından zenginleşme faktörü, jeoakümülyasyon indeksi, toksik risk indeksi ve modifiye ekolojik risk hesaplamaları yapıldı. Analiz sonuçlarına göre Kilitbahir Limanı sedimentlerinde antropojenik kaynaklı olarak Mo, Cu ve Zn'de orta düzeyde zenginleşme söz konusudur ve zenginleşme faktörü verileri jeoakümülyasyon indisi sonuçları ile

tutarlıdır. Ni, Mn, Fe ve As bakımından çok düşük düzeyde zenginleşme, Cd ve Tl bakımında ise iki istasyonda orta düzeyde zenginleşme belirlenmiştir. Jeoakümüülasyon indeksi hesaplamalarına göre Cu, Pb, Zn ve Cd değerlerinden kaynaklı düşük seviyede de olsa kirlilik söz konusudur.

Sonuç olarak Kilitbahir Limanı'nda önemli bir toksik risk tespit edilmemiş olmakla birlikte, Mo en çok zenginleşmiş potansiyel toksik elementi oluşturur. Ayrıca bir istasyonda Hg ve 7 istasyonda Cd bakımından da orta düzeyde ekolojik risk söz konusudur. Bu veriler Kilitbahir limanında faaliyet gösteren ve boğazdan transit geçen deniz araçlarının neden olduğu yağ ve yakıt sızıntıları yanı sıra çalışma alanındaki karayolu trafiği ve nüfus baskısının ekolojik risk oluşturduğuna işaret etmektedir.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This research includes the master thesis data of the first author and was supported by Çanakkale Onsekiz Mart University Scientific Research Projects Unit, within the scope of the graduate thesis project number SYL-2021-3521. We thank Serkan Kükrer and Şakir Fural for their valuable support in the analyses and Erdal Öztura for the sampling studies. We would like to thank the referees, chief editor Prof. Dr. Erdiñç Yiğitbaş and co-editors for their constructive criticism and suggestions.

## ORCID

Uğur Oran  <https://orcid.org/0000-0001-9119-0855>

Ahmet Evren Erginal  <https://orcid.org/0000-0002-3112-5258>

## REFERENCES / KAYNAKÇA

- Acquavita, A., Floreani, F. & Covelli, S. (2021). Occurrence and speciation of arsenic and mercury in alluvial and coastal sediments. *Current Opinion in Environmental Science & Health* 22, Article 100272.
- Akarsu, T. (2021). *Çanakkale Kentsel Gelişim Alanı Boyunca Sarıçay'ın Ekolojik Risk Analizi ve Coğrafya Öğretmeni Adaylarının Görüşleri* [Unpublished Msc Thesis]. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü.
- Akarsu, T., Kükrer, S. & Erginal, A. E. (2022). Trace metal-induced ecological risk analysis of Sarıçay River sediments, Çanakkale, NW Turkey. *International Journal of Environment and Geoinformatics*, 9(2): 45-53. <https://doi.org/10.30897/ijegeo.989882>
- Ashayeri, N. Y. & Keshavarzi, B. (2019). Geochemical characteristics, partitioning, quantitative source apportionment, and ecological and health risk of heavy metals in sediments and water: A case study in Shadegan Wetland, Iran. *Marine Pollution Bulletin*, 149, Article 110495.
- Baba, A. & Deniz, O. (2004). Effect of warfare waste on soil: a case study of Gallipoli Peninsula (Turkey). *International Journal of Environment and Pollution*, 22(6): 657-675.
- Botello, A. V., Villanueva, F. S., Rivera, R. F., Velandia, A. L. & de la Lanza, G. E. (2018). Analysis and Tendencies of Metals and POPs in a Sediment Core from the Alvarado Lagoon System (ALS), Veracruz, Mexico. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 75(1): 157-173.
- Brady, J. P., Ayoko, G. A., Martens, W. N. & Goonetilleke, A. (2015). Development of a hybrid pollution index for heavy metals in marine and estuarine sediments. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187, Article 306. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4563-x>
- Chen, Z., Huang, B., Hu, W., Wang, W., Muhammad, I., Lu, Q., Jing, G. & Zhang, Z. (2021). Ecological-health risks assessment and source identification of heavy metals in typical greenhouse vegetable production systems in Northwest China. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(31): 42583-42595.
- Çayır, A., Coşkun, M. & Coşkun, M. (2012). Evaluation of metal concentrations in mussel *M. galloprovincialis* in the Dardanelles Strait, Turkey in regard of safe human consumption. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 89(1): 91-95. <https://doi.org/10.1007/s00128-012-0658-z>

- Demir, N. & Akkuş, G. (2018). Çanakkale Boğazı (Kepez) Midye (*Mytilus galloprovincialis* L., 1819) Örneklerinde Ağır Metal ve Antioksidan Enzim Düzeylerinin Mevsimsel Değişimi. *Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi*, 5(4): 659–666.
- Duodu, G. O., Goonetilleke, A. & Ayoko, G. A. (2017). Potential bioavailability assessment, source apportionment and ecological risk of heavy metals in the sediment of Brisbane River estuary, Australia. *Marine Pollution Bulletin* 117(1): 523-531.
- Fural, Ş., Kukrer, S., Curebal, I. & Aykir, D. (2021a). Spatial distribution, environmental risk assessment, and source identification of potentially toxic metals in Atikhisar dam, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, 193, 268, 1-16.
- Fural, Ş. & Kükreler, S. (2021b). Sulak alanlarda potansiyel toksik element (PTE) kaynaklı bölgesel ekolojik risk araştırmalarında kullanılan analitik metotlar. *Türk Coğrafya Dergisi*, 77, 211-222.
- Güven, K. S. & Ilgar, R. (2002). Oil and detergent pollution on coastal areas of Dardanelles in 1996-1997. *Turkish Journal of Marine Sciences* 8(1): 3-8.
- Hakanson, L. (1980). An ecological risk index for aquatic pollution control: A sedimentological approach. *Water Research*, 14, 975-1001.
- Ilgar, R., Güven, K. & Güven, K. C. (2007). Çanakkale Boğazı Petrol Kirlilik Düzeyinin Saptanması. *Marmara Coğrafya Dergisi* (15), 117-130.
- Ilgar, R. (2008). *Çanakkale Boğazı Fiziki Coğrafyası*. Gazi Kitabevi, Ankara.
- Ilgar, R. (2015). Çanakkale Boğazındaki Gemi Hareketliliği ve Kaza Risk Haritasının Belirlenmesi. *Türk Coğrafya Dergisi*, 65, 1-10.
- Jahan, S. & Strezov, V. (2018). Comparison of pollution indices for the assessment of heavy metals in the sediments of seaports of NSW, Australia. *Marine Pollution Bulletin*, 128, 298–306.
- Jeong, H., Choi, Y. J., Lim, J., Shim, J. W., Kim, Y. O. & Ra, K. (2020). Characterization of the contribution of road deposited sediments to the contamination of the close marine environment with trace metals: Case of the port city of Busan (South Korea). *Marine Pollution Bulletin*, 161, Article 111717.
- Kaya, H., Akbulut, M., Selvi, K., Ileri, B. & Duysak, M. (2014). Heavy Metal Accumulation, Biomarker Responses and Sensitivity to Oxidative Stress in Isopoda *Asellus aquaticus* from Sarıca Creek (Çanakkale-Turkey). *Ekoloji*, 23, 8-15.
- Kılıç, A. & Sanal, H. T. (2015). Çanakkale Boğazı'nda Karaya Oturma ile Sonuçlanan Gemi Kazaları. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 17(2): 38-50.
- Koçum, E. & Dursun, O. (2007). Monitoring of phytoplankton biomass and nutrients in a polluted stream. *International Journal of Environment and Pollution* 29(4), 505-517.
- MacDonald, D., Carr, R., Calder, F. & Long, E. (1997). Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters. *Ecotoxicology*, 5, 253-278.
- MacDonald, D., Ingersoll, C. & Berger, T. (2000). Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 39, 20-31.
- Müller, G. (1969). Index of geo-accumulation in sediments of the Rhine river. *Geojournal* 2, 108 -118.
- Özden, S. (2013). *Gelibolu Yarımadası ve Saroz Körfezi Kıyılarında Askıda Katı Madde, sediment, Mytilus galloprovincialis ve Ulva rigida'da Ağır Metal Düzeylerinin Araştırılması* [Unpublished, PhD Thesis]. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Su Ürünleri Anabilim Dalı.
- Özden, S. & Tunçer, S. (2015). *Ulva rigida'daki Ağır Metal (Pb, Cu, Zn ve Fe) Düzeyleri (Dardanel, Çanakkale)*. *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 4(1), 35-42.
- Özkan, E. Y., Fural, Ş., Kükreler, S. & Büyükkışık, H. B. (2022). Seasonal and spatial variations of ecological risk from potential toxic elements in the southern littoral zone of İzmir Inner Gulf, Turkey. *Environmental Science and Pollution Research*, 29, 62669–62689.
- Palas, S. (2020). Aliğa Körfezi Geç Kuvaterner-Güncel yüzey sedimanlarında ağır metal birikiminin

- incelenmesi. *MTA Doğal Kaynaklar ve Ekonomi Bülteni*, 29, 29-48.
- Rogan Šmuc, N, Dolenc, M., Kramar, S. & Mladenović, A. (2018). Heavy metal signature and environmental assessment of nearshore sediments: Port of Koper (Northern Adriatic Sea). *Geosciences*, 8, 398.
- Sutherland, R.A. (2000). Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology*, 39, 611- 627.
- Ustunada, M., Erduğan, H., Yılmaz, S., Akgul, R. & Aysel, V. (2011). Seasonal concentrations of some heavy metals (Cd, Pb, Zn, and Cu) in *Ulva rigida* J. Agardh (Chlorophyta) from Dardanelles (Canakkale, Turkey). *Environmental Monitoring Assessment*, 177(1-4), 337-342.
- Zhang, L., Ye, X., Feng, H., Jing, Y., Ouyang, T. & Yu, X. (2007). Heavy metal contamination in western Xiamen Bay sediments and its vicinity, China. *Marine Pollution Bulletin*, 54, 974-982.
- Zhang, G., Bai, J. & Zhao, Q. (2016). Heavy metals in wetland soils along a wetland-forming chronosequence in the Yellow River Delta of China: Levels, sources and toxic risks. *Ecological Indicators*, 69, 331–339.



**Yakacık (KB-Ankara) Bölgesi Manyezit Damarlarının Oluşumu ve Kökeni**  
*Formation and Origin of Magnesite Veins in Yakacık Area (NW-Ankara)*

**Habibe Eren Köroğlu<sup>1</sup> , Elif Akıska<sup>1</sup> , Zehra Karakaş<sup>1</sup> , Sinan Akıska<sup>1\*</sup> **  
*Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Gölbaşı, Ankara*

• Geliş/Received: 25.01.2023 • Düzeltilmiş Metin Geliş/Revised Manuscript Received: 23.03.2023 • Kabul/Accepted: 24.03.2023  
• Çevrimiçi Yayın/Available online: 06.04.2023 • Baskı/Printed: 30.04.2023

*Araştırma Makalesi/Research Article*

*Türkiye Jeol. Bül. / Geol. Bull. Turkey*

**Öz:** Türkiye'deki manyezit oluşumları, genellikle sedimanter kayalar ve altere ultramafik kayaların kırık ve çatlakları içerisinde damar ve ağsal (stokvörk) şekilde bulunmaktadır. İzmir-Ankara-Erzincan Suture Kuşağı içerisindeki Anadolu Bloğu'nun Orta Anadolu olarak adlandırılan kısmında ve Ankara'nın 15 km kuzeybatısında bulunan Yakacık köyü civarında ofiyolitik birimler ile manyezit oluşumları yüzlek vermektedir.

Bu çalışmada ofiyolitik birimler ile manyezit oluşumlarının mineraloji ve petrografisi, XRD karakteristikleri, jeokimyasal incelemeleri ve C-O izotop çalışmaları kullanılarak cevherleşmeyi meydana getiren akışkan(lar)ın kökenel incelemesi yapılmıştır. Bölgedeki manyezit cevherleşmesi Yakacık civarında serpantin, gabro, diyabaz, bazalt, radyolarit ve kireçtaşlarını içeren olistostromal düzeylerden oluşan Kapaklı üyesine ait serpantinler içerisinde damar-ağsal (stokvörk) ve kuvarslı manyezit damarları şeklindedir. Manyezit damarları kriptokristalin ve mikro kristalin yapı göstermekte ve manyezitlere kuvars, klorit, dolomit ve serpantin mineralleri eşlik etmektedir. Ağsal (stokvörk) manyezitlerde ise kuvars, serpantin, olivin, kalsit ve dolomit mineral birlikteliği belirlenmiştir. Kil minerallerinin ise klorit, simektit ve kaolinitten oluştuğu tespit edilmiştir.

Yapılan mineralojik ve raman spektroskopik çalışmalarda hem damar hem de ağsal (stokvörk) cevherleşmelerde olivin mineralinden kemererit mineraline dönüşümler tespit edilmiştir. Jeokimyasal analiz sonuçlarından elde edilen değerler, manyezit oluşumlarının ultramafik kayalarla ilişkili olduğuna işaret etmektedir. Manyezit oluşumlarının kökenlerini saptayabilmek için  $\delta^{13}\text{C}$  ( $V_{\text{PDB}}$ ) ve  $\delta^{18}\text{O}$  ( $V_{\text{SMOW}}$ ) duraylı izotop çalışması manyezitten ve kireçtaşından alınan örnekler üzerinde yapılmış olup manyezitlerde  $\delta^{13}\text{C}$  ( $V_{\text{PDB}}$ ) ‰-3,07 ile 9,67 arasında,  $\delta^{18}\text{O}$  (VSMOW) ‰23,05 ile 27,49 arasında, kireçtaşlarında  $\delta^{13}\text{C}$  ( $V_{\text{PDB}}$ ) ‰0,20 ile 3,74 arasında,  $\delta^{18}\text{O}$  ( $V_{\text{SMOW}}$ ) ‰ 27,05 ile 28,96 arasında değiştiği görülmüştür. Bölgede, manyezit oluşumlarına ait C ve O için kaynaklık edebilecek en önemli kayaç Jura yaşlı kireçtaşlarıdır.

Sonuç olarak, yüzey sularının derinlere hareketi, erken-orta Miyosen'de bölgede gözlenen volkanizmanın ısıtıcı rol üstlenmesi, derinlere inen akışkanların ısınması sonucunda kireçtaşlarının dekarbonasyonu ve kısmen de magmatik bir katkı ile  $\text{CO}_2$ 'yi bünyesine alması serpantinleşmiş ultramafik kayaların kırık-çatlaklarında oluşan manyezitin ana oluşum mekanizmalarıdır.

**Anahtar Kelimeler:** C-O izotop, kemererit, manyezit, ultramafik, XRD.

**Abstract:** *Magnesite occurrences in Turkey are generally formed as veins and stockworks in fractures and fissures of sedimentary rocks and altered ultramafic rocks. Ophiolitic units and magnesite formations crop out in the Central Anatolia part of the Anatolian Block within the İzmir-Ankara-Erzincan Suture Belt and around Yakacık village, located 15 km northwest of Ankara.*

*The genetical investigation of the ore-forming fluid(s) was carried out using mineralogy and petrography, XRD characteristics, geochemical investigations and C-O isotope studies of ophiolitic units and magnesite formations in this study. Magnesite mineralizations were observed in two different forms, as quartz magnesite veins and as vein-stockworks, within the serpentinites of the Kapaklı member, which consists of olistostromal layers containing serpentinite, gabbro, diabase, basalt, radiolarite, and limestones around Yakacık. The vein-type magnesites show cryptocrystalline and microcrystalline structures and are accompanied by quartz, chlorite, dolomite, and serpentine minerals. Quartz, serpentine, olivine, calcite, and dolomite were determined in stockwork-type magnesite. The clay minerals were chlorite, smectite, and kaolinite.*

*In mineralogical and Raman spectroscopic studies, both the vein- and stockwork-type mineralizations, alterations from olivine to kammererite and kammererite minerals were detected. The values obtained from the results of the geochemical analysis indicate that magnesites are associated with ultramafic rocks. In order to determine the origin of magnesites,  $\delta^{13}\text{C}$  (VPDB) and  $\delta^{18}\text{O}$  (VSMOW) stable isotope studies were carried out on magnesite and limestone. The  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  values are -3.07 to 9.67‰ and 23.05 to 27.49‰ for magnesites and 0.20 to 3.74‰ and 27.05 to 28.96‰ for limestones, respectively. The most important rocks that could be the main source for the C and O of magnesite formations are Jurassic limestones.*

*In conclusion, the movement of surface waters towards the depths, the heating role of volcanism during the early-middle Miocene, the decarbonation of limestones due to the warming of the deep-flowing fluids, and the incorporation of  $\text{CO}_2$  partly from a magmatic contribution, are the main formation mechanisms of magnesite formed in the fractures of serpentinitized ultramafic rocks.*

**Keywords:** C-O isotope, kammererite, magnesite, ultramafic, XRD.

## GİRİŞ

Manyezit yataklarının oluşumu, Mg'ca zengin kayaçların (dolomit, serpantin vs.) hidrotermal veya yüzey sularının alterasyonu ile ilgilidir. Manyezitin yapısındaki magnezyumun, ultramafikler ve dolomitlerin bünyesinden çözünerek geldiği kabul edilmiştir (O'Neil ve Barnes, 1971). Manyezitler jeolojik konumu itibarıyla sedimanter birimler içinde oluşan sedimanter manyezit ve ultramafik kayaçlarla ilişkili manyezit oluşumları olarak iki ana başlık altında sınıflandırılmıştır (Pohl, 1989; Abu-Jaber ve Kimberley, 1992). Sedimanter kayaçlar içerisinde gözlenen manyezitler çoğunlukla dolomit ve kireçtaşları ile bazen de silisli klastik kayaçlar içerisinde yer alırlar (Pohl, 1989). Amfibolit ve granülit fasiyesinde metamorfizma geçiren kayaçlar içerisinde ise çok nadir gözlenirler (Pohl ve Siegl, 1986). Sedimanter yan kayaçlı manyezitler dünyadaki manyezit rezervlerinin %90'ının oluşturmakta olup kaba taneli iri kristalli (sparry) dokuda gözlenirler. Ultramafikler içerisinde ise çoğunlukla damarlar

ve stokvörkler şeklinde gözlenen manyezitlerin yan kayaçları çoğunlukla peridotitik kayaçlardır. Mikro ve kripto-kristalin dokuya sahip olan jel manyezitlerin rezervleri, sedimanter yan kayaçlı manyezitlere göre çok daha az olmasına karşın yüksek kaliteli olmaları sebebi ile tercih edilirler (Pohl, 1989).

Türkiye'de sedimanter ve kayaçlarla ilişkili manyezit oluşumları bulunmaktadır. Sedimanter manyezit yataklarına örnek olarak Hırsız Dere-Çambaşı Köyü (Denizli), Erzincan-Çayırılı manyezit yatakları (Zedef, 1994; Topak, 2006) ve Salda Gölü manyezit ve hidromanyezit oluşumları (Schmid, 1987; Braithwaite ve Zedef, 1996) verilebilir. Ultramafik kayaçlarla ilişkili manyezit yataklanması oldukça yaygın görülmekte ve Türkiye'deki ofiyolitlerin yayılımı ile uyumlu bir trend izlemektedir. Ultramafik kayaçlarla ilişkili masif (kriptokristalin) – jel manyezit manyezit yataklarının büyük bir bölümü Konya- Eskişehir-Kütahya illerinin sınırladığı alan içerisinde bulunmaktadır (MTA, 1982).

Bu çalışma ile daha önce literatürde yer almayan ve Ankara'nın kuzey batısında yüzlek veren, Yakacık ve civarındaki manyezit damarları ile bunlara ev sahipliği yapan ofiyolitik kayaçların jeolojik özellikleri, mineralojik, petrografik ve jeokimyasal karakteristikleri ile cevher-yan kayaç ilişkilerinin ortaya koyulması ve C-O izotop çalışmaları ile de karbonat minerallerinin kökeninin tespit edilmesi amaçlanmıştır.

## **BÖLGESEL JEOLJİ**

Bölgede Permo-Triyas yaşlı hafif metamorfizma geçirmiş kırıntılı ve karbonatlı birimler, Alt Jura-Orta Eosen zaman aralığında oluşan denizel kırıntılı ve karbonatlı birimler, Üst Kretase yaşlı ofiyolitik birimler ile Alt Miyosen-Pliyosen zaman aralığında oluşan volkanosedimanter birimler yüzlek vermektedir.

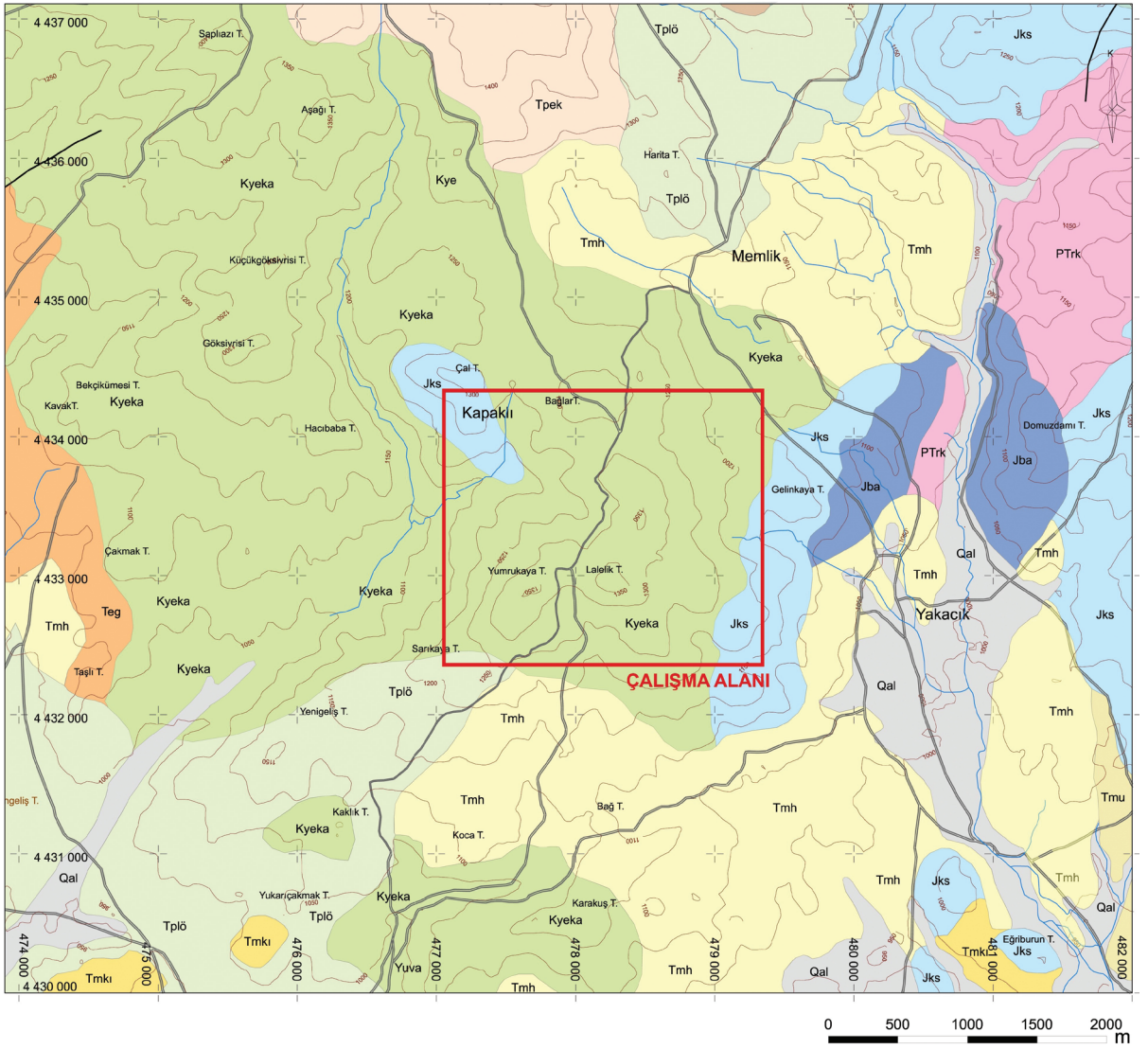
Bölgenin temelinde, Permo-Triyas yaşlı Karakaya grubu içerisinde bulunan Karatepe formasyonu (Şentürk ve Karaköse, 1979) yer almaktadır (Şekil 1). Tektonik hareketlerden yoğun olarak etkilenmiş ve ana tektonik hatlara yakın bölümlerde yer yer metamorfizma etkileri görülmekte olan bu formasyon metavolkanit, metadetritik ve rekristalize kireçtaşlarından oluşmaktadır. Bu formasyon aynı zamanda Permo-Karbonifer'e ait kireçtaşı bloklarını da içermektedir. Duru ve Aksay (2002) tarafından formasyon içerisindeki Orta-Üst Triyas'a ait kireçtaşları Keçikaya üyesi olarak isimlendirilmiştir. Sığ denizel ve karasal ortam ürünü olan (Liyas) Bayırköy formasyonu (Granit ve Tintant, 1960; Altınlı, 1965), Karatepe formasyonu üzerini transgresif olarak açısız uyumsuzla örtmektedir. Yarı pelajik kireçtaşlarından meydana gelen Kalloviyen-Apsiyen zaman aralığına ait Soğukçam formasyonu (Altınlı, 1973; Altın vd., 1991), Bayırköy formasyonu üzerinde yer almaktadır. Apsiyen-Maastrichtiyen'e ait ofiyolitik kayaç, olistolit ve olistostromlarını da içeren yamaç ve havza çökelleri bölgedeki tüm birimlerin

üzerini örtmektedir. Duru ve Aksay (2002) tarafından bu birim Yenipazar formasyonu olarak adlandırılmıştır. Yenipazar formasyonu içindeki olistostramal düzeyler gruplanarak Kapaklı üyesi adı altında toplanmıştır. Yenipazar formasyonu üzerinde Paleosen yaşlı karasal ortam ürünü olan Kızılçay formasyonu bulunmaktadır (Eroskay, 1965). Kızılçay formasyonun üst kesiminde bulunan kilitaşı düzeyleri ile gölsel kireçtaşından oluşan birimler Kabalar üyesi başlığı altında toplanmıştır (Şener ve Şengüler, 1998). Üst Lütseyen'e ait sığ denizel koşullarda çökelmiş kireçtaşları, konglomera, kumtaşı ve marn istifinden oluşan Güvenç formasyonu Kızılçay formasyonu üzerinde açısız uyumsuzlukla bulunmaktadır. Duru ve Aksay (2002), Lütseyen zamanı sonrasında bölgenin karasallaştığını belirtmişlerdir.

Bölgede Alt-Orta Miyosen volkanit grubu içerisinde (Galatya masifi) yer alan, andezit ve piroklastik kayaçlardan oluşan Kirazdağı volkanitlerine rastlanılmaktadır (Türkecan vd., 1991). Bahsi geçen Alt-Orta Miyosen'e ait volkanit grubunun piroklastik ürünleri, Uludere piroklastikleri adı altında tüf ve aglomera tüfitten oluşmaktadır. Volkanitler ve piroklastiklerle iç içe geçmiş, Güvenç formasyonu üzerinde uyumsuzlukla yer alan ve gölsel ortam ürünlerinden oluşan Hançili formasyonu Alt-Orta Miyosen zaman aralığında çökelmiştir (Akyürek vd., 1980). Pliyosen'e ait karasal ve gölsel ortam ürünü olan gevşek tutturulmuş konglomera, kumtaşı ve kilitaşıdan oluşan Örencik formasyonu açısız uyumsuzlukla tüm birimleri örtmektedir (Aydın vd., 1987) (Şekil 1).

## **YEREL JEOLJİ**

Çalışma alanında Soğukçam formasyonuna ait kireçtaşı blokları ile Yenipazar formasyonu (Kapaklı üyesi)'ne ait serpantin, radyolarit ve gabro birimleri yüzlek vermektedir (Şekil 2).

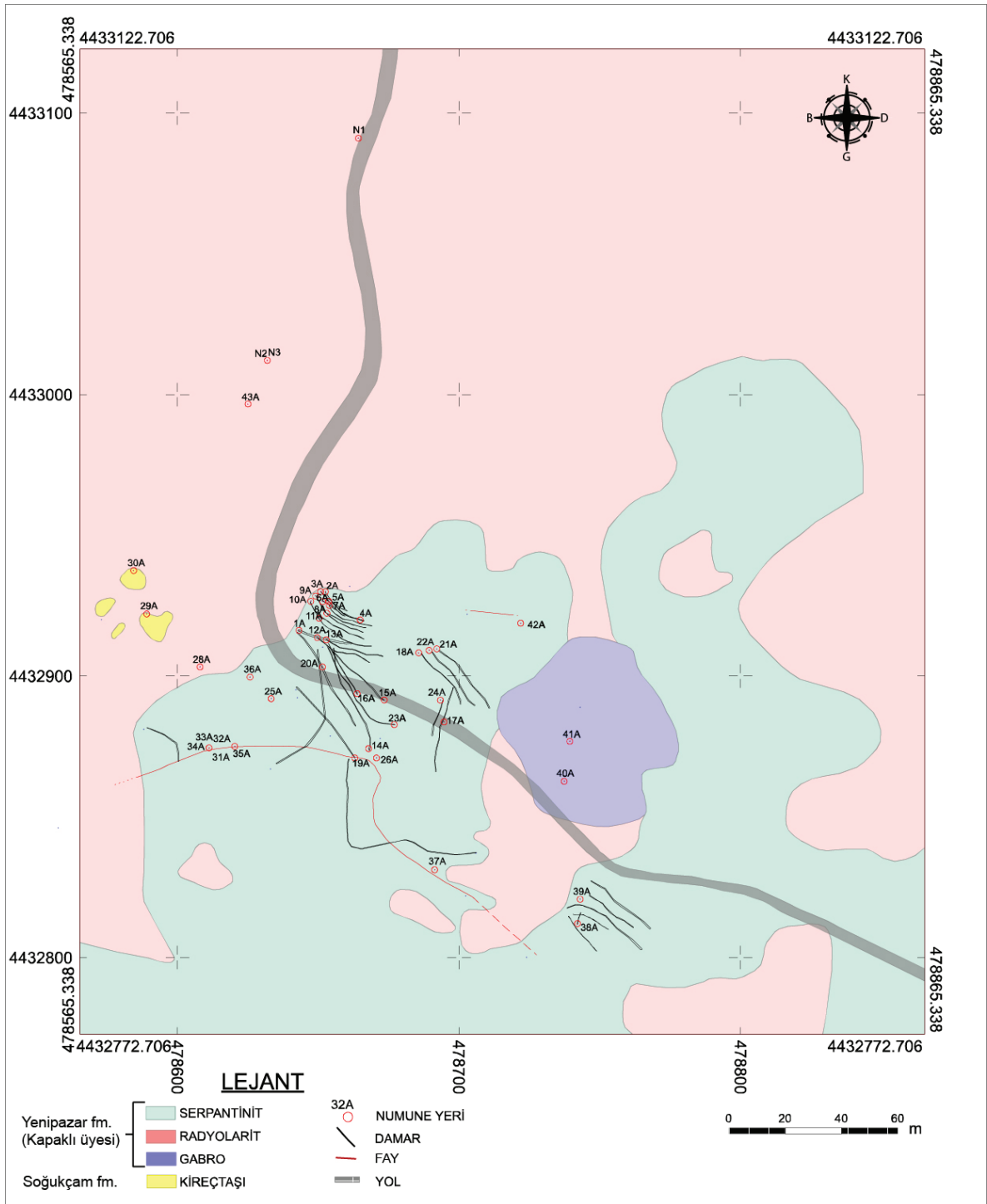


LEJANT	
Kuvaterner	Qal Alüvyon
Pliyosen	Tplö Örencik Formasyonu Geçek tutturulmuş konglomera, kumtaşı, kilitaşı
Alt - Orta Miyosen	Tmkı Kırzdağı Volkaniti Andezit, piroklastik kayac
	Tmu Uludere Piroklastikleri Tüf, aglomera tüft
	Tmsh Haniçilli Formasyonu Kumtaşı, kilitaşı, killi kireçtaşı, diyatomit, çört, tüft, konglomera
Orta Eosen	Teg Güvenç Formasyonu Kireçtaşı, konglomera, kumtaşı, marn
Paleosen - Alt Eosen	Tpek Kızılcay Formasyonu Kumtaşı, marn, konglomera, kireçtaşı
Albiyen- Maestrihtiyen	Kyeka Yenipazar Formasyonu Kumtaşı, kilitaşı, kireçtaşı, tüf Olistostromal kumtaşı, şeyl, serpantin, radyolarit, volkanit vb.
Kalloviyen- Apsiyen	Jks Soğukçam Formasyonu Yarı pelajik çörtlü kireçtaşı, kalsitürbidit
Alt Jura	Jba Bayırköy Formasyonu Kumtaşı, çamurtaşı, konglomera, kireçtaşı
PermoTriyas	PTrk Karatepe Formasyonu Kumtaşı, metakumtaşı, kilitaşı, şeyl, bazik volkanit, ve piroklastikler

Şekil 1. Çalışma alanı ve civarının genel jeolojisi haritası (Duru ve Aksay, 2002'den düzenlenmiştir).

Figure 1. General geological map of the study area and its surroundings (modified from Duru and Aksay, 2002).





Şekil 2. Çalışma alanındaki manyezit cevherleşmesini gösterir maden jeolojisi haritası (Projeksiyon: UTM 6 derece, Datum WGS84).

Figure 2. Mining geology map of the magnesite mineralizations in the study area (Projection: UTM 6 degree, Datum: WGS84).

Altınlı (1973) tarafından Soğukçam kireçtaşı olarak tanımlanan çörtlü, killi ara katmanlı pelajik kireçtaşları genelde krem, kırmızımsı renkte ve porselenimsi görünümlüdür (Şekil 3a ve b). Kireçtaşları bünyesinde yumrulu ve ara bantlı çört seviyeleri bulunmaktadır. Soğukçam formasyonu, Ankara civarında Akyürek vd. (1982) tarafından tanımlanan Akbayır formasyonunun yanal eş değeri olup çalışma alanının Yakacık köyü batısında ve doğusunda yüzeylenmektedir (Şekil 1). Soğukçam formasyonunun en belirgin özelliği midye kabuğu şeklinde kırılmasıdır. İstifin alt seviyelerinde kayma yapıları ve olistostromlar oldukça fazla görülmektedir. Bu düzeylerde türbidit akıntılarla oluşan kalsitürbidit ara bantları da görülmektedir. Üst seviyelerde formasyon killi kireçtaşı ve marn aralanmasıyla devam etmektedir. Bayırköy formasyonunun üstünde yer alan Soğukçam formasyonu çalışma alanında 150 ile 200 m arasında değişen kalınlığa sahiptir (Duru ve Aksay, 2002). Formasyonun üzerinde Yenipazar formasyonu yer almaktadır. Formasyon içerisinde bulunan bentik ve planktonik fosillere göre Altın vd. (1991) tarafından formasyona Kalloviyen-Apsiyen yaşı verilmiştir. Soğukçam formasyonu yamaç-havza ortamında çökelmiştir.

Yenipazar formasyonu (Kapaklı üyesi) Ankara kuzeyinde bulunan Kapaklı köyü civarında olistostromlar şeklinde görülmektedir (Saner, 1980). Kapaklı üyesi ofiyolitik kayalardan aktarılan serpantinit, gabro, diyabaz, bazalt, radyolarit ve kireçtaşlarından oluşmaktadır (Şekil 3c-f). Bu birimler Senomaniyen- Kampaniyen döneminde Yenipazar formasyonu içerisinde bulunan serpantinit olistolitleri ve farklı litolojilerden meydana gelen olistostromlar halindedir. Ofiyolitik kayalar, yamaç-havza ortamında oluşan Yenipazar formasyonunun çökelişi esnasında çekim kaymaları ve kütle-moloz akması sonucunda oluşmuştur. Yenipazar

formasyonu Soğukçam formasyonu üzerinde yer alır (Duru ve Aksay, 2002).

## **MANYEZİT OLUŞUMLARI**

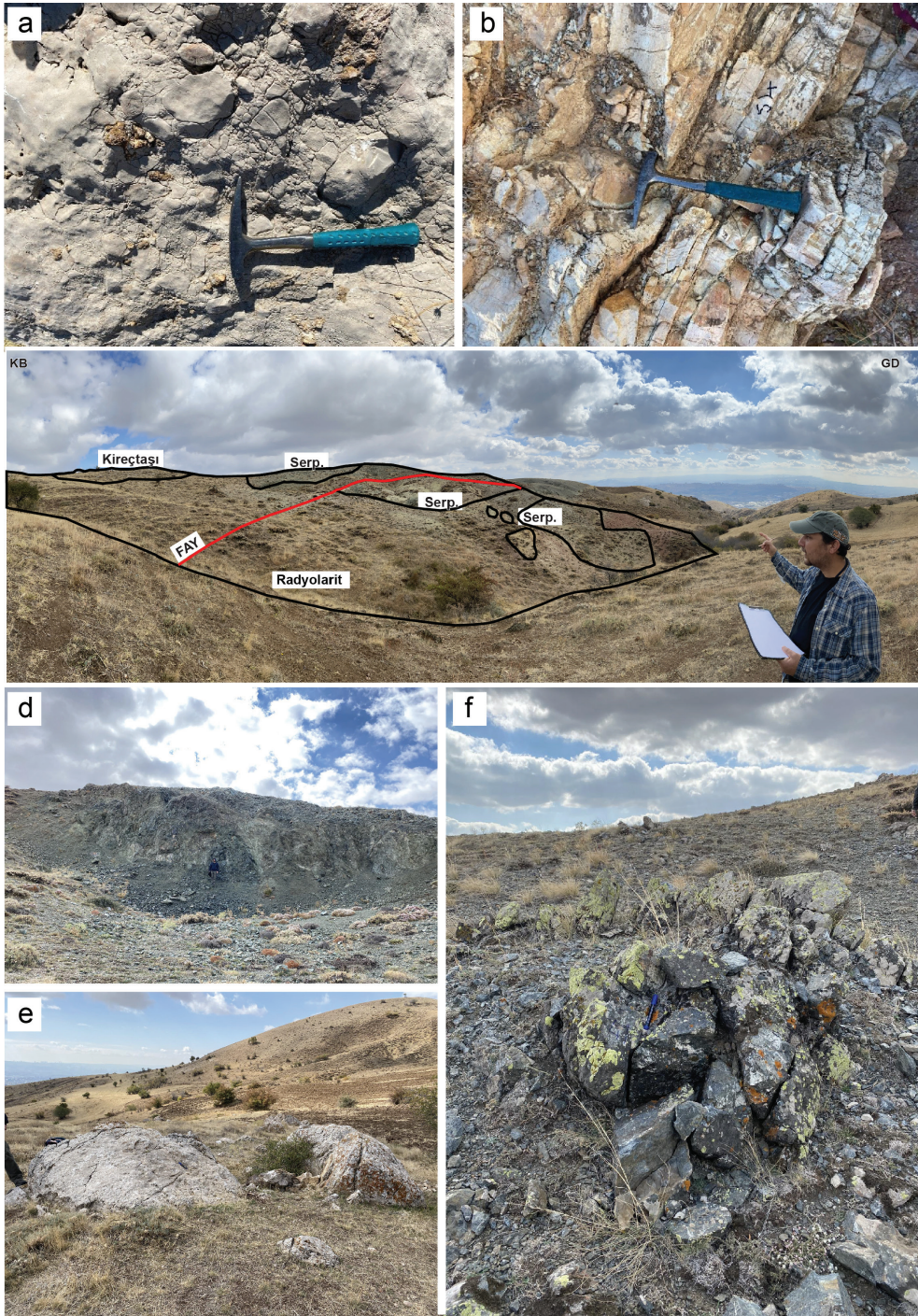
Yakacık bölgesinde Yenipazar formasyonunun Kapaklı üyesine ait serpantinit birimleri içerisindeki manyezit cevherleşmesi sahadaki morfolojik özellikleri ve oluşum şekillerine göre damarlar ve ağsal (storkvök) şekilde gözlenmektedir (Şekil 2).

### **Damar-Storkvök Tipi Manyezit Oluşumları**

İnceleme alanındaki manyezit damarları eklemeler ve kırıklar boyunca görülmekte olup genel olarak KB-GD doğrultuludur (Şekil 4a). KB-GD doğrultulu manyezit damarlarının sayısı oldukça fazla olup kalınlıkları 2 cm - 15 cm arasında değişmektedir. Bölgede KB-GD doğrultulu damarları kesen K-G doğrultulu ikinci bir damar topluluğu da bulunmaktadır (Şekil 4b). KB-GD ve K-G doğrultulu bu damar topluluklarının her ikisi de jel manyezit damarlarından ibarettir.

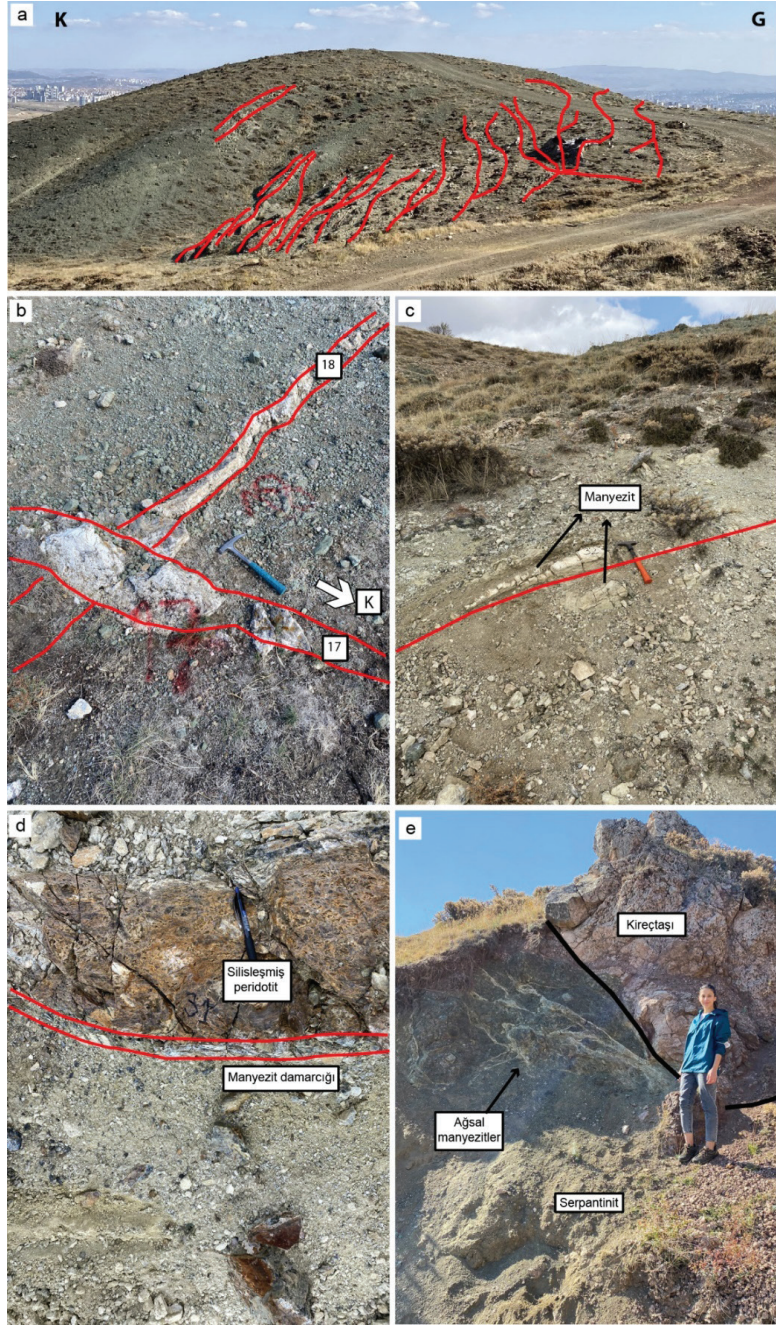
İnceleme alanında jel manyezit damarları dışında, breşik dokulu, genişliği hemen hemen 1 metreye ulaşan manyezit damarları da görülmektedir (Şekil 4c). Fay zonları içerisindeki manyezitlerle birlikte breşleşmiş ve silisleşmiş serpantinitler bulunmaktadır (Şekil 4d).

Bölgede yer alan tüm bu manyezit damarlarıyla birlikte, kırıklı serpantinitlerin bünyesinde ağsal (storkvök) olarak da manyezit oluşumları bulunmaktadır. Serpantinitlerin kırık çatlaklarını dolduran ağsal manyezit damarlarının uzunluğu 1 metreden 5 metreye, genişliği birkaç mm'den 2 cm'ye kadar değişmektedir (Şekil 4e).



**Şekil 3.** Soğukçam formasyonuna ait **a)** porselen görünümlü kireçtaşları, **b)** beyaz, krem renkli ince orta tabakalı kireçtaşlarının, Kapaklı üyesine ait **c)** ofiyolitik birimlerin, **d)** serpantinitle, **e)** blok kireçtaşlarının ve **f)** gabro bloklarının arazi görünümü.

**Figure 3.** *a)* Porcelain-texture limestone belonging to Soğukçam formation, *b)* white-beige color; thin-medium layered limestone of Soğukçam formation. General view of *c)* ophiolite units of Kapaklı member, *d)* serpentinite of Kapaklı member, *e)* limestone blocks in Kapaklı member, *f)* gabbro blocks in Kapaklı member.



**Şekil 4. a)** Bölgedeki KB- GD doğrultulu manyezit damarları (magnezit damarları kırmızı renk ile gösterilmiştir), **b)** KB-GD doğrultulu 18 nolu manyezit damarını kesen K-G doğrultulu 17 nolu manyezit damarının yakından görünümü, **c)** Fay zonunda gözlenen manyezit damarı (32 nolu örnek), **d)** Fay zonu içerisindeki silisleşmiş peridotitler ve manyezit damarcığı (31 nolu örnek), **e)** Kireçtaşı-serpantinitle dokanağı ve ağsal manyezitler.

**Figure 4. a)** NW-SE trending magnesite veins in the region (magnesite veins are shown in red), **b)** Close-up view of the N-S trending magnesite vein 17, which cuts the NW-SE trending magnesite vein 18, **c)** Magnesite vein observed in the fault zone (sample 32), **d)** Silicified peridotites and magnesite veinlet in the fault zone (sample 31), **e)** Limestone-serpentinite contact and stockwork magnesite.

### Kuvarşlı Manyezit Damarları

Yakacık bölgesindeki damar şeklindeki manyezit oluşumlarının çeperinde ve fay düzlemleri içerisinde bulunan nodüler şekilli manyezitlerin merkezi kısmında silisleşmeler belirlenmiş olup bu düzeyler kuvarşlı manyezit damarları olarak adlandırılmıştır (Şekil 5).

İnceleme alanında genel olarak K-G doğrultulu kuvars damarları içerisine manyezitler yerleşmiştir (Şekil 6a) Manyezit damarlarının iç kesiminde pembe-beyaz renkli kuvars dolguları ortaya çıkmıştır (Şekil 6b ve c). Bu tip oluşumlar jel manyezit damarları için tipiktir. Manyeziti oluşturan çözeltilerin ph değerinin yükselmesi ile damarların çeperinde simetrik olarak manyezit öncelikle jel olarak oluşur. Manyezit oluşumu ile Mg'ca doygunluğu azalan çözeltide, Ca oranının artmasıyla dolomit kristallenmeye başlar. Çözeltinin ph'nın azalması ile SiO<sub>2</sub> bileşimli mineraller oluşmaya başlar (Şekil 5a).

Bazı damarlarda nodüler manyezitin iç kesimlerindeki ortalama 10 mm kalınlığındaki silis dolgusu sarımsı renkli olarak izlenmiştir (Şekil

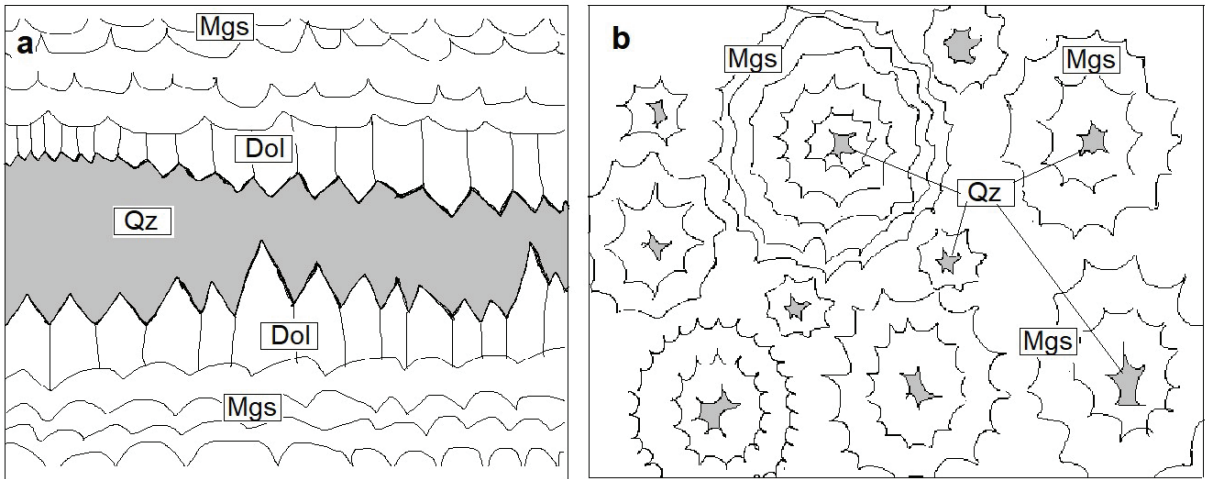
6b). Simetrik jel manyezit damarlarının oluşumu modeli, nodüler manyezitler için de geçerlidir. Nodüler manyezitin merkezinde çözeltinin Ph'nın azalmasıyla birlikte SiO<sub>2</sub> bileşimli mineraller görülür (Şekil 5b).

İnceleme alanında bulunan fay düzlemleri içerisinde silisleşmiş nodüler manyezit damarlarına da rastlanılmıştır (Şekil 6d).

### MATERYAL ve YÖNTEM

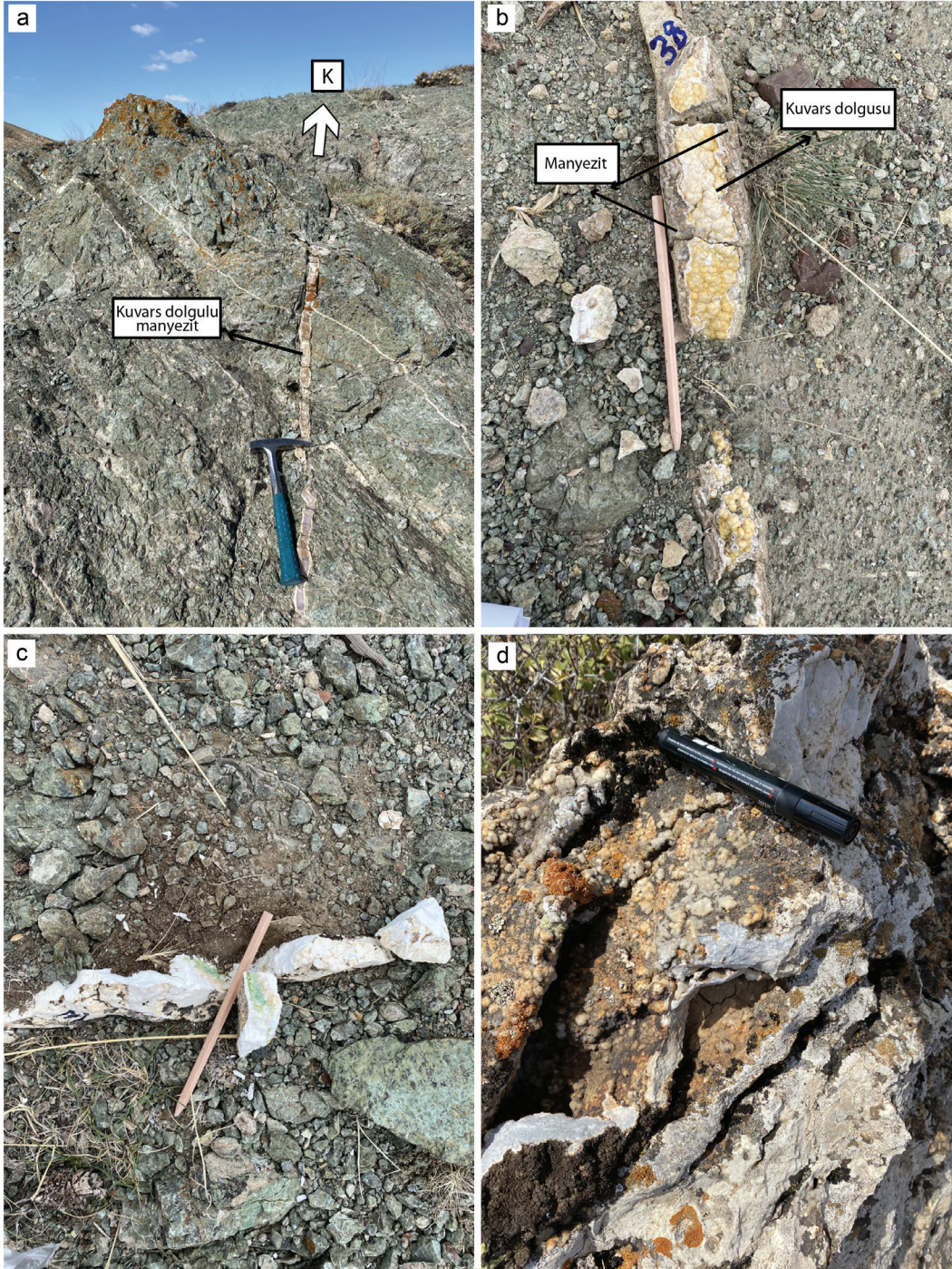
Çalışma kapsamında polarizan mikroskop (petrografik ve mineralojik) incelemeleri, jeokimyasal analizler, X ışını kırınımı (XRD) analizi, Raman Spektroskopisi ve C-O duraylı izotop analiz çalışmaları için alınan örnekler incelenmiştir.

Polarizan mikroskop çalışması kapsamında Ankara Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü Laboratuvarları'nda 57 adet ince kesit yapılmıştır. Petrografik tanımlamalar yapmak üzere incekesitler alttan aydınlatmalı Leica marka DM/LSP model polarizan mikroskopta incelenmiştir.



Şekil 5. a) Simetrik manyezit damarı ortasındaki kuvars oluşumu, b) Nodüler manyezit damarı ortasındaki kuvars oluşumu.

Figure 5. a) Quartz formation in the middle of a symmetrical magnesite vein, b) Quartz formation in the middle of a nodular magnesite vein.



**Şekil 6. a)** K-G doğrultulu manyezit damarının iç kısmındaki ikincil oluşumlu kuvars dolgusu (25A nolu damar). **b)** K-G doğrultulu manyezit damarında silis dolgusu sarımsı (38A nolu damar). **c)** K-G doğrultulu silisli manyezit damarı 36A nolu örnek). **d)** Fay zonu içerisinde silisleşmiş manyezit damarı.

**Figure 6. a)** Secondary quartz filling in the N-S trending magnesite vein (vein no 25A). **b)** Yellowish silica filling in N-S trending magnesite vein (vein 38A). **c)** N-S trending silicified magnesite vein (sample 36A). **d)** Silicified magnesite vein in the fault zone.

Bununla birlikte mineral içerikleri belirlenemeyen örneklerde XRD tüm kaya ve kil fraksiyonu çekimleri incelenmiştir. Ayrıca manyezit minerallerine eşlik eden mineralleri belirlemek için de bu yöntemden faydalanılmıştır. XRD analiz çalışması için 21 adet örnek seçilmiş olup XRD analizleri Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA)'nde, Cu X-ışın tüplü, LynxEye Xe-T dedektörlü ve 90 numune yükleyiciye sahip Bruker D8 Advance cihazı ile 4-70 2θ açıları arasında, 0,040 step size, 40 s time per step parametreleri ile 40 kV-30 mA voltaj altında yapılmıştır. Elde edilen difraktogramlar HighScore Plus yazılımı ile işlenerek örneklerin mineral bileşimi belirlenmiştir.

Manyezit cevherleşmesine ve cevherleşmeye yan kayaçlık eden ultramafik kayaçların jeokimyasal analizleri yapılmış olup ana oksit, iz element ve nadir toprak element içerikleri belirlenmiştir. Analizler, 12 adet örnek üzerinde gerçekleştirilmiş olup örneklerin ana oksit bileşimleri ALS Laboratuvarları'nda (İrlanda) ICP-AES yöntemi, iz element ve nadir toprak element analizleri ise ODTÜ Merkez Laboratuvarları'nda ICP-MS yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Tüm kayaç ana oksitleri, İrlanda'daki ALS Laboratuvarı'nda endüktif olarak eşleştirilmiş plazma atomik emisyon spektrometrisi (ICP-AES) kullanılarak analiz edilmiştir. Ateşte kayıp değerleri fırın veya termogravimetrik analiz (TGA) ile belirlenmiştir. Dedeksiyon limitleri, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hariç, tüm ana oksitler için %0,01'dir (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> için dedeksiyon limit değeri %0,002'dir).

ODTÜ Merkez Laboratuvarı'na Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS) analizi için gönderilen örnekler 105 °C'de 2 saat kurutulmuştur. Çözeltiyeye alma işlemleri Anton Paar Multiwave 3000 Microwave Digestion System (Rotor type 8SXF100) kullanılarak yapılmıştır. Çözeltiyeye alma işlemleri için yaklaşık 0,3 gram numune tartılmış, 4 ml HNO<sub>3</sub> (distile), 2 ml HCl ve 3 ml HF numune ve kör çözelti

kaplarına eklenmiş ve çözeltiyeye alma işlemi yapılmıştır. Sonrasında ise numune ve kör çözelti kaplarına 18 ml %5 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> eklenmiş ve söndürme işlemi uygulanmıştır. En son olarak kör çözelti ve numuneler de-iyonize su kullanılarak 50 ml'ye tamamlanmıştır. Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP- MS) ölçümü için Perkin Elmer NexION 350D cihazı kullanılmıştır.

C-O izotop çalışmaları manyezit ve kireçtaşları içerisindeki kalsit mineralleri üzerinde gerçekleştirilmiştir. Saf manyezitler, hem polarizan mikroskop altındaki incelemelerle hem de binoküler mikroskop altında yapılan ayırma işlemleri ile seçilmişlerdir. C-O duraylı izotop analizi çalışmaları için 20 adet numune belirlenmiş olup bu numunelerin analizi Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarları'nda yapılmıştır. Karbonat numunelerinde δ<sup>13</sup>C ve δ<sup>18</sup>O izotop oranı tayini deneyi Gas Bench-Continuous Flow Isotope Ratio Mass Spectrometry (*DeltaPlus XP Isotope Ratio Mass Spectrometer-Thermo Finnigan*) tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Karbonat numuneleri, 0,2-0,6 mg arasında hassas terazide tartılıp numune haznelerine yerleştirilmiştir. Her numune Ortho-Phosphoric asit- %99 (MERCK) (yaklaşık 0,1 ml) ile yaklaşık 70 °C'de tutulan otomatik örnekleyici tablada bir süre (yaklaşık iki saat) tepkimeye bırakılmıştır. Bu tepkime sonucu açığa çıkan CO<sub>2</sub> gazı, Gas Bench ara birimi tarafından saflaştırıldıktan sonra kütle spektrometresine izotoplarına ayrılması için yollanmaktadır. CO<sub>2</sub> gazına ait iyon oranları *ISODAT software* tarafından ham izotopik oranlara dönüştürülmektedir. Analizlerde ana standart olarak "NBS19 Limestone (NIST)" (δ<sup>13</sup>C: ‰1,95 ve δ<sup>18</sup>O: ‰-2,20) standardı numuneler ile birlikte her deney setinde analiz edilmiş ve cihaz tarafından belirlenen numunelere ait ham izotop oranlarının gerçek izotopik değerlere dönüştürülmesinde kullanılmıştır. δ<sup>13</sup>C ve δ<sup>18</sup>O izotop oranlarına ilişkin 1σ hata payları ‰0,2'i aşmamaktadır.

Ayrıca kemererit mineralinin varlığı, 785 nm dalga boyunda lazere sahip Delta Nu Reporter Portable Raman Spectroscopy cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sırasında sinyal gürültü değeri yüksek çıkmıştır. Bu sebeple Raman sinyalini güçlendirebilmek adına örnek yüzeyi Ag nanopartikülleri kaplanmıştır. Yaklaşık olarak iki saat Ag nanopartikülün kuruması beklenmiş ve Raman spektrum analizi yapılmıştır. Ag nanopartikül ile kaplanan ve analiz edilen örneğin Raman sinyalinin güçlendiği gözlemlenmiştir.

## MİNERALOJİ ve PETROGRAFİ

Mineralojik ve petrografik incelemeler; manyezitler, Yenipazar formasyonu (Kapaklı üyesi)'ne ait serpantinit, bazalt ve gabrolar ile Soğukçam formasyonuna ait kireçtaşları üzerinde gerçekleştirilmiştir.

### Serpantinit

Makroskobik gözlemlerle serpantinit olarak tanımlanan kayaç genel olarak mumsu parlaklık gösteren, tıkHz yapılı, ince taneli olup nispeten daha az iri kristallerden oluşmuştur. Serpantin grubu mineralleri mikroskobik incelemelerde dalgalı açık - koyu yeşil ve bazen kahvemsî sarımsî pleokroizma renklerine sahip olup elek (mesh) dokuları ile tipiktir.

Serpantinit kayacı olivin, ortopiroksen ve serpantin grubu minerallerden oluşmaktadır (Şekil 7a). Bu mineraller yanında manyezit, talk, klorit, spinel, kuvars, kalsit ve opak mineralleri içermektedir. Olivin, 20- 50 mikron boyutunda ve genellikle kalıntı mineral olarak gözlenmektedir (Şekil 7a ve b). Yarı öz şekilli yuvarlak olivin minerallerinin çevresinde serpantinleşme hâkimdir (Şekil 7c). Serpantinleşmiş olivin mineralleri talk (Şekil 7d) ve kuvars (Şekil 7e) damarcıkları tarafından kesilmiştir. Yaklaşık 100µ boyutundaki serpantin minerallerinde iddingsitleşme tipi alterasyonlar gelişmiştir (Şekil 7e). Serpantinler içerisinde boyutları 200µ'a varan az sayıda

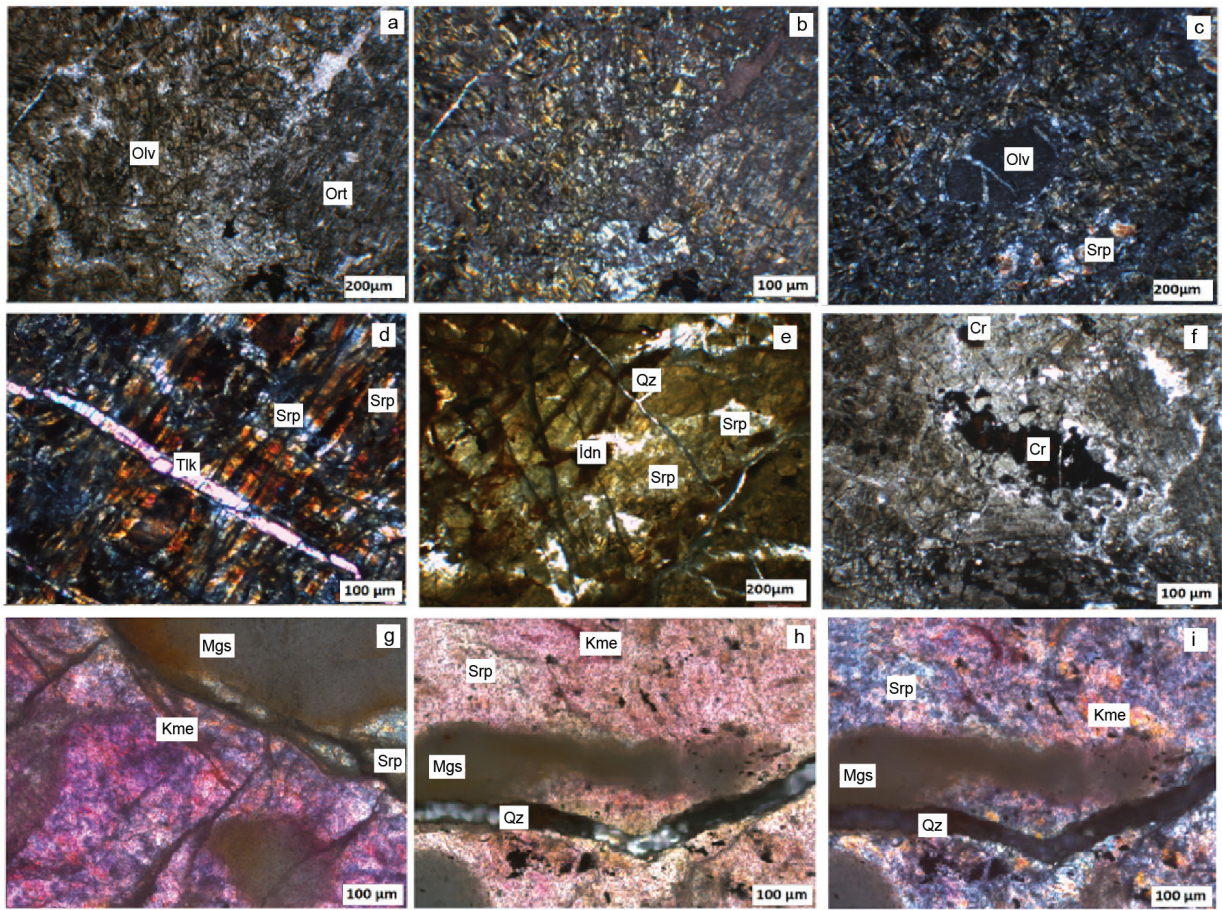
tanesel şekilli kromit saçınımları izlenir (Şekil 7f). Ortopiroksen iri kristallidir ve boyutları 200–800µ arasında değişir. Ortopiroksenlerin kırık, çatlak ve kenarlarından itibaren serpantinleşmeler gözlenir. Serpantinitlerde optik engebesi yüksek olmayan tipik mor- pembe renkli kemererit mineralleri gözlenmiştir (Şekil 7g ve i). Bu mineraller kromitin dönüşüm ürünü olarak meydana gelmişlerdir. Mikro boyutta gözlenen kemererit mineralleri makro boyutta da mor ile pembemsi renk aralığında izlenmekte olup genellikle manyezit ve serpantinit içerisindeki kırık ve çatlakları yer yer doldurmuş vaziyette bulunmaktadır (Şekil 8).

İncelenen örneklerde mor-pembe rengi ile tipik olan kemererit mineralinin Raman Spektrumları, Türkiye' de Erzurum Kop Dağı'nda, Kanada'da Britanya Kolombiyası Whistler Bölgesi Callaghan Creek'de ve Amerika Birleşik Devletleri'nde (Kalifornia) Riverside Bölgesi Crestmore ocağında bulunan kemererit (klinoklor) minerallerinin Raman Spektrumları ile karşılaştırılmış olup Şekil 9'da verilmiştir. Yakacık bölgesindeki kemererit mineralinin Raman Spektroskopi analiz sonucunda alınan Raman Spektrumunun 201, 422, 541, 683, 1058, 1090 cm<sup>-1</sup>'deki belirgin paternleri diğer karşılaştırılan klinoklor mineralleri ile benzer özellik taşımaktadır.

### Manyezit

Gerek damar ve stokvörkler şeklinde gözlenen manyezit damarları gerekse de silisleşmiş manyezit damarlarından alınan örneklerde manyezitler mikro kristalin ve kriptokristalin olarak görülmektedir. Bazı örneklerde manyezitler yaklaşık 5-10 mikron boyunda ince taneli mikrokristalin dokuludur (Şekil 10a ve b). Mikrokristalin manyezit oluşumları yer yer ince damarlı dolomite ve ardından tekrar kriptokristalen manyezitlere geçmektedir (Şekil 10c-e). İnce kristalli dolomitler yaklaşık 10-20 mikron boyutundadır (Şekil 10f).





**Şekil 7.** Serpantinit kayacının optik mikroskop görüntüleri: **a ve b)** Serpantinleşmiş olivin (Olv), ortopirosken kristalleri (Ort) ile ortopirosken minerallerinde görülen bastitleşme (Tek-Çift nikol), **c)** Serpantinitlerdeki (Srp) elek (mesh) dokusu (Çift nikol), **d)** Serpantin mineralleri ve talk (Tlk) damarcığı (Çift nikol), **e)** Serpantinitlerdeki silis (Qz) damarcığı ile serpantin ve çatlaklarındaki iddingsitileşmeler (Idn) (Tek nikol), **f)** Kromit (Cr) saçınımları (Tek nikol), **g)** Serpantin ve manyezitlerdeki (Mgs) ikincil kemererit (Kme) oluşumları (Çift nikol), **h ve i)** Serpantin, manyezit ve kuvars damarı ile birlikte ikincil kemererit oluşumları (Tek-Çift nikol).

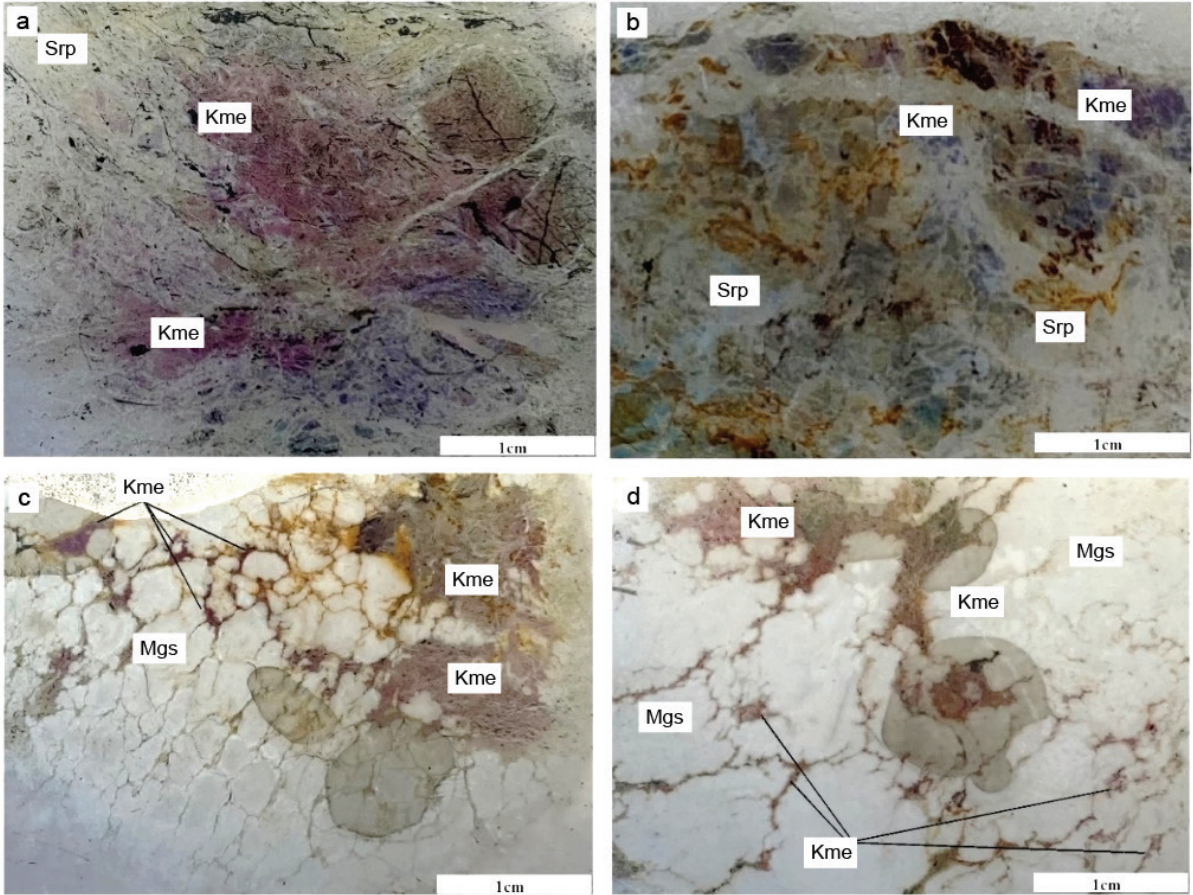
**Figure 7.** Thin section images of serpentinite rock: **a & b)** Bastitization in serpentinitized olivine (Olv), orthopyroxene crystals (Ort) and orthopyroxene minerals (parallel-cross nicols), **c)** Sieve (mesh) texture in serpentinites (Srp) (cross nicol), **d)** Serpentine minerals and talc (Tlk) veinlet (cross nicol), **e)** Silica (Qz) veinlet in serpentinites and iddingsitizations in serpentine and its cracks (Idn) (parallel nicol), **f)** Chromite (Cr) disseminations (parallel nicol), **g)** Secondary kammererite (Kme) occurrences in serpentine and magnesite (Mgs) (cross nicol), **h & i)** Serpentine, magnesite, and quartz vein with secondary kammererite occurrences (parallel-cross nicols).

Kriptokristalen/amorf manyezitler içerisinde kristal boyundaki değişimden kaynaklanan dalgalanma söz konudur (Şekil 10g). Çok ince taneli olmaları sebebi ile kriptokristalen manyezitler polarizan mikroskopta ayrıntılı olarak incelenememişlerdir (Şekil 10h). Manyezitler

içerisinde yer yer nodüler yapı görülmektedir (Şekil 10i ve j). Manyezit kristalleri 200 mikron boyutunda ince uzun birbirine doğru yönelen ovalimsi/ yuvarlağımsı hatlar boyunca sıralanırlar. Bazı örneklerde yuvarlak hatların iç çeperlerinde dolomitleşme görülür. Bazı örneklerde

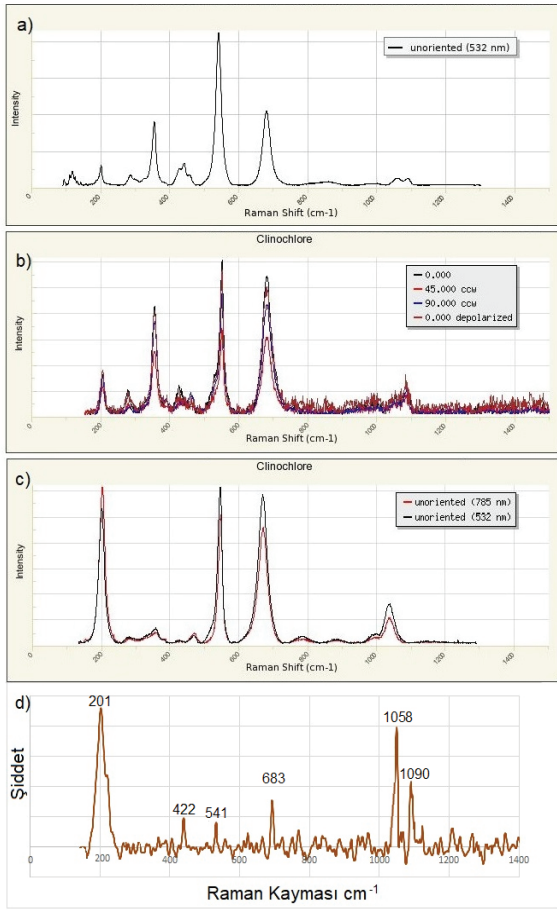
ise yuvarlağımsı kristalli manyezitlerin iç kesimlerinde jel manyezitler bulunmaktadır. Genel olarak nodüler manyezitler içerisinde büzülme çatlakları görülmektedir. Bazen de yuvarlağımsı nodüler amorf manyezitler çevresinde kristalen manyezitler, kristalen manyezitler çevresinde de dolomitler bulunmaktadır. Bununla birlikte

kristalli manyezitlerin etrafını saran dolomitler de görülmektedir (Şekil 10k). Yer yer mikro kristalin manyezitler içerisinde yaklaşık 50 mikron boyutunda öz şekilli klorit ve 100 mikron boyutunda kuvars mineralleri bulunmaktadır (Şekil 10l).



**Şekil 8.** Kemererit mineralinin makroskobik görünümü. **a-b-)** Altere serpantinler içerisinde kemererit mineralleri, **c-d-)** Manyezitler içerisindeki serpantinler ile manyezitlerin kırık-çatlağına yerleşen kemererit mineralleri. (Kısaltmalar Şekil 7 ile aynıdır).

**Figure 8.** Macroscopic views of the kammererite mineral. **a-b-)** Kammererite minerals in altered serpentinites, **c-d-)** Altered serpentines in magnesite and kammererite minerals filled the fracture of magnesite. (The abbreviations are the same as in Figure 7).



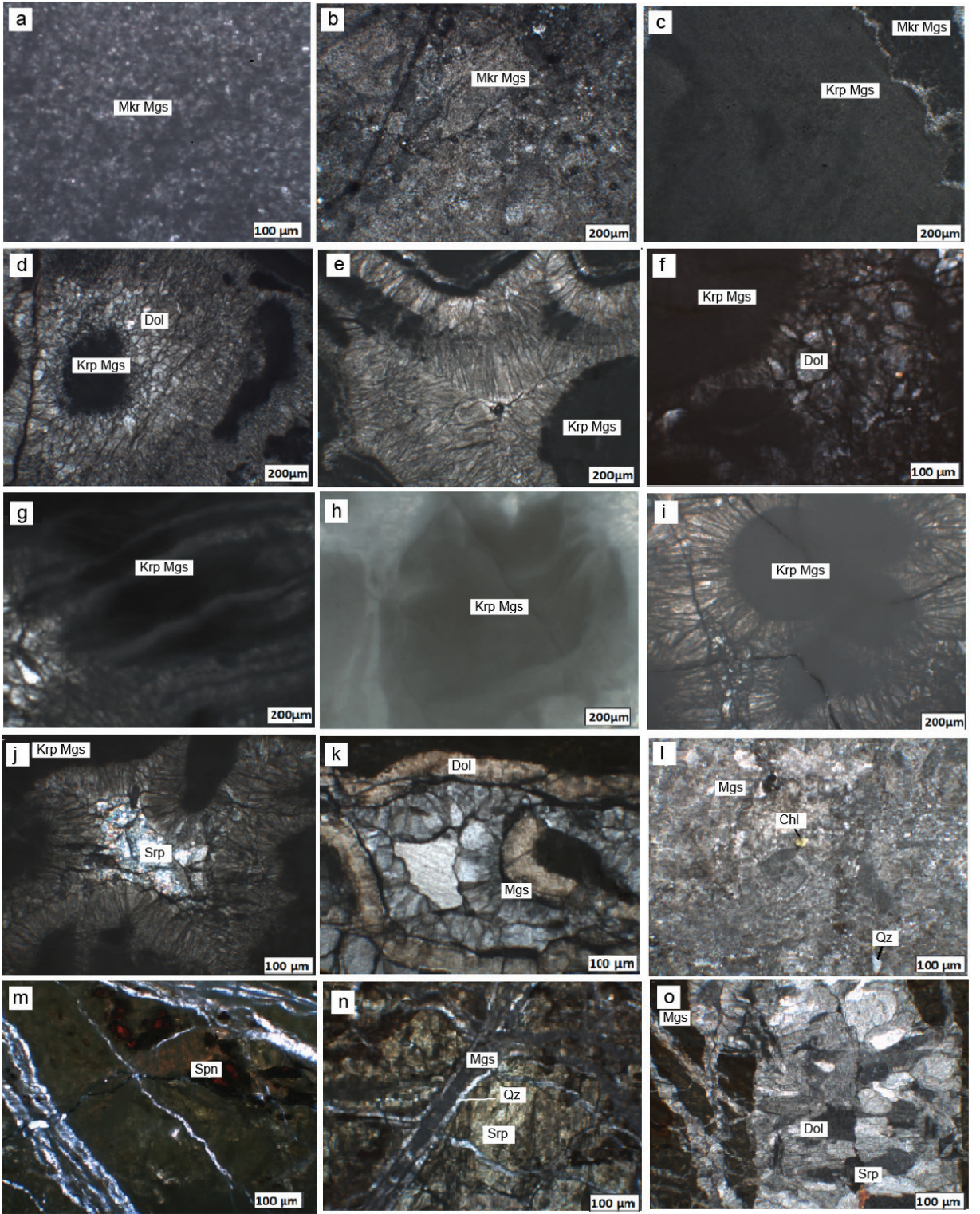
**Şekil 9.** Farklı bölgelerdeki tanımlanan kemererit (klinoklor) mineralinin Raman Spektremleri: **a)** Erzurum - Kop Dağı, (Türkiye) (Ruff, 2022), **b)** Riverside Bölgesi – Crestmore Ocağı (Amerika Birleşik Devletleri- Kaliforniya) (Ruff, 2022), **c)** Callaghan Creek Whistler Bölgesi (Kanada- Britanya Kolombiyası) (Ruff, 2022), **d)** Bu çalışmada tanımlanan kemererit (klinoklor mineraline ait Raman Spektremleri).

**Figure 9.** Raman Spectra of Kammererite (clinocllore) mineral identified in different regions: **a)** Erzurum - Kop Mountain, (Turkey) (Ruff, 2022), **b)** Riverside Region - Crestmore Quarry (USA-California) (Ruff, 2022), **c)** Callaghan Creek Whistler Area (Canada-British Columbia) (Ruff, 2022), **d)** Raman Spectra of Kammererite (clinocllore mineral) identified in this study

Manyezitlere ağsal (stokvörk) şekilde de rastlanılmaktadır (Şekil 10m ve n). Genelde damar içinde kriptokristalen ve ince kristalli olarak bulunurlar. Ağsal damarlı manyezitler içerisinde olivinlerin alterasyonu sonucu oluşan krizotil mineralleri görülmektedir. Krizotil mineralleri halat iplik dokulu olarak ince manyezit ağlarının içerisinde bulunmaktadır. Ağsal damarlı manyezitler içerisinde yer yer silis damarcıkları da görülmektedir. Genel olarak silis damarları ağsal damarlı manyezitleri kesen konumdadır. Bazı örneklerde ise ağsal damarlı manyezitleri kesen, damarcık yapılı ve birbirine yönelen dolomit kristalleri bulunmaktadır. Bu dolomit kristallerinin arasında ise serpantin mineralinin yerleştiği görülmektedir (Şekil 10o).

## Kireçtaşı

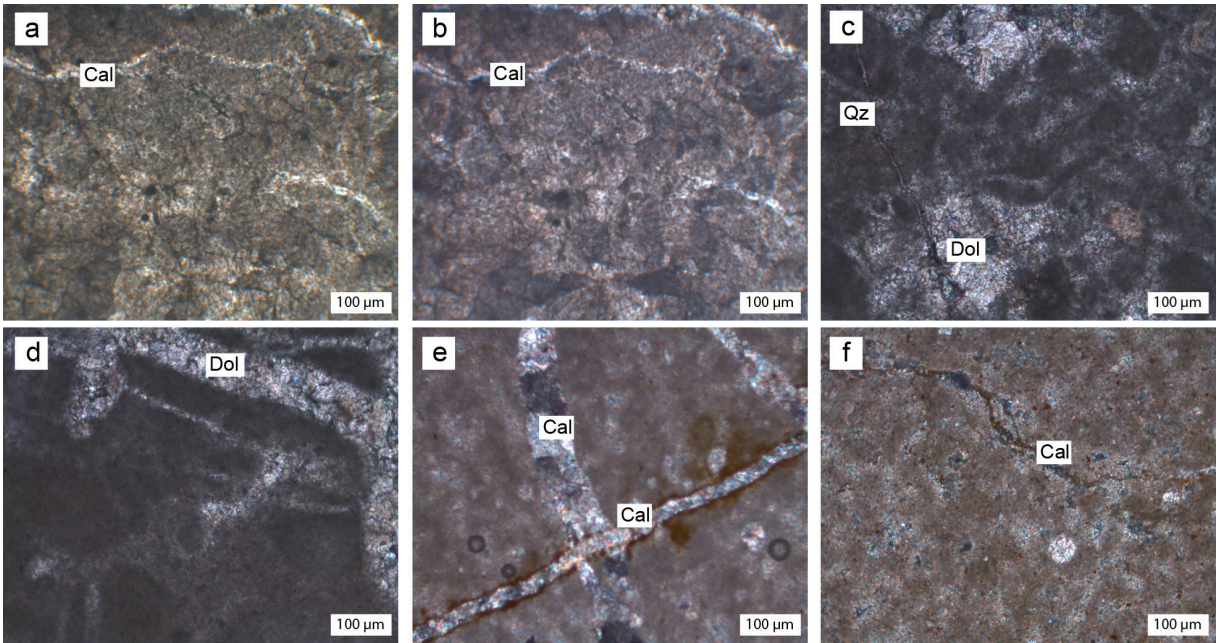
Açık kahve, bej ve açık pembemsi renkli Soğukçam formasyonuna ait Jura yaşlı kireçtaşları mikritik dokulu olmakla beraber birbirini kesen mikro kalsit damarları içermektedir (Şekil 11a–f). Genelde kayaç içerisinde %5 oranında iri kalsit mineralleri görülmektedir. Bazı kayaç örneklerinde ise iri kalsit kristalleri kayacın %50'sini kaplamaktadır. İri kalsit kristalleri çevresinde ise sparitik doku görülmektedir. Kalsitlerde polisentetik lameller şeklinde kayma izleri mevcuttur. Kireçtaşları içerisinde yer yer dolomitleşmeler de görülmektedir (Şekil 11c ve d). Bununla birlikte bazı kireçtaşlarında birbirlerini kesen ince mikro kalsit damarları da yer almaktadır (Şekil 11e). Yeniden kristallenmenin olduğu kısımlarda şeker dokusu gözlenmektedir (Şekil 11f).



**Şekil 10.** Manyezit oluşumunun optik mikroskop görüntüleri **a** ve **b**) Mikrokrystalin dokulu manyezit (Mkr Mgs) (tek nikel), **c**) Mikrokrystalen manyezitler (Mkr Mgs) ve kriptokrystalen dokulu manyezitlerin (Krp Mgs) genel görünümü

(tek nikol), **d**) Kriptokristalen manyezit (Krp Mgs) çevresindeki dolomit (Dol) (tek nikol), **e ve f**) Nodüler kriptokristalen manyezit içindeki dolomit kristali (tek nikol), **g ve h**) Manyezit içerisindeki dalgalı geçiş (tek nikol), **i**) Nodüler manyezitler içerisindeki büzülme çatlakları (tek nikol), **j**) Kriptokristalen manyezit içerisindeki serpantin (Srp) (çift nikol), **k**) Manyezitin çevresini sargılayan dolomit kristali (korona dokusu) (tek nikol), **l**) Manyezit içerisindeki klorit (Chl) ve kuvars (Qz) (tek nikol), **m**) Ağsal manyezitler içerisinde görülen spinel (Spn) (tek nikol), **n**) Ağsal manyezitin (Mgs) kenarlarında bulunan kuvars (Qz) (tek nikol), **o**) Kriptokristalen manyezit içerisindeki dolomit kristalleri ortasında görülen serpantin (tek nikol).

**Figure 10.** Thin section images of magnesite mineral **a & b**) Microcrystalline magnesite (Mkr Mgs) (parallel nicol), **c**) Microcrystalline magnesite (Mkr Mgs) and cryptocrystalline magnesite (Krp Mgs) (parallel nicol), **d**) Cryptocrystalline magnesite (parallel nicol) (Krp Mgs) and dolomite (Dol) (parallel nicol), **e & f**) Dolomite crystal (parallel nicol) in nodular cryptocrystalline magnesite, **g & h**) Wavy transition in magnesite (parallel nicol), **i**) Shrinkage cracks in nodular magnesite (parallel nicol), **j**) Serpentine (Srp) (cross nicol) in cryptocrystalline magnesite, **k**) Dolomite crystal (corona texture) surrounding magnesite (parallel nicol), **l**) Chlorite (Chl) and quartz (Qz) (parallel nicol) in magnesite (cross nicol), **m**) Spinel (Spn) (parallel nicol) in stockwork magnesite, **n**) Quartz (Qz) (parallel nicol) found at the edges of stockwork magnesite (Mgs), **o**) Serpentine (parallel nicol) seen in the center of dolomite crystals in cryptocrystalline magnesite.



**Şekil 11.** **a ve b**) Mikritik dokulu kireçtaşlarındaki kalsit (Cal) damarlarının tek-çift nikol görünüşleri, **c ve d**) Mikritik dokulu kireçtaşlarındaki dolomitleşmenin (Dol) çift nikol görünüşleri, **e**) Kireçtaşlarında birbirini kesen kalsit (Cal) damarlarının çift nikol görünüşü, **f**) Şeker dokulu kireçtaşının çift nikol görünüşü.

**Figure 11.** **a & b**) Parallel-Cross nicol views of calcite (Cal) veins in micritic textured limestones, **c & d**) Cross nicol views of dolomitization (Dol) in limestones with micritic texture, **e**) Cross nicol view of intersecting calcite (Cal) veins in limestone, **f**) Cross nicol view of sugar limestone.

## X-IŞINLARI KİRİNİMİ (XRD)

Çalışma alanında incelenen manyezit oluşumlarından ve bu oluşumlar ile birlikteliği

düşünülen serpantin ve kireçtaşından alınan örneklerin mineralojik bileşimlerinin belirlenmesi amacıyla XRD yöntemi kapsamında tüm kayaç

ve kil fraksiyonu analizi yapılmıştır. Yapılan analizlere ait sonuçlar Çizelge 1’de gösterilmiştir.

**Çizelge 1.** Çalışma alanında incelenen manyezit ve serpantinite ait XRD sonuçları (Kısaltmalar: Mgs: manyezit, Dol: dolomit, Srp: serpantin, Qz; kuvars, Sme: smektit, Chl: klorit, Kln: kaolinit, d-s.man: damar-stokvörk tipi manyezit, sil. man: silisli manyezit damarı. Mineral isim kısaltmaları Whitney ve Evans (2010)’a göre yapılmıştır).

**Table 1.** XRD results of magnesite and serpentine in the study area (Abbreviations: Mgs: magnesite, Dol: dolomite, Srp: serpentine, Qz; quartz, Sme: smectite, Chl: chlorite, Kln: kaolinite, d-s.man: vein-stockwork magnesite, sil. man: silicified magnesite vein. Mineral name abbreviations were made according to Whitney and Evans, 2010).

Numune No	Örnek Tanımı	Tüm Kayaç				Kil Fraksiyonu		
		Mgs	Dol	Srp	Qz	Sme	Chl	Kln
1A	d-s. man	+						
8A	d-s. man	+	+					
9A	d-s. man	+	+					
11A	d-s. man	+	+					
12A	d-s. man	+	+					
13A	d-s. man	+	+					
16A	d-s. man	+		+				
17A	d-s. man	+	+	+				
23A	d-s. man	+	+	+				
24A	d-s. man	+						
28A	d-s. man	+	+					
31A	sil. man	+			+			
32A	d-s. man	+						
34A	d-s. man	+						
36A	d-s. man	+						
38A	d-s. man	+	+	+	+			
39A	d-s. man	+						
42A	Serpantinit		+	+				
44A	sil. man	+			+			
45A	Serpantinit	+	+	+		+	+	+
47A	Serpantinit	+	+	+		+		

ultramafik birimler içerisinde yüzlek veren manyezitli örneklerin ana mineral bileşimini manyezit minerali oluşturmakta olup, manyezit 2,758 Å’deki d(104), 2,106 Å’deki d(006) ve 1,700 Å’deki d(113) yansıma pikleri ile tanımlanmıştır (Şekil 12a). Bazı manyezit örnekleri ile ultramafik ve silisleşmiş manyezitli ultramafik kayaçların ana

mineral bileşimine manyezit mineralinin yanı sıra dolomit, serpantin ve kuvars mineralleri de eşlik etmektedir (Çizelge 1). Dolomit 2,902 Å’deki d(112), 2,190 Å’deki d(111) ve 1,870 Å’deki d(233) yansıma pikleri ile serpantin 7,340 Å’deki d(001), 4,614Å’deki d(020), 3,636 Å’deki d(020) ve 2,511Å’deki d(201) yansıma pikleri ile kuvars minerali ise 3,337 Å’deki d(101) ve 4,267 Å’deki d(100)yansıma pikleri ile tayin edilmiştir (Şekil 12a–c).

Ultramafik kayaçların kil fraksiyonu çekimlerinde simektit, klorit ve kaolinit tipi kil mineralleri saptanmıştır (Şekil 12d–f, Çizelge 1). Simektit minerali normal çekimde 15,200 Å’deki d(001) ve glikollü çekimde şişerek 17,277 Å’deki d(001) yansıma pikleri ile tanımlanmıştır (Şekil 12e). 550°C’de fırınlanmış örneklerde ise simektit minerali 10,646 Å’deki piki ile karakteristiktir. Klorit minerali 14,166 Å’deki d(001), 7,333 Å’deki d(002) ve 3,534 Å’deki d(004) yansıma pikleri ile tipiktir. Kaolinit minerali ise 7,199 Å’deki d(001) ve 3,589Å’deki d(004) yansıma piki ile karakterize olup 550°C’de fırınlanmış örneklerde kaolinit mineralinin 7,149 Å’deki ve diğer tipik piklerinin yıkıldığı gözlenmiştir (Şekil 12d–f).

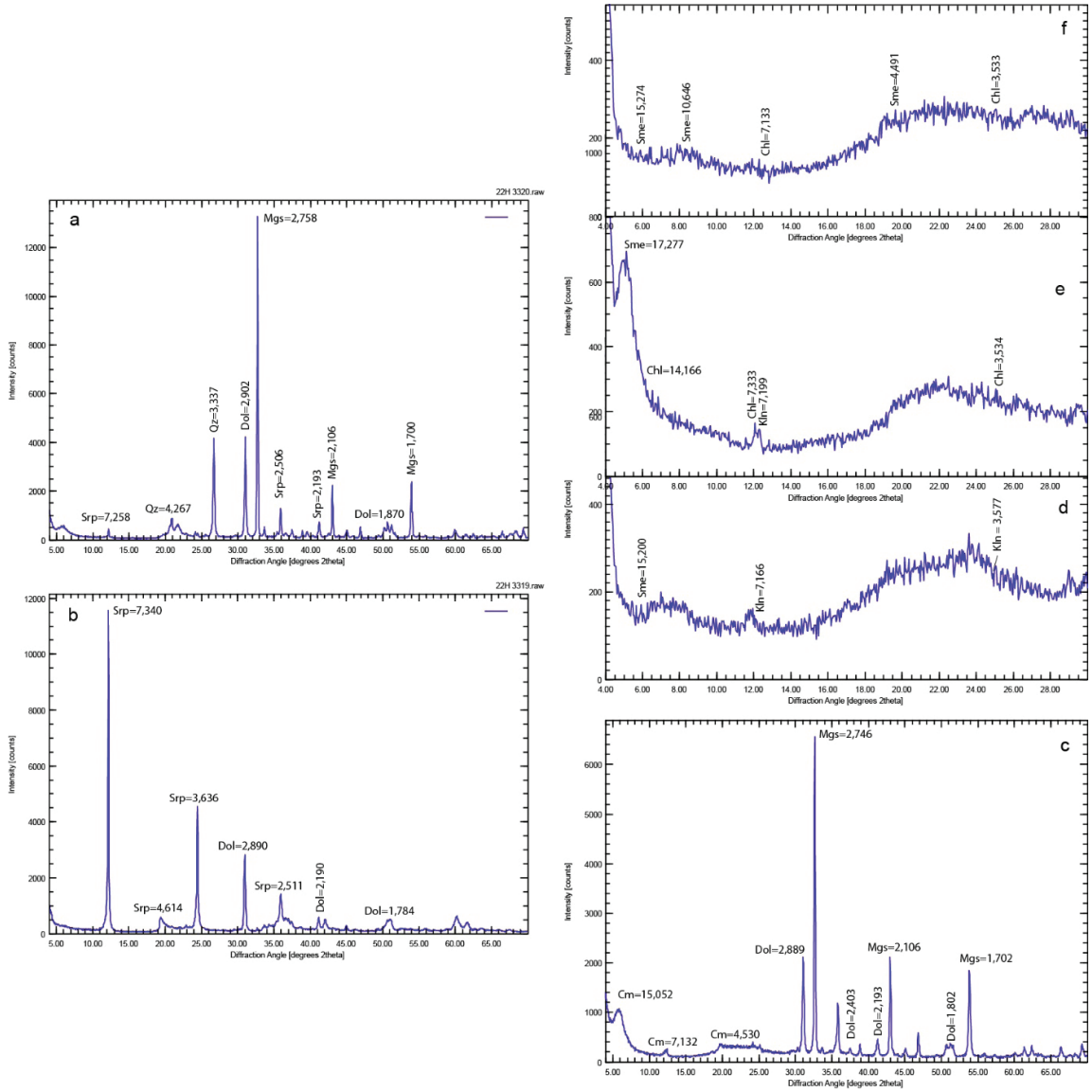
## JEOKİMYA

Yakacık köyü ve civarındaki bölgeden 5 adet ultramafik kayaç ve 7 adet de manyezit olmak üzere toplamda 12 adet numune üzerinde jeokimyasal analizler yapılmış olup analiz sonuçları Çizelge 2’de verilmiştir.

Ultramafik kayaç örneklerinin ana element analiz sonuçlarına göre; MgO içeriği %20,10 ila 37,00 (ort. %29,98); SiO<sub>2</sub> içeriği %24,90 ila %39,00 (ort. %31,02); CaO içeriği %0,22 ila 8,77 (ort. %3,06); Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği %0,79 ila 1,64 (ort. %1,16) ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği ise %5,82 ila 8,92 (ort. %6,87) arasında değişmektedir.

Manyezit örneklerinin ana element analiz sonuçlarına göre; MgO değeri %12,70–49,74 arasında (ortalama %42,31), SiO<sub>2</sub> değeri %0,2–64,00 arasında (ortalama %9,87) arasında, CaO

değeri %0,22–2,29 arasında (ortalama %0,73), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> %0,33–5,35 arasında (ortalama %1,50), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> değeri en fazla % 0,11 değerindedir.



**Şekil 12.** a) Manyezit (8A numaralı örnek), b ve c) Ultramafik kayaların (42A ve 45A numaralı örnekler) XRD tüm kayaç difraktogramları, d) 45A numaralı ultramafik kayacın yönlendirilmiş, e) etilen gliköllü, f) 550°C’de fırınlanmış kil fraksiyonu difraktogramları. Kısaltmalar: Cm: kil minerali, Chl: klorit, Mgs: manyezit, Dol: dolomit, Srp: Serpantin, Qz; kuvars, Sme: smektit, Kln: kaolinit (Mineral isim kısaltmaları Whitney ve Evans, 2010’a göre yapılmıştır).

**Figure 12.** XRD bulk-rock diffractograms of a) magnesite (sample 8A), b & c) ultramafic rocks (samples 42A and 45A), d) oriented (45A), e) ethylene glycol (45A), f) 550 °C heated (45A) clay fraction diffractograms. Abbreviations: Cm: clay mineral, Chl: chlorite, Mgs: magnesite, Dol: dolomite, Srp: serpentine, Qz; quartz, Sme: smectite, Kln: kaolinite (Mineral name abbreviations were made according to Whitney and Evans, 2010).

**Çizelge 2.** Yakacık bölgesi ultramafik kayalık ve manyezitlerin ana oksit, iz element ve nadir toprak element değerleri (anaoksitler %, diğer elementler ise ppm olarak verilmiştir) (Kısaltmalar: A.K: ateşte kayıp, u.m: ultramafik kayalık, d-s.man: damar-stokvörk tipi manyezit, sil. man: silisli manyezit damarı, a.y: analizi yapılmadı, d.l.a: dedeksiyon limit altında).

**Table 2.** Main oxide, trace element and rare earth element values of ultramafic rocks and magnesite in Yakacık region (major oxides are given as %, other elements are given as ppm) (Abbreviations: A.K: loss on ignition, u.m: ultramafic rock, d-s.man: vein-stockwork magnesite, sil. man: silicified magnesite vein, a.y: not analyzed, d.l.a: below detection limit).

	42A	45A	47A	N1	33A	1A	9A	13A	24A	31A	32A	38A
	u.m	u.m	u.m	u.m	u.m	d-s.man	d-s.man	d-s.man	d-s.man	sil. man	d-s.man	d-s.man
SiO <sub>2</sub>	38,00	24,90	26,60	39,00	26,60	1,86	0,50	0,20	1,64	64,00	0,32	0,55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,32	0,79	1,64	1,14	0,89	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a	0,11	0,06	d.l.a
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,18	6,33	6,11	8,92	5,82	0,73	0,86	0,40	0,60	5,35	2,27	0,33
CaO	1,02	3,52	8,77	0,22	1,76	1,09	2,29	0,25	0,22	0,50	0,43	0,33
MgO	35,30	29,20	20,10	37,00	28,30	46,42	46,33	49,74	47,13	12,70	45,77	48,08
Na <sub>2</sub> O	0,02	0,04	0,05	d.l.a	0,07	d.l.a	d.l.a	0,72	d.l.a	0,03	d.l.a	0,01
K <sub>2</sub> O	d.l.a	0,04	0,05	d.l.a	0,08	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a	0,01	d.l.a	d.l.a
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,46	0,28	0,28	0,40	0,27	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a	0,36	d.l.a	d.l.a
TiO <sub>2</sub>	0,02	0,01	0,03	0,01	0,01	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a	0,00
MnO	0,10	0,08	0,20	0,12	0,05	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,07	0,00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01	0,01	0,01	d.l.a	0,01	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a	0,03	d.l.a	d.l.a
A.K	15,05	33,10	31,00	13,15	34,60	49,33	49,51	50,38	48,84	15,20	48,33	48,80
Toplam	98,48	98,30	94,86	99,96	98,47	99,45	99,50	101,7	98,43	98,32	97,24	98,11
Be	d.l.a	0,11	d.l.a	a.y	a.y	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a
Sc	8,9	4,7	9,9	a.y	a.y	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a
V	37	20	51	a.y	a.y	d.l.a	5,9	3,6	5,5	9,9	6,3	4
Co	79	72	67	a.y	a.y	16,3	15,1	6,9	14,7	78	22	7,3
Cu	9,4	6,2	10,4	a.y	a.y	d.l.a	1,57	d.l.a	0,43	4,1	6,5	2,2
Zn	37	25	37	a.y	a.y	d.l.a	d.l.a	3,8	d.l.a	24	10,9	d.l.a
Ga	1,74	2,2	3,1	a.y	a.y	d.l.a	d.l.a	0,27	0,3	1,78	0,59	0,38
As	d.l.a	d.l.a	d.l.a	a.y	a.y	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a	8,9	d.l.a	d.l.a
Rb	0,13	1,04	1,19	a.y	a.y	d.l.a	d.l.a	d.l.a	0,079	0,11	d.l.a	d.l.a
Sr	17,2	33	125	a.y	a.y	19,7	36	2,9	1,96	13	7	4
V	0,55	1,2	1,2	a.y	a.y	d.l.a	d.l.a	d.l.a	0,098	0,39	0,69	0,083
Zr	0,36	d.l.a	0,83	a.y	a.y	1,69	d.l.a	d.l.a	0,46	0,68	d.l.a	0,27
Ni	2300	1500	1600	a.y	a.y	500	530	260	370	1500	1100	240
Nb	d.l.a	d.l.a	d.l.a	a.y	a.y	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a
Sn	d.l.a	d.l.a	d.l.a	a.y	a.y	d.l.a	d.l.a	1,19	d.l.a	0,52	d.l.a	d.l.a
Sb	d.l.a	d.l.a	0,059	a.y	a.y	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a	0,24	d.l.a	d.l.a
Cs	d.l.a	d.l.a	d.l.a	a.y	a.y	d.l.a	0,059	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a
Ba	2	40	64	a.y	a.y	1,47	4	1,77	1,23	66	3	8,6
La	0,058	0,27	0,053	a.y	a.y	d.l.a	d.l.a	0,035	d.l.a	0,054	0,17	d.l.a
Hf	d.l.a	d.l.a	d.l.a	a.y	a.y	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a
Ta	d.l.a	d.l.a	d.l.a	a.y	a.y	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a
Pb	1,38	0,82	0,44	a.y	a.y	d.l.a	1,33	0,41	d.l.a	1,25	0,33	0,55
Ce	0,53	0,43	0,076	a.y	a.y	d.l.a	d.l.a	0,11	0,19	0,33	0,32	0,047
Pr	d.l.a	0,074	d.l.a	a.y	a.y	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a	0,018	0,046	d.l.a
Nd	d.l.a	0,32	d.l.a	a.y	a.y	d.l.a	d.l.a	0,038	0,047	d.l.a	0,22	d.l.a
Sm	d.l.a	0,076	d.l.a	a.y	a.y	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a	0,056	d.l.a
Eu	d.l.a	0,077	0,066	a.y	a.y	d.l.a	0,047	d.l.a	d.l.a	0,036	0,029	0,022
Gd	0,038	d.l.a	0,09	a.y	a.y	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a	0,096	d.l.a
Tb	d.l.a	0,018	0,019	a.y	a.y	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a
Dy	0,059	0,12	0,15	a.y	a.y	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a	0,093	d.l.a
Ho	0,012	d.l.a	0,039	a.y	a.y	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a	0,02	d.l.a
Er	0,045	0,074	0,13	a.y	a.y	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a	0,016	0,051	d.l.a
Tm	d.l.a	d.l.a	d.l.a	a.y	a.y	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a
Yb	0,063	0,076	0,13	a.y	a.y	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a	0,055	d.l.a
Lu	d.l.a	0,013	0,024	a.y	a.y	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a
Th	d.l.a	d.l.a	d.l.a	a.y	a.y	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a	d.l.a
U	0,26	0,11	0,14	a.y	a.y	0,083	0,061	0,95	0,13	0,087	0,19	d.l.a



Yapılan analizlerde elde edilen iz element değerleri incelendiğinde ultramafik kayalar içerisinde Cu içeriği 6,2 ila 10,4 ppm (ort. 8,67 ppm) arasında değişmektedir. Manyezitler içerisinde ise Cu, 2 örnekte dedeksiyon limitinin altında saptanmış olup en fazla 6,5 ppm (ort. 2,11 ppm) arasında değişmektedir. En yüksek Cu değeri olan 6,5 ppm, fay zonundan alınan (32A) numunede görülmektedir. Bu çalışmada elde edilen ultramafik kayalardaki Ni değerleri 1500 ila 2300 ppm (ort. 1725 ppm) arasında değişmektedir. Manyezitlerde ise Ni değerleri 240 ila 1500 ppm (ort. 642,85 ppm) aralığında görülmektedir. Manyezitlerde bir örnek (38A) dışında Ni değerleri düşüktür. Ancak fay zonundan alınan numunede (32A) Ni içeriği 1100 ppm olup bölgedeki manyezitlere göre yüksektir. Kobalt, ultramafiklerde yüksek görülen diğer bir iz elementtir. Ultramafikler içerisinde Co 67 ila 79 ppm (ort. 72,67 ppm) aralığında değişmekte iken manyezitler içerisinde Co, 6,9 ila 78 ppm (ort. 22,90 ppm) arasında değişmektedir. En yüksek Co değeri olan 78 ppm, fay zonundan alınan (31A) numunede görülmektedir.

Ultramafik kayalardaki La değerleri 0,053 ila 0,27 ppm (ort. 0,08 ppm) arasında değişmekte olup manyezit örneklerinde ise La değerleri, 0,035, 0,054 ve 0,17 ppm değerine sahip üç örnekte ölçülmüş, diğer örneklerde dedeksiyon limiti altında kalmıştır. Ultramafikler içerisinde Ce elementi 0,076 ppm-0,53 ppm aralığında (ortalama %0,21), manyezit örneklerinde ise 0,05 ppm-0,33 ppm aralığında (ortalama 0,14 ppm)'dir. Pr, ultramafik kayaç örnekleri içerisinde bir örnekte saptanmış olup 0,074 değeri elde edilmiştir. Manyezit örneklerinde ise iki örnekte 0,018 ppm ve 0,046 ppm olarak ölçülmüştür. Nd, ultramafik kayaç örneklerinde sadece bir örnekte 0,32 ppm olarak ölçülmüş olup manyezit örneklerinde ise üç örnekte 0,038, 0,047 ve 0,22 ppm değerleri saptanmıştır. Sm değeri ultramafiklerden alınan örneklerde sadece bir örnekte 0,076 ppm, manyezit örneklerinde de sadece bir örnekte 0,056 ppm olarak ölçülmüştür.

## C-O İZOTOP JEOKİMYASI

Manyezit içerisindeki karbonun kökenini saptayabilmek manyezit oluşumu sırasındaki jeolojik süreçlerin anlaşılmasında temel noktadır (Schroll, 2002). Bu sebeple manyezitlerde  $\delta^{13}\text{C}$  ve  $\delta^{18}\text{O}$  duraylı izotop içeriklerinin saptanması önemli olup bu verilerin diğer mineralojik ve jeokimyasal bulgular ile korelasyonunun yapılması gereklidir.

Çalışma alanındaki manyezit oluşumunun kökenini saptayabilmek için  $\delta^{13}\text{C}$  (VPDB) ve  $\delta^{18}\text{O}$  (VSMOW) duraylı izotop çalışması manyezitten ve kireçtaşından alınan örnekler üzerinde yapılmıştır. Örneklerin  $\delta^{13}\text{C}$  ve  $\delta^{18}\text{O}$  içerikleri Çizelge 3'te sunulmuştur.

Manyezitlerde  $\delta^{13}\text{C}$  (VPDB) ve  $\delta^{18}\text{O}$  (VSMOW) oranı % -3,07 ila %9,67 ve %23,05 ila %27,49 arasında değişir (Çizelge 3). Kireçtaşlarına ait kalsitlerde ise  $\delta^{13}\text{C}$  (VPDB) değeri %0,20 ila %3,74,  $\delta^{18}\text{O}$  (VSMOW) değeri %27,05 ila %28,96 arasındadır. Elde edilen bu sonuçlar, çeşitli kayaç ve ortamlardaki C ve O izotop içerik diyagramlarında (Şekil 13a ve b) değerlendirildiğinde; C izotop içeriklerine göre denizel kireçtaşları, metamorfik  $\text{CO}_2$  ve okyanusal çözülmüş inorganik karbon izotop değerlerine, O izotop içeriklerine göre ise denizel kireçtaşları ve metamorfik kayaçların oksijen izotop değerlerine benzerlikler sergiledikleri gözlenmiştir. Bununla birlikte,  $\delta^{13}\text{C}$ 'e karşılık  $\delta^{18}\text{O}$  değerlerine göre karbonun kökenini belirlemek amacıyla yapılan sınıflama diyagramına, bu çalışmada elde edilen manyezit ve kireçtaşı örnekleri yerleştirilmiştir. Manyezit örnekleri ve kireçtaşları çoğunlukla denizel karbonat alanının etrafında dağılım göstermektedir (Şekil 13c). Nadir olarak manyezit örnekleri kıtasal karbonat alanının çevresinde de bulunmaktadır.

**Çizelge 3.** Çalışma alanındaki damar-stokvörk tipi manyezit (d-s.man), silisli manyezit damarı (sil. man) ve kireçtaşı oluşumlarının  $\delta^{13}\text{C}$  ve  $\delta^{18}\text{O}$  içerikleri ( $^*\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$ ) ( $V_{\text{SMOW}}$ ) değerleri, ( $\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$ ) ( $V_{\text{SMOW}}=(1,03091*\delta^{18}\text{O}(\text{‰})(V_{\text{PDB}}))+30,91$  eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır).

**Table 3.**  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  contents of vein-stockwork magnesite (d-s.man), silicified magnesite vein (sil. man), and limestone in the study area ( $^*\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$ ) ( $V_{\text{SMOW}}$ ) values were calculated using ( $\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$ ) ( $V_{\text{SMOW}}=(1,03091*\delta^{18}\text{O}(\text{‰})(V_{\text{PDB}}))+30,91$  equation).

Numune Adı	Mineral / Kayaç Türü	$\delta^{13}\text{C}$ (‰) (VPDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰) (VPDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)* (VSMOW)
1A	d-s. man	6,09	-7,16	23,53
8A	d-s. man	8,48	-7,19	23,50
9A	d-s. man	8,73	-6,34	24,37
11A	d-s. man	8,12	-5,58	25,16
12A	d-s. man	8,1	-6,9	23,80
13A	d-s. man	7,41	-7,62	23,05
16A	d-s. man	-1,04	-7,88	22,79
23A	d-s. man	-1,27	-3,32	27,49
24A	d-s. man	6,32	-6,35	24,36
28A	d-s. man	8,49	-6,42	24,29
32A	d-s. man	6,29	-4,85	25,91
36A	d-s. man	6,48	-6,87	23,83
38A	d-s. man	-3,07	-5,53	25,21
39A	d-s. man	8,49	-5,78	24,95
44A	sil. man	9,67	-4,72	26,04
29A	Kireçtaşı (Soğukçam fm.)	3,74	-2,91	27,91
30A	Kireçtaşı (Soğukçam fm.)	3,8	-3,74	27,05
52A	Kireçtaşı (Soğukçam fm.)	0,99	-2,16	28,68
53A	Kireçtaşı (Soğukçam fm.)	1,89	-1,89	28,96
54A	Kireçtaşı (Soğukçam fm.)	0,2	-2,79	28,03

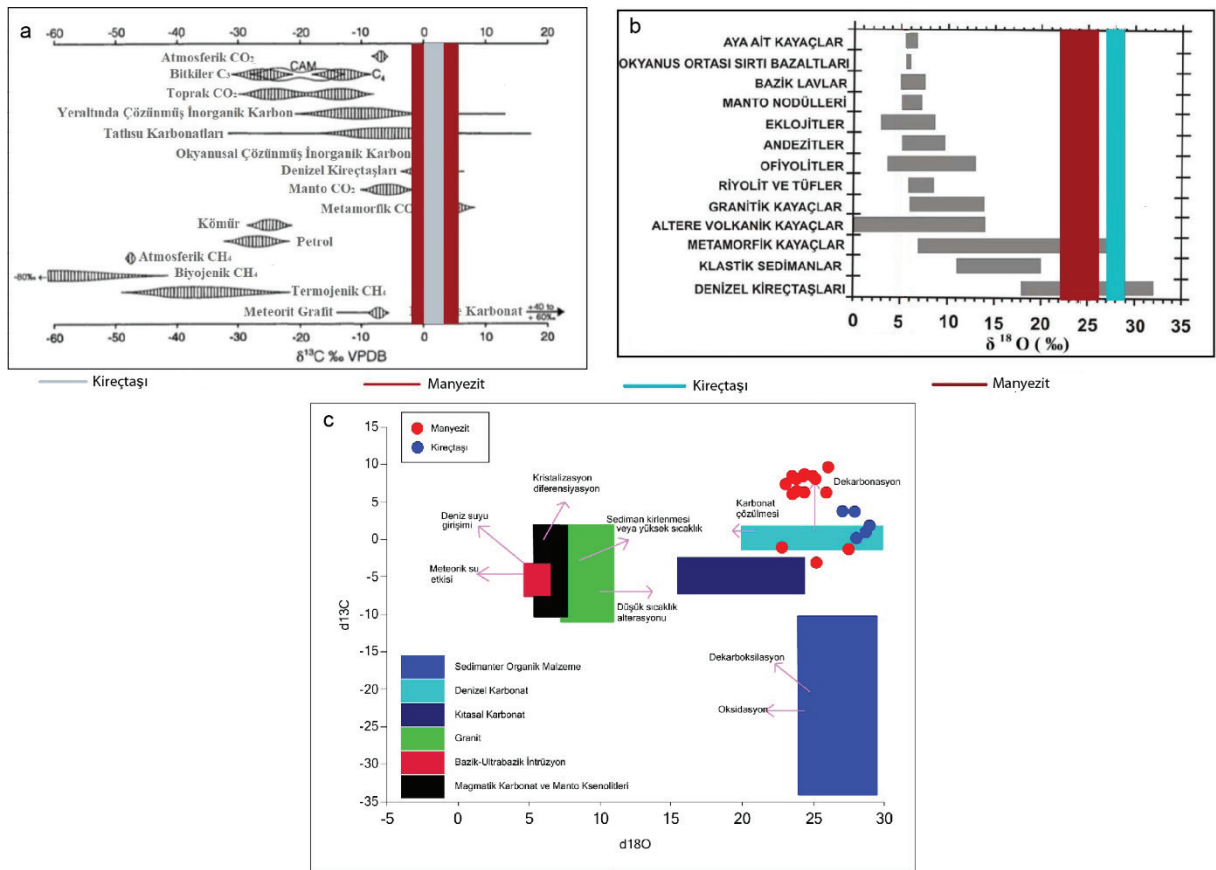
## TARTIŞMA ve SONUÇLAR

Bu çalışmada, İzmir-Ankara-Erzincan Sütür Kuşağı'nda bulunan Ankara'nın 15 km kuzeybatısında yer alan, Yakacık köyü ve civarındaki Kapaklı üyesi içerisindeki manyezit oluşumlarının varlığı ortaya konulmuştur.

Petrografi ve XRD incelemelerinde, manyezit damarlarının kriptokristalin ve mikro kristalin yapı gösterdiği ve manyezitlere kuvars, klorit, kalsit, dolomit ve serpantin minerallerinin eşlik ettiği saptanmıştır. Fay zonunda gözlenen silisli manyezitlerde kuvars, serpantin, olivin kalıntıları, kalsit ve dolomit mineralleri birlikte bulunmaktadır. Bununla birlikte ultramafik kayaçların ise serpantin, manyezit ve dolomit ile birlikte klorit, simektit ve kaolinit tipi kil minerallerinden oluştuğu görülmüştür.

Serpantin içerisindeki  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  değeri %5,48 ile 6,50 arasındadır (Möller, 1989). Çalışma alanından alınan örneklerdeki  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ortalaması %6,87 olup bahsi geçen aralığın yaklaşık sınırında yer almaktadır. Ultramafiklerin, içerisinde barındırdıkları  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{CaO}$  miktarları az,  $\text{MgO}$  ve  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  miktarları ise yüksektir. Ultramafiklerin  $\text{MgO}/\text{SiO}_2$  oranının ortalama 0,97 olduğu belirlenmiştir. Bu değer göz önüne alındığında harzburjitlerin serpantinite dönüştüğü şeklinde yorumlanmaktadır (de Obeso ve Kelemen, 2018; Üner ve Aksoy, 2018). Ayrıca  $(\text{Mg,Fe,Ni})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  formülündeki serpantinlerin bünyesinde bulunduğu suyun varlığı da ateşte kayıp (LOI) değerinin yüksek çıkmasına sebebiyet vermiştir.

Manyezit örneklerinin majör element içerikleri incelendiğinde ve yoğun silisleşmiş manyezit örneği (31A) hariç tutulduğunda; manyezitin ana bileşeni olan  $\text{MgO}$ 'nun en yüksek değeri 13A (%49,74), en düşük değer ise 32A (%45,77) örneğinde olup ortalama  $\text{MgO}$  değeri %47,25'dir. Bu değer, teorik olarak manyezit içeriği olan %47,7  $\text{MgO}$ 'ya oldukça yakındır.



**Şekil 13. a)** Çeşitli kayaç ve ortamlardaki  $\delta^{13}C$  içerikleri (Clark ve Fritz, 1997) ve bu çalışmada elde edilen C izotop değerleri (gri renkli alanlar kireçtaşı, bordo renkli alanlar manyezitleri temsil etmektedir), **b)**  $\delta^{18}O$  içerikleri (Criss, 1999) ile birlikte bu çalışmada elde edilen O izotop değerleri (turkuaz renkli alanlar kireçtaşı, bordo renkli alanlar manyezitleri temsil etmektedir), **c)** Manyezit ve kireçtaşına ait  $\delta^{13}C$  (VPDB) vs.  $\delta^{18}O$  (VSMOW) değerlerinin karbonat kökenlerini gösterir grafik (Veriler: denizel karbonat (Baker ve Fallick, 1989, Hoefs, 1997), kıtasal karbonat (Hoefs, 1997), tortul organik madde karbonu (Hodson, 1977, Hoefs, 1997) ve magma-manto karbonatı (Taylor vd., 1967, Valley, 1986, Ray vd., 1999) meteorik su etkisi, deniz suyu girişimi, sediman kirlenmesi veya yüksek sıcaklık etkisi, düşük sıcaklık alterasyonu, çeşitli CO<sub>2</sub> ve karbonat iyonları süreçleri (Deines 1989, Demeny ve Harangi, 1996, Demeny vd., 1998, Hoernle vd., 2002), dekarboksilasyon ve oksidasyon (Hofmann ve Bernasconi, 1998), dekarbonasyon ve karbonat çözünmesi (Lorrain vd., 2003), (Santos ve Clayton, 1995; Bindeman, 2008)'dan alınmıştır).

**Figure 13. a)**  $\delta^{13}C$  contents in various rocks and environments (Clark and Fritz, 1997) with limestones and magnesites in this study (gray colored areas represent limestone and dark red colored areas represent magnesite) **b)**  $\delta^{18}O$  contents (Criss, 1999) in various rocks and environments with limestones and magnesites in this study (turquoise colored areas represent limestone and dark red colored areas represent magnesite), **c)** graph showing the carbonate origins of  $\delta^{13}C$  (VPDB)- $\delta^{18}O$  (VSMOW) values of magnesite and limestone (Data: marine carbonate (Baker and Fallick, 1989, Hoefs, 1997), continental carbonate (Hoefs, 1997), sedimentary organic matter carbon (Hodson, 1977, Hoefs, 1997) and magma-mantle carbonate (Taylor et al., 1967, Valley, 1986, Ray et al., 1999) meteoric water impact, seawater intrusion, sediment contamination or high-temperature impact, low-temperature alteration, various CO<sub>2</sub> and carbonate ion processes (Deines 1989, Demeny and Harangi, 1996, Demeny et al., 1998, Hoernle et al., 2002), decarboxylation and oxidation (Hofmann and Bernasconi, 1998), decarbonation and carbonate dissolution (Lorrain et al., 2003). (taken from Santos and Clayton, 1995; Bindeman, 2008).

Fay zonundan alınan yoğun silisleşmiş manyezit örneğindeki (31A) %64 SiO<sub>2</sub> değeri hariç tutulduğunda, SiO<sub>2</sub> değeri en yüksek %1,86 (1A), en düşük %0,50 (13A) değerinde olup ortalama SiO<sub>2</sub> değeri %0,84'dür. Manyezit örneklerinin tamamında %2'den küçük SiO<sub>2</sub> değerleri mevcuttur. CaO değeri en yüksek %2,29 (9A), en düşük %0,22 (24A) değerinde olup ortalama CaO değeri %0,73'tür. Petrografik incelemelerde manyezit mineralinin çevresinde görülen dolomit minerallerinin gözlenmesi ile XRD incelemelerinde manyezit mineraline dolomit ve kalsit minerallerinin eşlik etmesi de bu düşüncüyü desteklemektedir. Manyezitten alınan bazı örneklerde 5,3 ppm ve 2,27 ppm değerlerinde Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği bulunması manyezite serpantin mineralinin eşlik etmesinden kaynaklanmaktadır.

Manyezitin iz element içeriği, ultramafik ana kayaya göre genellikle düşüktür (Morteani, 1982; Möller 1989). Fay zonundan alınan örneklerde en yüksek değerler olarak 78 ppm Co, 6,5 ppm Cu, 24 ppm Zn ve 1500 ppm Ni dikkat çekmektedir. Möller (1989), Cr, Ni Co ve Cu'nun ultramafik kayalarla ilişkili manyezit oluşumlarında geniş dağılım gösterdiğini Ni ve Cu'nun ultramafik ortamlardaki değerlerinin görsel, denizel – evaporitik ortamlarda oluşan manyezitlerden daha yüksek olduğunu belirtmiştir. Yapılan iz element çalışmalarında Cu değerlerinin özellikle fay zonunda arttığı tespit edilmiştir. Cu ile birlikte Co, Ni ve Zn değerleri de fay zonunda artmaktadır. Ultramafik kayaların alterasyonu sonucu oluşan serpantinlerde Ni oranının yüksek çıkması olağan bir durumdur. Manyezitin yan kayacı olan serpantinler içerisinde bulunan Ni, cevherli çözeltilerle mobilize olup, manyezitin bünyesine katılmaktadır. Ağsal damarlı manyezitlerin yüksek, damar tipi manyezitlerin ise düşük Ni içerdiği Maksimovic vd. (1974) tarafından belirtilmiştir. NTE'nin magnezyumla atomik yarıçapının farklı olması nedeniyle atomik yer değiştirme meydana gelmemekte ve bunun sonucu olarak ultramafik kayalar ve serpantinlerde oluşan manyezitler içerisinde

NTE içeriği çok düşük olmaktadır (Möller, 1989). Möller (1989), ultramafiklere bağlı manyezitlerde, ikincil oluşumlu kil mineralleri ve kalsit - dolomit varlığı sebebiyle NTE içeriklerinin kısmen yüksek olabileceğini belirtmiş ve bu iki koşulun NTE'yi yapılarında bulundurma kabiliyetlerinin manyezite kıyasla daha fazla olduğuna dikkat çekmiştir. NTE'nin karbonat kafesindeki Ca<sup>+2</sup> iyonlarının yerini alması daha muhtemel olduğundan, diğer karbonat minerallerinin Mg<sup>+2</sup> metasomatizması sonucunda oluşan manyezit, genellikle ilksel karbonattan daha düşük hafif NTE (La, Ce, Pr, Nd, ve Sm) konsantrasyonları içerir (Lugli vd., 2002; Kiliyas vd., 2006). Bölgedeki manyezitlerde genel olarak NTE içeriği dedeksiyon limiti altında kalmıştır. Ancak fay zonundan alınan (32A nolu) örnekte NTE 'nin içeriğinin arttığı görülmektedir. Genel olarak bakıldığında, jeokimyasal analiz sonuçlarından elde edilen değerler, manyezit oluşumlarının ultramafik kayalarla ilişkili olduğunu yansıtmaktadır.

Çalışma alanındaki manyezit oluşumunun kökenini saptayabilmek için δ<sup>13</sup>C (V<sub>PDB</sub>) ve δ<sup>18</sup>O (V<sub>SMOW</sub>) duraylı izotop çalışması manyezitten ve kireçtaşından alınan örnekler üzerinde yapılmış ve manyezitte δ<sup>13</sup>C (V<sub>PDB</sub>) değerinin ‰-3,07 ile 9,67 arasında δ<sup>18</sup>O (V<sub>SMOW</sub>) değerinin ‰23,05 ile 27,49 arasında, kireçtaşında δ<sup>13</sup>C (V<sub>PDB</sub>) değerinin ‰0,20 ile ‰3,74 arasında, δ<sup>18</sup>O (V<sub>SMOW</sub>) değerinin ‰ 27,05 ile ‰ 8,96 arasında olduğu saptanmıştır. δ<sup>13</sup>C'e karşılık δ<sup>18</sup>O değerlerine göre karbonatların denizel içerikli karbonattan itibaren oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 13). Bölgede, manyezit oluşumlarına ait C ve O için ana kaynaklık edecek en önemli kayalar Jura yaşlı kireçtaşlarıdır. Bu kireçtaşlarından yapılan C-O izotop analizlerinin sonuçlarının da manyezitlere ait C-O izotop değerlerine benzer çıkması, bu savı desteklemektedir. Örneklerin büyük çoğunluğunun derkarbonasyon doğrusunu izlemesi de CO<sub>2</sub>'nin bölgedeki kireçtaşlarının derkarbonasyonu sırasında açığa çıkabileceğini düşündürmektedir.

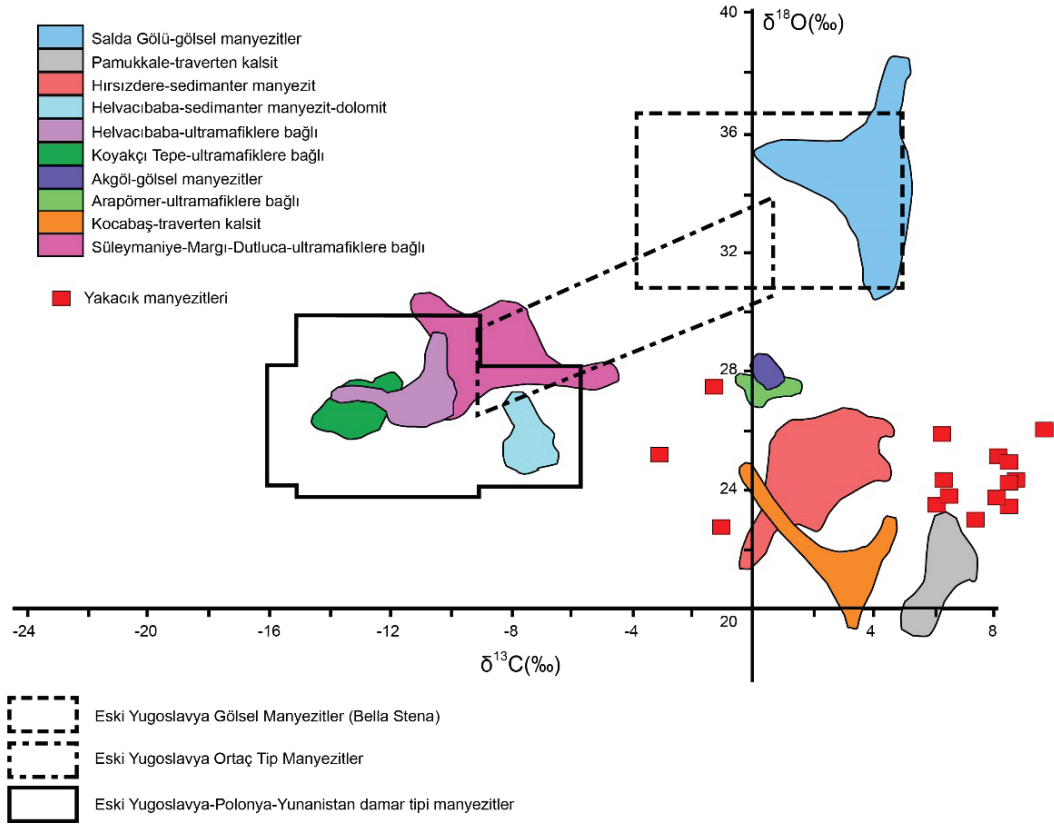
Yakacık manyezitleri, Türkiye'deki diğer manyezitlerle karşılaştırıldığında, örneklerin çoğunun Pamukkale travertenleri ile Hırsızdere manyezitleri arasındaki alana düştükleri görülmüştür (Şekil 14). Negatif  $\delta^{13}\text{C}$  değerine sahip üç adet örnekten bir tanesi Arapömer deresi ve Akgöl alanına bir diğeri ise yine Hırsızdere manyezit alanının yakınında yer almaktadır. Buradaki alanlardan Arapömer deresi haricindeki tüm alanlar sedimenter kalsit-manyezit oluşumları ile ilişkili alanlardır. Arapömer deresi ise ultramafiklerle ilişkili kriptokristalin stokvörk tipi bir manyezit yatağıdır. Zedef vd. (2000)'e göre bu yatağın karbon izotop imzası, kısmi bir magmatik  $\text{CO}_2$  katılımının da olduğu denizel karbonatlarla açıklanabilmektedir. Yazara göre, yüzey suları derinlere doğru hareket ederek altta yer alan denizel kireçtaşı ve mermerler arasında dolaşarak kireçtaşlarının ya dissolüsyonu ya da dekarbonasyonu sonucunda  $\text{CO}_2$ 'yi toplayabilir (örn. Kızıldere; Ten Dam ve Erentöz, 1970). Eğer oluşum bu şekilde meydana gelmiş ise cevherli akışkan ile denizel kireçtaşı arasında izotopsal dengelenme yeniden kurulabilir. Bununla birlikte oksijen izotop değerleri de bölgedeki kireçtaşları ile karşılaştırılabilir. Yakacık bölgesinde bu çalışmada elde edilen C-O izotop verileri de manyezitlerin  $\delta^{18}\text{O}(\text{V}_{\text{SMOW}})$  değerlerinin (%22,79-27,49; ort. %24,552), kireçtaşlarının  $\delta^{18}\text{O}(\text{V}_{\text{SMOW}})$  değerlerine (%27,05-28,96; ort. %28,126) yakın olduğunu göstermiştir. Bu kireçtaşlarının bir karbonat kaynağı olarak derinlikteki dekarbonasyonu, cevherleşme alanının yaklaşık 4-5 km güneydoğu ve güneybatısında yüzlek veren Alt-Orta Miyosen yaşlı Uludere piroklastikleri ve Kirazdağı volkanitleri dikkate alındığında daha da çekici hale gelmektedir (Zedef vd., 2000). Bosna Hersek'te yer alan Oshve damar tipi manyezit yatağının oluşum modeli de Fallick vd. (1991) tarafından benzer şekilde açıklanmış olup yüksek  $\delta^{13}\text{C}$  değerinin (%3,06) bölgedeki Triyas yaşlı kireçtaşlarının çözülmesi ya da dekarbonasyonu sonucunda açığa çıkan karbonat

tarafından üretilebileceğine işaret etmişlerdir. Bununla birlikte ilgili çalışmada analiz edilen tüm yataklar arasında Oshve damar tipi yatağın oluşum sıcaklığının  $105^\circ\text{C}$  ile en yüksek sıcaklıkta olduğu tespit edilmiştir. Zedef vd., (2000) tarafından ise Arapömer Deresi yatağının oluşum sıcaklığının  $70-100^\circ\text{C}$  arasında olabileceği belirtilmiştir.

Sıcaklık, oksijen izotop fraksiyonlanmasını kontrol eden en önemli faktördür. Aharon (1988)'e göre aşağıda verilen formülle suyun sıcaklığı ya da izotop değeri hesaplanabilmektedir:

$$10^3 \ln \alpha = \delta^{18}\text{O}_m - \delta^{18}\text{O}_w = A(10^6 T^{-2}) + B \quad (\text{Eşitlik 1})$$

Eşitlik 1'de, manyezit (m) ve su (w) arasındaki fraksiyonlanmanın binde (per mil) olarak ifadesini, T, Kelvin cinsinden sıcaklığı, A ve B sabit sayıları işaret etmektedir (Aharon, 1988'e göre manyezit için  $A=3,53$  ve  $B=-3,58$ ). Yukarıda verilen veriler ışığında Yakacık manyezitlerinin  $70-105^\circ\text{C}$  değerleri arasındaki bir sıcaklıkta çökdikleri varsayılarak yukarıdaki formül aracılığı ile manyezitleri oluşturan suyun  $\delta^{18}\text{O}$  değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 4). Bu hesaplamalar sonucunda suyun  $\delta^{18}\text{O}$  değeri  $-1,846$  ila  $3,446\%$  arasında yer almaktadır ( $\delta^{18}\text{O}(\%)_m(\text{VSMOW})$  değeri ortalama değer olarak alınmıştır). Bu değerler, Aharon (1988) tarafında belirtilen magmatik suların  $\delta^{18}\text{O}$  değerleri ( $+5$  ila  $+10\%$ ) ile denizel suların  $\delta^{18}\text{O}$  değerleri ( $-1$  ila  $+1\%$ ) arasında (Taylor, 1974; Fritz, 1976; Borshchevskiy, 1980) yer almakta olup bölgedeki oluşum açısından denizel karbonatlara kısmi bir magmatik eklenmesi şeklinde açıklanabilir (Fallick vd., 1991; Zedef vd., 2000). Bu model, benzer izotop değerlerine sahip ve benzer akışkan karakteristikleri gösteren Arapömer Deresi yatağı için de Zedef vd. (2000) tarafından önerilmiştir.



**Şekil 14.** Fallick vd. (1991) tarafından çizilen eski Yugoslavya bölgesindeki manyezit yataklarının dağılımları, Türkiye manyezit - hidromanyezit oluşumları ve bunlarla ilişkili karbonat yataklarının  $\delta^{13}\text{C}$  ( $V_{\text{PDB}}$ ) -  $\delta^{18}\text{O}$  ( $V_{\text{SMOW}}$ ) diyagramı (Süleymaniye-Margi-Dutluca değerleri Kahya ve Kuşcu, 2014'ten, Türkiye'deki diğer yatakların değerleri Zedef vd. (2000)'den; Polonya'daki yatakların değerleri Kralik vd. (1989)'dan ve Yunanistan'daki yatakların değerleri Gartzos (1990)'dan alınmıştır).

**Figure 14.** The distributions of magnesite deposits in the former Yugoslavia region (Fallick et al., 1991), the  $\delta^{13}\text{C}$  ( $V_{\text{PDB}}$ ) -  $\delta^{18}\text{O}$  ( $V_{\text{SMOW}}$ ) diagram of the Turkish magnesite - hydromagnesite occurrences and their associated carbonate deposits (Süleymaniye-Margi-Dutluca: Kahya and Kuşcu, 2014, the other deposits in Türkiye: Zedef et al. 2000, deposits in Poland: Kralik et al. 1989, deposits in Greece: Gartzos, 1990).

Sonuç olarak;

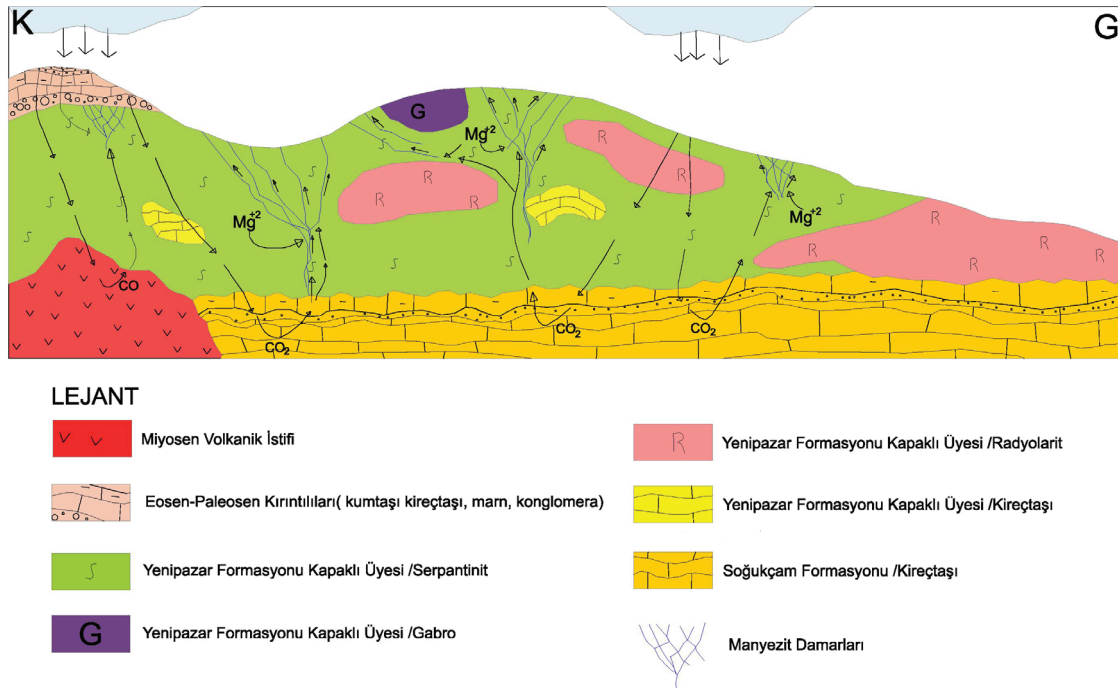
- C-O izotop değerlerinin çoğunlukla sedimanter manyezit yatakları ile benzer C ve O izotop değerleri göstermesi (Zedef vd., 2000), bununla birlikte Zedef vd. (2000) tarafından belirtildiği üzere kriptokristalin stokvörk manyezit yataklarında nadiren görülen C-O izotop değerlerine sahip Arapömer manyezit yatağı değerlerine kısmen de olsa yakınlık sergilemesi,
- C-O izotop değerlerinin köken olarak denizel kireçtaşlarına ve bunların dekarbonasyonuna işaret etmesi,
- Bölgede görülen volkanizmanın yüzeyden derine inen suları ısıtarak yüksek ısılarda (70-105 °C) manyeziti çökeltebileceğine dair benzer modeller (Arapömer Deresi, Türkiye ve Oshve, Bosna-Hersek),
- Yakacık bölgesinde herhangi sedimanter bir manyezit cevherleşme olmaması,

manyazitlerin, serpantinleşmiş ultramafik kayalar içerisinde damar ve stokvörk tipi cevherleşmeler olduğu ve bölgede yüzlek veren Jura yaşlı kireçtaşlarından CO<sub>2</sub>'nin dekarbonasyonu sonucunda oluştuğuna işaret etmektedir. Elde edilen veriler ışığında yüzey sularının derinlere hareketi, Erken-Orta Miyosen'de bölgede gözlenen volkanizmanın ısıtıcı rol üstlenmesi, derinlere inen akışkanların ısınması sonucunda kireçtaşlarının dekarbonasyonu ve kısmen de magmatik bir katkı ile CO<sub>2</sub>'yi bünyesine alması serpantinleşmiş ultramafik kayaların kırık-çatlaklarında oluşan manyezitin ana oluşum mekanizmalarıdır (Şekil 15).

**Çizelge 4.** 70 °C ve 105 °C sıcaklıkları için manyezitleri oluşturan suyun hesaplanmış δ<sup>18</sup>O değerleri.

**Table 4.** Calculated δ<sup>18</sup>O values of magnesite forming water for 70 °C and 105 °C temperatures.

No	Numune Adı	δ <sup>18</sup> O(‰) <sub>m</sub> (VSMOW)	δ <sup>18</sup> O(‰) <sub>w</sub> (VSMOW)	
		Manyezit	70°C	105°C
1	1A	23,53	-2,868	2,424
2	8A	23,5	-2,898	2,394
3	9A	24,37	-2,028	3,264
4	11A	25,16	-1,238	4,054
5	12A	23,8	-2,598	2,694
6	13A	23,05	-3,348	1,944
7	16A	22,79	-3,608	1,684
8	23A	27,49	1,092	6,384
9	24A	24,36	-2,038	3,254
10	28A	24,29	-2,108	3,184
11	32A	25,91	-0,488	4,804
12	36A	23,83	-2,568	2,724
13	38A	25,21	-1,188	4,104
14	39A	24,95	-1,448	3,844
15	44A	26,04	-0,358	4,934
<b>Minimum</b>		<b>22,79</b>	<b>-3,608</b>	<b>1,684</b>
<b>Maksimum</b>		<b>27,49</b>	<b>1,092</b>	<b>6,384</b>
<b>Ortalama</b>		<b>24,552</b>	<b>-1,846</b>	<b>3,446</b>



**Şekil 15.** Çalışma alanındaki manyezitlerin oluşum modeli.

**Figure 15.** The formation model of magnesite in the study area.

## EXTENDED SUMMARY

*Magnesite occurrences in Turkey are generally formed as veins and stockworks in the fractures and fissures of sedimentary rocks and altered ultramafic rocks. Ophiolitic units and magnesite formations crop out in the Central Anatolia part of the Anatolian Block within the İzmir-Ankara-Erzincan Suture Belt and around Yakacık village, located 15 km northwest of Ankara. In this study, the genetic investigation of the ore-forming fluid(s) was carried out using mineralogy and petrography, XRD characteristics, geochemical investigations and C-O isotope studies of the serpentinized ultramafic rocks, limestones, and magnesite occurrences that were not previously mentioned in the literature.*

*The Karatepe formation (Şentürk and Karaköse, 1979) within the Permo-Triassic Karakaya group is located at the basement part of the area (Figure 1), while the shallow marine and terrestrial Bayırköy formation (Liassic) (Granit and Tintant, 1960; Altınlı, 1965) transgressively overlies the Karakaya formation with an angular unconformity. The Callovian-Aptian Soğukçam formation (Altınlı, 1973; Altıner et al., 1991), consisting of semi-pelagic limestones, overlies the Bayırköy formation. The Soğukçam formation is seen as limestone blocks in the study area (Figure 2). Yenipazar formation, composed of the shelf and basin sediments including Aptian-Maastrichtian ophiolitic rocks, olistoliths and olistostromes, covers all units (Duru and Aksay, 2002). Olistostromal levels within the Yenipazar formation were grouped and gathered under the name of the Kapaklı member. Serpentinized ultramafics, radiolarites, gabbro, and basalts of the Kapaklı member crop out in large areas in the study area (Figure 2).*

*Magnesite mineralizations are observed in two different forms as quartz magnesite veins and as vein-stockworks within the serpentinites of the Kapaklı member, which consists of olistostromal*

*levels containing serpentinite, gabbro, diabase, basalt, radiolarite, and limestones around Yakacık. These veins are mostly seen along the joints and fractures of the fault planes and are generally NW-SE trending. There is also a second N-S oriented vein assemblage in the region that cuts the NW-SE trending veins. The thickness of magnesite veins is up to 1 m. The length of the stockwork magnesites filling the fractures of the serpentinized ultramafic rocks varies from 1 meter to 5 meters, and the width from a few mm to a few cm.*

*The main minerals of the serpentinite rock are olivine, orthopyroxene and serpentine group minerals; whereas the accessory minerals are magnesite, talc, chlorite, spinel, quartz, calcite and opaque minerals. Typical purple-pink colored kammererite minerals with low optical relief were also detected within the serpentinites. Both micro and macro sized kammererite minerals are observed in pink and purple colors. These minerals fill fractures in magnesite and serpentinite. It has been determined that magnesite veins show cryptocrystalline and microcrystalline structures and the magnesite is accompanied by quartz, chlorite, dolomite and serpentine minerals. In stockwork magnesite, there are quartz, serpentine, olivine relicts, calcite and dolomite minerals.*

*As a result of XRD studies, the rock-forming minerals are magnesite, dolomite, quartz, calcite, and serpentine; while the clay minerals are composed of chlorite, smectite and kaolinite.*

*The major oxide, trace elements, and rare earth elements of magnesite and serpentinized ultramafic rocks were analyzed. SiO<sub>2</sub> values of ultramafic rocks were mostly less than 45%. The Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> value in serpentinite is between 5.82% and 8.92% (Möller, 1989). The average Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> value of the samples in the study area was 6.87% and falls within the aforementioned range of Möller (1989). However, the 8.92% and 7.18% values are noteworthy. Ultramafic rocks contain low amounts*



of  $Al_2O_3$  and CaO, but high amounts of MgO and  $Fe_2O_3$ . It was determined that the MgO/SiO<sub>2</sub> ratio of ultramafic rocks was 0.97 on average. This value indicates the alteration of harzburgites into serpentinite (de Obeso and Kelemen, 2018; Üner and Aksoy, 2018). In addition, the presence of water in the serpentines with the formula  $(Mg, Fe, Ni)_3Si_2O_5(OH)_4$  caused the high loss on ignition (LOI). When the major element content of the magnesite samples was examined, the highest value of MgO (except highly silicified magnesite sample-31A), which is the main cationic component of magnesite, was 13A (49.74%) and the lowest value was 32A (45.77%), with an average MgO value of 47.25%. The highest SiO<sub>2</sub> value was 1.86% (1A), the lowest was 0.50% (13A), and the average SiO<sub>2</sub> value was 0.84% (except highly silicified magnesite sample-31A). All of the magnesite samples had SiO<sub>2</sub> content of less than 2%. The highest CaO value was 2.29% (9A), the lowest was 0.22% (24A), and the average CaO value was 0.73%. The amount of CaO varies depending on the presence of dolomite and calcite. The  $Fe_2O_3$  value was the highest at 5.35% (31A), the lowest at 0.33% (38A), and the average  $Fe_2O_3$  value was 1.50%. That the  $Fe_2O_3$  content of the sample (31A) is relatively high compared to the other samples is due to the accompanying magnesite-serpentine minerals.

The trace element content of magnesite is generally lower than that of ultramafic wall rock (Morteani, 1982; Möller 1989). In the sample from the fault zone, 78 ppm Co, 6.5 ppm Cu, 24 ppm Zn, and 1500 ppm Ni are noteworthy. Möller (1989) stated that Cr, Ni, Co, and Cu are widely distributed in magnesite occurrences associated with ultramafic rocks, and the values of Ni and Cu in ultramafic environments are higher than in magnesite formed in lacustrine, marine-evaporitic environments. In trace element studies, it was determined that the Cu values increased especially in the fault zone. Co, Ni, and Zn values also increase in the fault zone. High Ni ratios are

expected in the serpentinites formed as a result of the alteration of ultramafic rocks. Ni in the serpentinites which is the wall rock of magnesite is mobilized with ore solutions and incorporated into the magnesite. Maksimovic et al. (1974) stated that magnesites which are the product of the weathering zone contain high Ni, while vein-type magnesites contain low Ni.

Due to the different atomic radii of REE and magnesium, atomic displacement does not occur, and as a result, the REE content in magnesite formed in ultramafic rocks and serpentinites is very low (Möller, 1989). Möller (1989) stated that REE content can be found in magnesite in the ultramafic rocks due to the presence of secondary formed clay minerals and calcite-dolomite. Since REE is more likely to occupy the Ca positions in the carbonate lattice, magnesite formed as a result of  $Mg^{+2}$  metasomatism of other carbonate minerals generally contains lower concentrations of light REE (La, Ce, Pr, Nd, and Sm) than primary carbonate (Lugli et al., 2002; Kiliyas et al., 2006). REE content in magnesite in the study area was generally below the detection limit. However, the REE content increased in the sample (32A) taken from the fault zone. In general, the values obtained from the geochemical analysis results show that magnesite formations are associated with ultramafic rocks.

In order to determine the origin of magnesite formation in the study area,  $\delta^{13}C$  ( $V_{PDB}$ ) and  $\delta^{18}O$  ( $V_{SMOW}$ ) stable isotope studies were carried out on the magnesite and limestone. The  $\delta^{13}C$  ( $V_{PDB}$ ) value in magnesite is between -3.07 and 9.67‰, and the  $\delta^{18}O$  ( $V_{SMOW}$ ) value is between 23.05 and 27.49‰. The  $\delta^{13}C$  ( $V_{PDB}$ ) value in limestone is between 0.20 and 3.74‰, and  $\delta^{18}O$  ( $V_{SMOW}$ ) is between 27.05 and 8.96‰. When these values are compared with the  $\delta^{13}C$  stable isotope data obtained from  $\delta^{13}C$  content in various rocks and environments determined by Clark and Fritz (1997), the C source for magnesite may have originated from one or more of metamorphic CO<sub>2</sub>,

marine limestones, freshwater carbonates, and oceanic dissolved inorganic carbon sources. The authors also state that a small amount of dissolved carbon and mantle-derived CO<sub>2</sub> may contribute to these sources. In the limestones, it was determined that the C could be derived from marine limestones or metamorphic CO<sub>2</sub>. The formation model of the Oshve vein-type magnesite deposit in Bosnia and Herzegovina was similarly explained by Fallick et al. (1991), and they point out that the high δ<sup>13</sup>C value (3.06‰) could be produced by the carbonate released as a result of the dissolution or decarbonation of the Triassic limestones in the region.

When the Yakacık magnesites are compared with other magnesites in Turkey, it is seen that most of the samples fall in the area between the Pamukkale travertines and Hırsızdere magnesites (Figure 13). One of the three samples with negative δ<sup>13</sup>C values was plotted close to the Arapömer deresi (stream) and Akgöl area, and the other one was plotted close to the magnesite area of Hırsızdere. The third sample was plotted far from these two areas. All areas except Arapömer deresi are associated with sedimentary calcite-magnesite formations. Arapömer deresi is a cryptocrystalline stockwork-type magnesite deposit associated with ultramafic rocks. Based on Zedef et al. (2000), the carbon isotope signature of this deposit can be explained by marine carbonates with a partial addition of magmatic CO<sub>2</sub>. According to the authors, surface waters may move deeper and circulate among the underlying marine limestones and marbles and collect CO<sub>2</sub> as a result of either dissolution or decarbonation of the limestones (e.g. Kızıldere; Ten Dam and Erentöz, 1970). If the formation has taken place in this way, isotopic equilibration can be re-established between the ore-bearing fluid and the marine limestone. In addition, the oxygen isotope values are also comparable to the limestones in the region.

The C-O isotope data obtained in this study also showed that the δ<sup>18</sup>O values of magnesite

(22.79-27.49‰; avg. 24.55‰) were close to the δ<sup>18</sup>O values of limestones (27.05-28.96‰; avg. 28.13‰). The decarbonation of these limestones as a carbonate source becomes even more noticeable when the Lower-Middle Miocene-aged Uludere pyroclastics and Kirazdağı volcanic rocks crop out approximately 4-5 km southeast and southwest of the mineralization area (Zedef et al., 2000). Additionally, it was determined that the formation temperature of the Oshve vein-type deposit was formed at the highest temperature of 105 °C among all the deposits in the related study. Zedef et al. (2000) suggested that the formation temperature of the Arapömer deresi deposit could be between 70-100°C. According to these data, the formation temperature was accepted as 70-10 °C for the Yakacık magnesite occurrence.

The δ<sup>18</sup>O values of the water forming the Yakacık magnesite mineralization were calculated from the equation of Aharon (1988). As a result of these calculations, the δ<sup>18</sup>O value of the water is between -1.846 and 3.446‰ (δ<sup>18</sup>O(‰)<sub>m</sub> (VSMOW) is considered as the average value). These values range between the δ<sup>18</sup>O values of magmatic waters (+5 to +10‰) and the marine waters (-1 to +1‰) (Taylor, 1974; Fritz, 1976; Borshchevskiy, 1980) specified by Aharon (1988) and it can be explained as a partial magmatic addition to the marine carbonates in the region (Fallick et al., 1991; Zedef et al., 2000). This model was also proposed by Zedef et al. (2000) for the Arapömer Stream bed, which has similar isotope values and shows similar fluid characteristics.

In conclusion; This research study indicates that the magnesites of the Yakacık region are vein- and stockwork-type mineralizations within the serpentized ultramafic rocks and they were formed as a result of the decarbonation of CO<sub>2</sub> from the Jurassic limestones in the region.




The main formation mechanisms of magnesite formed in the fractures of serpentized ultramafic

rocks are the movement of surface waters towards the depths, the heating role of volcanism during early-middle Miocene, the decarbonation of the limestones due to the warming of the deep-flowing fluids, and the partly incorporation of CO<sub>2</sub> from a magmatic contribution.

## KATKI BELİRTME

Bu çalışma birinci yazarın dördüncü yazar danışmanlığında yürüttüğü Yüksek Lisans tezinden oluşturulmuştur. Yazarlar, arazi çalışmalarına katkılarında dolayı Canberk Odabaşı'na, makalenin son şeklini almasında büyük katkıları bulunan Erdiñç Yiğitbaş (Editör) ve 3 anonim hakeme teşekkür ederler. Bu çalışma "Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (21L0443015)" tarafından desteklenmiştir.

## ORCID

Habibe Eren Koroğlu  <https://orcid.org/0000-0001-7300-7287>  
Elif Akiska  <https://orcid.org/0000-0002-6180-4710>  
Zehra Karakaş  <https://orcid.org/0000-0002-5620-4518>  
Sinan Akiska  <https://orcid.org/0000-0001-8262-7349>

## KAYNAKLAR / REFERENCES

- Abu-Jaber, N. S. & Kimberley, M. M. (1992). Origin Of Ultramafic-Hosted Vein Magnesite Deposits. *Ore Geology Reviews*, 7(3), 155-191. [https://doi.org/10.1016/0169-1368\(92\)90004-5](https://doi.org/10.1016/0169-1368(92)90004-5)
- Aharon, P. (1988). A stable-isotope study of magnesites from the Rum Jungle Uranium Field, Australia: Implications for the origin of strata-bound massive magnesites. *Chemical Geology* 69(1), 127-145.
- Akyürek, B., Bilginer, E., Dağer, Z., Soysal, Y. ve Sunu, O. (1980). *Eldivan-Şabanözü (Çankırı), Hasayaz-Çandır (Kalecik-Ankara) dolayının jeolojisi* (Rapor no: 6741). MTA Raporu (yayımlanmamış).
- Akyürek, B., Bilginer, E., Akbaş, B., Hepşen, N., Pehlivan, Ş., Sunu, O., Soysal, Y., Dağer, Z., Çatal, E., Sözeri, B., Yıldırım, H. ve Hakyemez, Y. (1982). *Ankara-Elmadağ-Kalecik dolayının jeolojisi* (Rapor no: 7298). MTA Raporu (yayımlanmamış).
- Altın, D., Koçyiğit, A., Farinacci, A., Nicosia, U.I & Conti M. A. (1991). Jurassic-Lower Cretaceous Stratigraphy and Paleogeographic Evolution of the southern Part of NorthWestern Anatolia (Turkey). *Geologica Romana*, 27, 13-80.
- Altınlı, G. E. (1965). İnegöl havzasının jeolojisi ve hidrojeolojik incelemesi. *G.Ü. Fen Fak. Mecmuası*, B.28 (3-4), 173-199.
- Altınlı, G. E. (1973). Bilecik Jurasıği. *Cumhuriyet'in 50. Yılı Yerbilimleri Kongresi*, Tebliğler Kitabı, s.: 103-111.
- Aydın, M., Serdar, H. S., Şahintürk, Ö., Yazman, M., Çokuğraş, R., Demir, O. ve Özçelik, Y. (1987). Çamdağ (Sakarya)-Sünnicedağ (Bolu) yöresinin jeolojisi. *Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni*, 30(1), 101-107. [https://jmo.org.tr/resimler/ekler/4feb0096faa8326\\_ek.pdf](https://jmo.org.tr/resimler/ekler/4feb0096faa8326_ek.pdf)
- Baker, A. J. & Fallick, A. G. (1989). Evidence from Lewisian limestones for isotopically heavy carbon in ten-thousand-million-year-old seawater. *Nature*, 337, 352-354.
- Bindeman, I. (2008). Oxygen isotopes in mantle and crustal magmas as revealed by single crystal analysis. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* 69, 445-478.
- Borshceviskiy, Y. A. (1980). Oxygen and hydrogen isotope data on the nature of hydrothermal mineralizing fluids. *Geochemistry International* 17, 40-50
- Braithwaite, C. J. R. & Zedef, V. (1996). Hydromagnesite stromatolites and sediments in an alkaline lake, Salda Gölü, Turkey. *Journal of Sedimentary Research*, 66(5), 991-1002.
- Clark, I. D. & Fritz, P. (1997). *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Lewis Publishers, Boca Raton, N.Y.
- Criss, R.E. (1999). *Principles of Stable Isotope Distribution*. Oxford University Press, New York.
- de Obeso, J. C. & Kelemen, P. B. (2018). Fluid rock interactions on residual mantle peridotites overlain by shallow oceanic limestones: insights from Wadi Fins, Sultanate of Oman. *Chemical Geology* 498, 139-149. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.09.022>

- Deines, P. (1989). Stable isotope variations in carbonatites. In: K. Bell, (Ed.), *Carbonatites: genesis and evolution* (301-359). Unwin Hyman, London.
- Demeny, A., Ahijado, A., Casillas, R. & Vennemann, T. W. (1998). Crustal contamination and fluid/rock interaction in the carbonatites of Fuerteventura (Canary Islands, Spain): C, O, H isotope study. *Lithos* 44, 101–115.
- Demeny, A. & Harangi, S. Z. (1996). Stable isotope studies on carbonate formations in alkaline basalt and lamprophyre series: evolution of magmatic fluids and magma-sediment interactions. *Lithos* 37, 335–349.
- Duru, M ve Aksay A. (2002). *1/100.000 ölçekli Açınsama nitelikli Türkiye Jeoloji Haritaları, Bolu H29 Paftası*. MTA. No:42.
- Eroskay, O. (1965). Geology of the Paşalar gorge-Gölpazarı area. *İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Mecmuası, Seri B* 30(3-4), 133-170.
- Fallick, A. E., Ilich, M. & Russell, M. J. (1991). A stable isotope study of the magnesite deposits associated with the alpine-type ultramafic rocks of Yugoslavia. *Economic Geology* 86, 847–861.
- Fritz, P. (1976). Oxygen and carbon isotopes in ore deposits in sedimentary rocks. In: K. H. Wolf (Ed.), *Handbook of Strata-bound and Stratiform Ore Deposits, Ch. 7* (pp.: 191-217). Elsevier, Amsterdam.
- Gartzos, E. (1990). Carbon and oxygen isotope constraints on the origin of magnesite deposits North Evia (Greece). *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen* 70, 67-72.
- Granit, Y. & Tintant, H. (1960). Observation preliminaires sur le Jurassique de la region de Bilecik (Turquie). *C.R. Acad. Sc. Paris*, 251, 1801-1803.
- Hodson, J. D. (1977). Stable isotopes and limestone lithification. *Journal of the Geological Society of London* 133, 637–660.
- Hoefs, J. (1997). *Stable isotope geochemistry*. Springer, Heidelberg, 1–214.
- Hoernle, K., Tilton, G., Le Bas, M. J., Duggen, S. & Garbe-Schönberg, D. (2002). Geochemistry of oceanic carbonatites compared with continental carbonatites: mantle recycling of oceanic crustal carbonate. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 142, 520–542.
- Hofmann, B. A., Bernasconi, S. M. (1998). Review of occurrences and carbon isotope geochemistry of oxalate minerals: implications for the origin and fate of oxalate in diagenetic and hydrothermal fluids. *Chemical Geology* 149, 127–146.
- Kahya, A. & Kuşcu, M. 2014. Source of the mineralizing in ultramafic related magnesite in the Eskişehir area, northwest Turkey, along the İzmir – Ankara Suture: a stable isotope study. *Turkish Journal of Earth Sciences* 23, 1-15.
- Kilias, S. P., Pozo, M., Bustillo, M., Stamatakis, M. G. & Calvo, J. P. (2006). Origin of the Rubian carbonate-hosted magnesite deposit, Galicia, NW Spain: mineralogical, REE, fluid inclusion and isotope evidence. *Mineralium Deposita*, 41, 713-733.
- Kralik M., Aharon P., Schroll E. & Zachmann, D. (1989). Carbon and oxygen isotope systematics of magnesites: a review. In P. Moller (Ed.) *On the formation of Magnesite-Monograph Series on Mineral Deposits*, 28 (pp. 197-223). Geburder Borntraeger, Berlin.
- Lorrain, A., Savoye, N., Chauvaud, L., Paulet, Y. M. & Naulet, N. (2003). Decarbonation and preservation method for the analysis of organic C and N contents and stable isotope ratios of low carbonated suspended particulate material. *Analytica Chimica Acta* 491, 125–133.
- Lugli, S., Morteani, G. & Blamart, D. (2002). Petrographic, REE, fluid inclusion and stable isotope study of magnesite from the Upper Triassic Burano Evaporites (Secchia Valley, northern Apennines): contributions from sedimentary, hydrothermal and metasomatic sources. *Mineralium Deposita* 37, 480-494.
- MTA. (1982). *Türkiye Manyezit Envanteri*. MTA Yayınları, No:186, 258.
- Morteani, G. (1982). The rare earth element contents and the origin of the sparry magnesite

- mineralizations of Tux-Lanersbach, Entachen Alm, Spiessnagel and Hochfilzen, Austria and the lacustrine magnesite deposits of Aiani-Kozani, Greece and Bela-Stena, Yugoslavia. *Economic Geology* 77, 617-631
- Möller, P. (1989). Minor and trace elements in magnesite monograph series on mineral deposits. *Gebrüder Borntraeger*, 28, 173-195.
- O'Neil, J. R. & Barnes, I. (1971). <sup>13</sup>C and <sup>18</sup>O Composition In Some Fresh-Water Carbonate Associated With Ultramafic Rocks: Western United States. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 35, 687-697.
- Pohl, W. (1989). Comparative Geology of Magnesite Deposits and Occurrences In P. Moller, *Magnesite. Geology, Mineralogy, Geochemistry And Formation Of Mg- Carbonates (Monography Series On Mineral Deposits, 28)*. Gebruder Borntraeger, Berlin.
- Pohl, W. & Siegl, W. (1986). Sediment-hosted magnesite deposits. In K. H. Wolf, (Ed.): *Handbook of Strata-bound and stratiform deposits, Part IV, Volume 14, Regional Studies and Specific Deposits*, (pp.: 223-310). Elsevier Science Publishers B.V.
- Ray, J. S., Ramesh, R. & Pande, K. (1999). Carbon isotopes in Kerguelen plume-derived carbonatites: evidence for recycled inorganic carbon. *Earth and Planetary Science Letters* 170, 205–214.
- Rruff, 2022. <https://rruff.info/clinocllore/display=default/16.12.2022.09.01.2023>.
- Saner, S. (1980). Batı pontidlerin ve komşu havzaların oluşumlarının levha tektoniği kavramı ile açıklanması, Kuzeybatı Türkiye. *MTA Dergisi*, c. 93/94, 1-19.
- Santos, R. V. & Clayton, R. N. (1995). Variations of oxygen and carbon isotopes in carbonatites: a study of Brazilian alkaline complexes. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 59, 1339–1352.
- Schmid, I. H. (1987). Turkey's Salda Lake, a genetic model for Australia's newly discovered magnesite deposits. *Industrial Minerals*, 239, 19-31.
- Schroll, E. (2002). Genesis of magnesite deposits in the view of isotope geochemistry. *Boletim Paranaense de Geociencias*, 50, 59-68.
- Şener, M. & Şengüler, I. (1998). Geological, mineralogical and geochemical characteristics of oil shale bearing deposits in the Hatildag oil shale field, Göynük, Turkey. *Fuel*, 77(8), 871-880.
- Şentürk, K. & Karaköse, C. (1979). *Orta Sakarya dolayının temel jeolojisi* (Rapor no: 6642). MTA Raporu (yayımlanmamış).
- Taylor, H. E., Frechen, J., Degens, E. T. (1967). Oxygen and carbon isotope studies of carbonatites from the Laacher See District, West Germany and the Alno District Sweden. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 31, 407–430.
- Taylor, H. P. (1974). The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition. *Economic Geology*, 69, 843-883. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.69.6.843>
- Ten Dam, A. & Erentöz, C. 1970. Kizildere geothermal field-Western Anatolia. *Geothermics* 2(1), 124-129.
- Topak, Y. (2006). *Yukarıtirtar - Aşağıtirtar Köyleri (Isparta Kuzeydoğusu) Arasında Gözlenen Manyezit Yatağının Oluşumu ve Kökeni* [Yayımlanmamış, Doktora Tezi]. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı.
- Türkecan, A., Dinçel, A., Hepşen, N., Papak, İ., Akbaş, B., Sevin, M., Özgür, İ. B., Bedi, Y., Mutlu, G., Sevin, D., Ünay, E., Saraç, G. ve Karataş, S., 1991. Bolu-Çankırı (Koroğlu Dağları) arasındaki Neojen yaşlı volkanitlerin stratigrafisi ve petrolojisi. *Türkiye Jeoloji Kurultayı Bülteni*, Cilt:6, 85-103.
- Üner, T., ve Aksoy, İ. (2018). Beyşehir-Hoyran Ofiyoliti İçerisindeki Tektonitlerin Dokusal ve Jeokimyasal Özellikleri: Beyşehir (Konya) Güneyinden Bir Örnek. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 18(3), 1067-1082.
- Valley, J. W. (1986). Stable isotope geochemistry of metamorphic rocks. In J. W. Valley, H. P. Taylor, Jr. & J. R. O'Neil (Eds.), *Stable Isotopes in High Temperature Processes, Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy, Vol. 16*, 445-489.
- Whitney, D. L. & Evans, B. W. (2010). Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist*, 95(1), 185-18.

Zedef, V. (1994). *The origin of magnesite in Turkey, a stable isotope study* [Unpublished PhD. Thesis]. Glasgow, UK, Glasgow University.

Zedef, V., Russell, M. J. & Fallick, A. E. (2000). Genesis of vein stockwork and sedimentary magnesite and hydromagnesite deposits in the ultramafic terranes of southwestern Turkey: a stable isotope study. *Economic Geology* 95, 429–446.



**Physical, Chemical and Mineralogical Properties of Gallstones obtained from Antalya Province of Turkey**

*Türkiye'nin Antalya İlinde Safra Kesesi Taşlarının Fiziksel, Kimyasal ve Mineralojik Özelliklerinin Analizi*

**Dilek Kabakci Kurgun<sup>1</sup> , Mustafa Gurhan Yalcin<sup>1\*</sup> **  
**Gulsum Ozlem Elpek<sup>2</sup> , Iosif Volfson<sup>3</sup> **

<sup>1</sup>Akdeniz University, Department of Geological Engineering, Faculty of Engineering, Antalya, Turkey

<sup>2</sup>Akdeniz University, Department of Medical Pathology, Faculty of Medicine, Antalya, Turkey

<sup>3</sup>Russian Geological Society (ROSGEO), Moscow, 115191 Russia str.  
2-d Roshchenskaya, h.10, of.211 Russia

• Geliş/Received: 12.01.2023 • Düzeltilmiş Metin Geliş/Revised Manuscript Received: 11.04.2023 • Kabul/Accepted: 14.04.2023  
• Çevrimiçi Yayın/Available online: 30.04.2023 • Baskı/Printed: 30.04.2023

Research Article/Araştırma Makalesi

Türkiye Jeol. Bül. / Geol. Bull. Turkey

**Abstract:** Gallbladder stone disease is the most common disease with a high prevalence in many societies in the world. In the literature, the primary risk factors discussed for this disease have been evaluated as gaining and losing weight rapidly, obesity, age, gender, genetic factors, having given birth too many children, life style and medications. The aim of this investigation is to find out the chemical and physical properties of gallstones in patients living in the province of Antalya, Turkey. For this purpose, the chemical and mineralogical properties of 1243 gallstone samples from 69 patients were analyzed using X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) applications.

In accordance with the outcome of SEM and FTIR analysis, cholesterol, calcium carbonate, calcium bilirubinate, calcium phosphate, carbonate apatite, and protein contents were observed. Cholesterol was detected in 95% of 69 patients; with 44 samples obtained from female patients. X-Ray Diffractometer (XRD) analysis showed newberyite, struvite, and aragonite minerals were found in the composition of gallstones. Newberyite was present in 59% of the samples. The physical, chemical and mineralogical characteristics of these gallstones are very important for the understanding of gallstone formation. The results of the study are consistent with the 5F Rule (Female, Forty, Fatty, Fair, Fertile). The relationship between bilirubinate and the presence of bacteria was determined. The presence of barium acetate and aluminum silicate in gallstones revealed the relationship with environmental pollutants.

**Keywords:** Aragonite, Gallstone properties, medical geology, newberyite, struvite.

**Öz:** Safra taşı hastalığı, dünya çapında birçok toplumda yüksek prevalansa sahip en yaygın hastalıktır. Literatürde bu hastalık için tartışılan başlıca risk faktörleri hızlı kilo alımı, obezite, yaş, cinsiyet, genetik faktörler, çok çocuk doğurma, yaşam tarzı ve ilaçlardır. Bu çalışmanın amacı, Antalya'da yaşayan hastalarda safra kesesi taşlarının kimyasal ve fiziksel özelliklerini belirlemektir. Bu amaçla, 69 hastadan alınan 1243 safra taşı örneğinin kimyasal ve mineralojik özellikleri X-ışını difraktometresi (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) uygulamaları kullanılarak analiz edilmiştir.

SEM ve FTIR analiz sonuçlarına göre kolesterol, kalsiyum karbonat, kalsiyum bilirubinat, kalsiyum fosfat, karbonat apatit ve protein içerikleri gözlenmiştir. Kolesterol 69 hastanın %95'inde tespit edilmiştir; 44 örnek kadın

*hastalardan elde edilmiştir. X-Işını Difraktometre (XRD) analizi safra taşlarının bileşiminin nevberyit, struvit ve aragonit minerallerini içerdiğini göstermiştir. Nevberyit örneklerin %59'unda mevcuttur. Bu safra taşlarının fiziksel, kimyasal ve mineralojik özellikleri safra taşı oluşumunu anlamak için çok önemlidir. Çalışmanın sonuçları 5F Kuralı (Female, Forty, Fatty, Fair, Fertile) ile uyumludur. Bilirubin ile bakteri varlığı arasındaki ilişki belirlenmiştir. Safra taşlarında baryum asetat ve alüminyum silikat varlığı çevresel kirleticilerle bir ilişki olduğunu ortaya koymuştur.*

**Anahtar Kelimeler:** Aragonit, nevberyit, safra taşı özellikleri, struvit, tıbbi jeoloji.

## INTRODUCTION

Soil and water, which is an important aspect of our environment, is exposed to pollutants due to natural processes and human activities. In this phenomena, natural and anthropogenic contamination such as contaminated soils, contaminated potable water, harmful waste of agricultural products, pests in the food chain, waste waters from industrial production and heavy metal production or the toxic effects of heavy metal production can cause serious health problems (McBride, 1995; Cohen et al., 1984; Damalas et al., 2008). In addition, external environmental influences can exacerbate or worsen people's existing health problems. One of the health problems that external factors can worsen is gallbladder stone (gallstone) formation (Zuo et al., 2016; Cen et al., 2018; Molinero et al., 2019). Some scientific studies have determined the influence of gut microbiota and *Desulfovibrio* Ales on gallstone formation. In particular, its effect on bile acid and cholesterol metabolism has been inferred. Its role as an environmental regulator was explained. In addition, it was stated metabolic conditions such as obesity and diabetes predispose to gallstone disease (Hu et al., 2022). The importance of obesity for gallstone disease has been emphasized (Grigor'eva, 2020). Personal factors such as female gender, increasing age, ethnicity, genetic make-up and family history or genetic make-up especially cholesterol, can cause gallstones in individuals. These characteristics are risk factors that cannot be modified in patients. Pregnancy, medications such as octreotide, thiazide and cefthiazone diuretics,

feeding a person with liquid nutritional products (parenteral nutrition) and starvation are important for bill sludge formation. Obesity and certain risk factors (metabolic syndrome) that increase the risk of heart attack stroke and diabetes mellitus, cholesterol gallstones have been described to increase the number (incidence) of new cases of disease or diseases. Therefore, an active life style, avoiding obesity and rapid weight loss, can prevent to formation of cholesterol gallstones (Stinton and Shaffer, 2012). Capsaicin is known as the pungent alkaloid or red pepper (*Capsicum annum*). Capsaicin lowers blood cholesterol levels below normal (hypocholesterolemic) and prevent cholesterol gallstones. It also maintains the structural integrity of erythrocytes under conditions of hypercholesterolemia. Capsaicin is also known as a cardio-protector (Srinivasan, 2016). Type 2 diabetes, obesity and smoking negatively affect gallstone disease (Yuan et al., 2022). Caffeine and especially caffeine-storing coffee negatively increase gallstone disease (van Dam et al., 2020). Various studies have revealed the relationship between gallstones and factors such as obesity, age, fertility, race, and nutrition, concluding that natural conditions and anthropogenic activities are influential in the formation of gallstones. Gallbladder stones have been classified as "cholesterol stones, pigment stones, calcium carbonate stones, phosphate stones, calcium stearate stones, protein stones, cystine stones and mixed stones" based on their morphological characteristics and contents (Qiao et al., 2013). Gallstones in the biliary tract are important in the treatment of the patient. This



condition takes the first and then the composition of the gallstones becomes important (Lammert et al., 2016). While investigating the causes of gallstones, environmental factors and health problems of the individual should be examined. Understanding the mechanisms of gallstone formation and their possible treatment may be achievable by understanding the interrelationship between the basic elements such as bilirubin and protein contained in gallstones, as well as determining their physical, chemical and mineralogical properties. (Kleiner et al., 2002; Liu et al., 2002; Wang et al., 2009; Altinkaya Altinkaya et al., 2011; Yu et al., 2013; Usai et al., 2017; Dorvash et al., 2018; Gazali et al., 2019). As mentioned above, the study of content of kidney Stones and salivary stones, as well as gallstone, is crucial for understanding the processes involved gallstone formation.

In physical, chemical, and mineralogical studies on gallstones, several analysis methods among “ nuclear magnetic resonance spectroscopy, fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), x-Ray diffraction(XRD), energy dispersive spectroscopy, fluorescence microscopy, synchrotron radiation (SRXRF) and laser microRaman spectroscopy” were selected and used in accordance with the purpose of the study. (Liu et al., 2002; Athanasiadou et al., 2013; Iordanidis et al., 2013; Soodan et al., 2014; Sharma et al., 2015; Weerakoon et al., 2015; Kabakci Kabakçı et al., 2016; Parviainen et al., 2016; Ramya et al., 2017; Pichugina et al., 2018). In a study conducted in Nigde province in Turkey, FTIR analysis revealed wavellite, strengite, whitlockite, newberyite, struvite, aragonite, calcite, and apatite minerals in gallstone samples obtained from the study area (Yalcin, 2013; Yalcin et al., 2011). On the other hand, several studies have suggested that many environmental factors have an impact on the formation of gallstones, but there was no direct relationship found between metal concentration and gallstones (Parviainen

et al., 2016; 2018). However, Ca-bilirubinate-rich pigment stones have been reported to have a high metal content, and metals have been claimed to play a role in the formation of pigment stones (Suzuki et al., 1975; Zhou et al., 2018). It has been reported that the risk of gallbladder disease is high in patients consuming water contaminated with heavy metals in India (Unisa et al., 2011) In other studies, the content of Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb, and Zn tended to increase in pigment stones (Suhara et al., 1998; Ashok et al., 2003; Rautray et al., 2007; Palchik and Moroz, 2005; Omer, 2011; Sharma et al., 2015; Weerakoon et al., 2015).

The study aims to describe the physical, chemical, and mineralogical properties of gallstones obtained from in the Turkish province of Antalya. For this purpose, the mechanisms of gallstone formation and the destruction mechanisms of gallstones were tried to be investigated and explained in the study. In support of this aim, we attempt to investigate and explain the mechanisms of gallstone formation as well as the destruction mechanisms of gallbladder stones. Furthermore, it is thought that an understanding of the natural and anthropogenic sources contributing to the formation of these minerals in the body can provide helpful information needed for the treatment of the diseases occurring due to the existence of gallstones.

## **MATERIAL and METHODS**

Gallstones from patient operated upon due to gallstone between October 2014 and July 2015 were included in the study. A total of 69 gallbladder samples were obtained from twenty-five male and forty-four female gallstone patients. The gallstone of these gallbladder were analyzed. One large gallstone was removed from gallbladder sludge were taken together at the same time; sampling was performed under full-fledged hospital conditions with the consent of the patient. After enumerating each gallbladder sample, the

gallstones were separated from their gallbladders then washed over a No. 200 sieve and disinfected. The gallstones were left to dry naturally and their photographs were taken on a millimeter scale. Following that, the physical properties such as color, appearance, hardness, shape and size were determined as well as the number of gallstone samples in each patient's gallbladder were determined; SEM, XRD, FTIR analyses were performed and the gallstones were grouped based on the data obtained.

XRD and SEM analyses were performed to determine the mineralogical properties of the gallstones. 16 samples which could be finely cross-sectioned were sent to Erciyes University KOSGEB laboratory to be coated with Au/Pd; each sample was examined at two angles in four scales (Mag 500, 1000, 2000, 5000) using the LEO 440 Computer Controlled Digital SEM system and the images of these areas were taken.

The 69 samples used in the study were pulverized using an agate mortar and sent to Erciyes University KOSGEB Laboratory for XRD analysis. Their XRD analyses were performed using the Bruker AXS D8 Advance Model system.

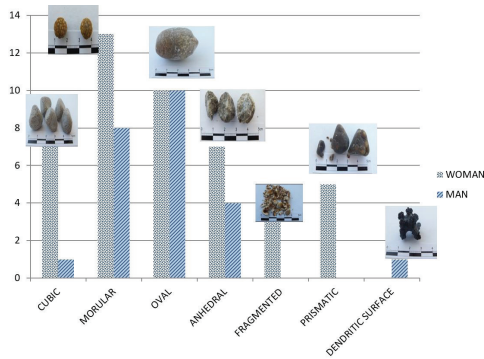
In order to determine the chemical properties of gallstones FTIR (Fourier transform infrared) spectroscopy analysis was performed to understand the chemical bonds between gallstone, to determine the bonding area of the stones with each other and whether the structure is aromatic or aliphatic (Yalcin et al., 2011; Huner et al., 2017). Infrared (IR) absorption spectroscopy is a type of vibrational spectroscopy; IR rays are absorbed by the vibrational motions of the molecule. The radiation intensity is taken measured as a function of time in the Fourier transformed spectra. High-resolution spectra can be obtained quickly without scanning at each wavelength.

The chemical content is determined by comparing the spectra of the samples to the reference tables with wavelength ranges of infrared bands that define the most chemically active parts of a molecule. FTIR is also used to determine the structural analysis of carbohydrates, proteins, phospholipids, and amino acids. The samples were analyzed using the "Perkin Elmer 400 FTIR/FTFIR Spectrometer Spotlight 400 Imaging" system.

## RESULTS and DISCUSSION

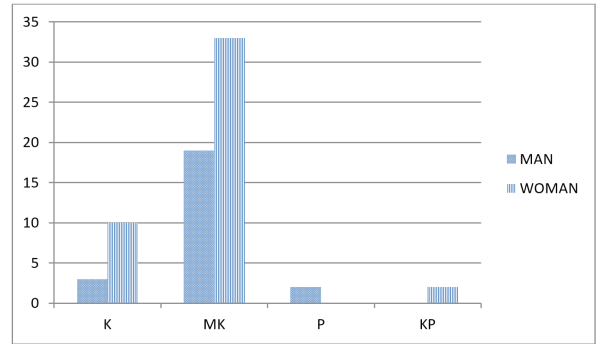
The physical properties of the samples were examined and they were classified into groups. When the physical structures of some gallstone samples were examined, it was understood that they showed different hardness. Some samples were soft and some samples were moderately hard strength. The gallstone samples of both harnesses are distributed in yellow, white, black, brown and green colors and it is understood that they do not show a homogeneous structure. When the diameters of the gallstones were examined, it was seen that they showed different sizes and showed sizes between 0.1 - 4.4 cm. When the physical shapes of the gallstone samples were examined, it was observed that they varied between oval, morular, cubic, anhedral, dendritic surface, prismatic and fragmented forms. According to these characteristics, the gallstone samples were identified and classified as cholesterol stone, mixed cholesterol stone and pigment stone (Figure 1 & 2).

In the SEM and FTIR analysis of the samples, we observed cholesterol, carbonate apatite, calcium carbonate, calcium phosphate carbonate, calcium bilirubinate, and protein (Figure 3 & 4). Also, bacteria were detected in the pigment stone (Figure 4a).



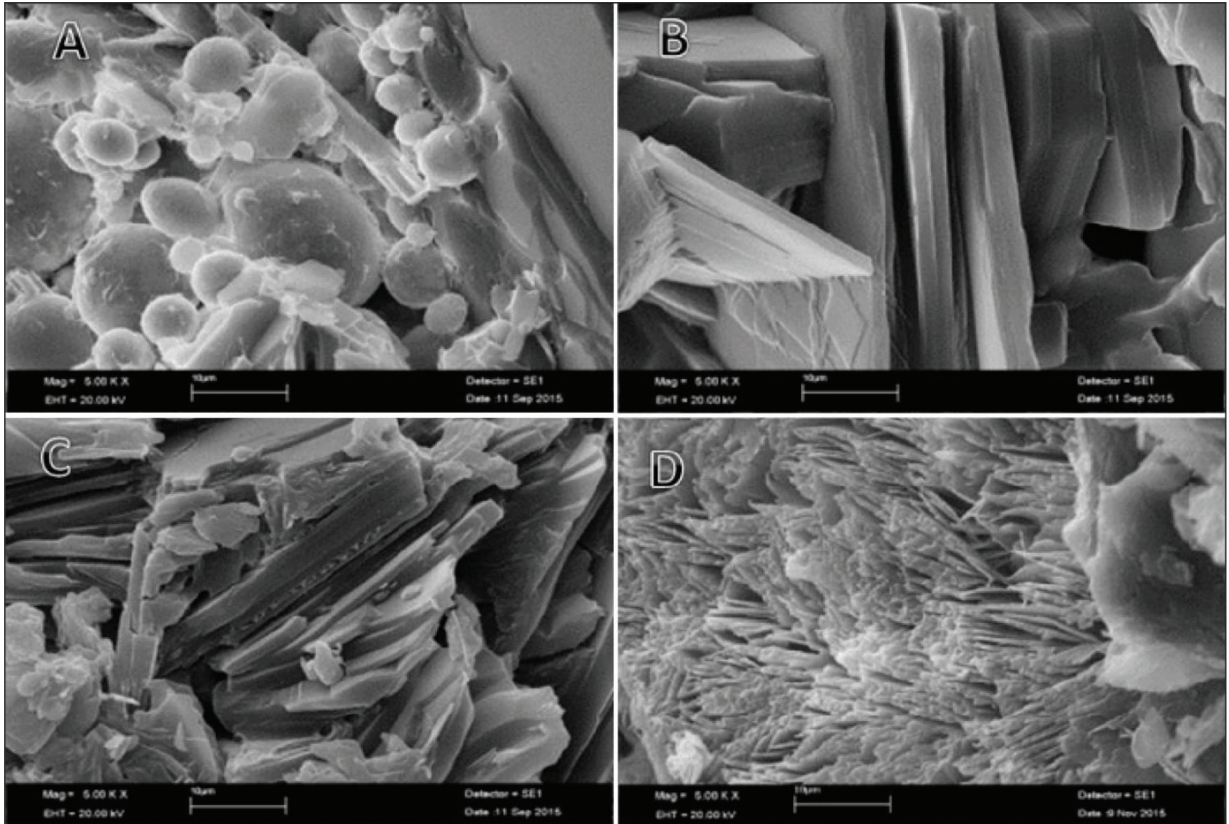
**Figure 1.** Chart of the numbers of samples by gender by their physical/formal structure.

**Şekil 1.** Cinsiyete göre örneklem sayılarının fiziksel/biçimsel yapılarına göre grafiği.



**Figure 2.** Chart of the number of cholesterol stones, mixed cholesterol stones, pigment stones, mix pigment stones by gender.

**Şekil 2.** Cinsiyete göre kolesterol taşı, karışık kolesterol taşı, pigment taşı, karışık pigment taşı sayısı grafiği.



**Figure 3.** Interpretation of SEM images obtained from different samples; **A)** Cholesterol, Calcium Carbonate; **B)** Cholesterol; **C)** Cholesterol, Carbonate apatite, Calcium phosphate carbonate; **D)** Calcium bilirubinate, Cholesterol, Protein.

**Şekil 3.** Farklı örneklerden elde edilen SEM görüntülerinin yorumlanması; **A)** Kolesterol, Kalsiyum Karbonat; **B)** Kolesterol; **C)** Kolesterol, Karbonat apatit, Kalsiyum fosfat karbonat; **D:** Kalsiyum bilirubin, Kolesterol, Protein.

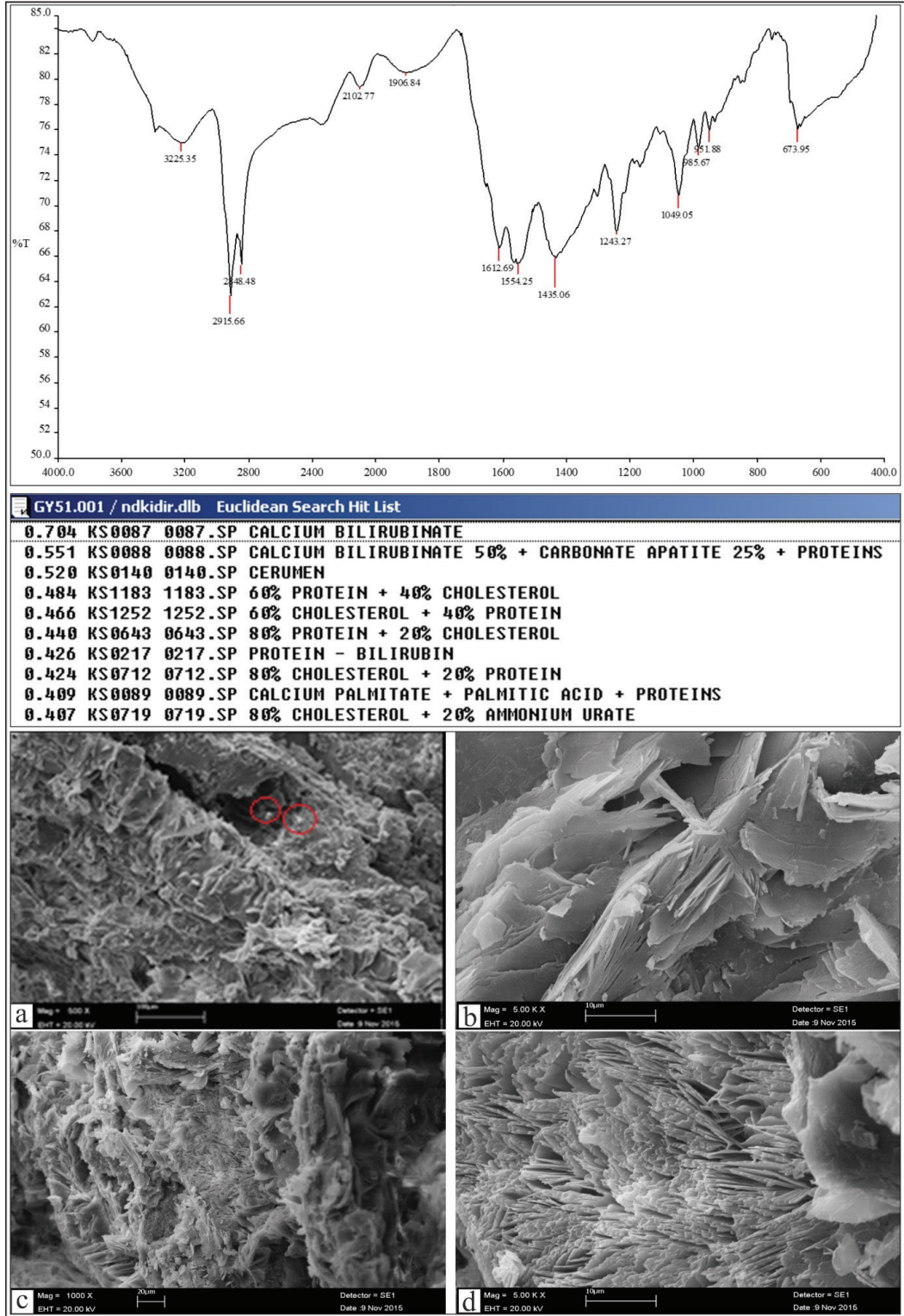


Figure 4. Comparison of FTIR analysis and SEM images of the Sample 51.

Şekil 4. Örnek 51'in FTIR analizi ve SEM görüntülerinin karşılaştırılması.

According to the general results of XRD analysis, it was calculated that 59 samples contained newberyite ( $MgHPO_4(H_2O)_3$ ), 3 samples contained struvite ( $MgNH_4PO_4(H_2O)_6$ ), 1 sample contained Aragonite ( $Ca(CO_3)$ ), 9 samples contained calcium hydrogen phosphate urea ( $C_4H_{16}N_8O_4Ca(H_2PO_4)_2 / Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$ ) and 1 sample contained cholesterol dibromide ( $C_{27}H_{44}Br_{20}$ ) (Table 1).

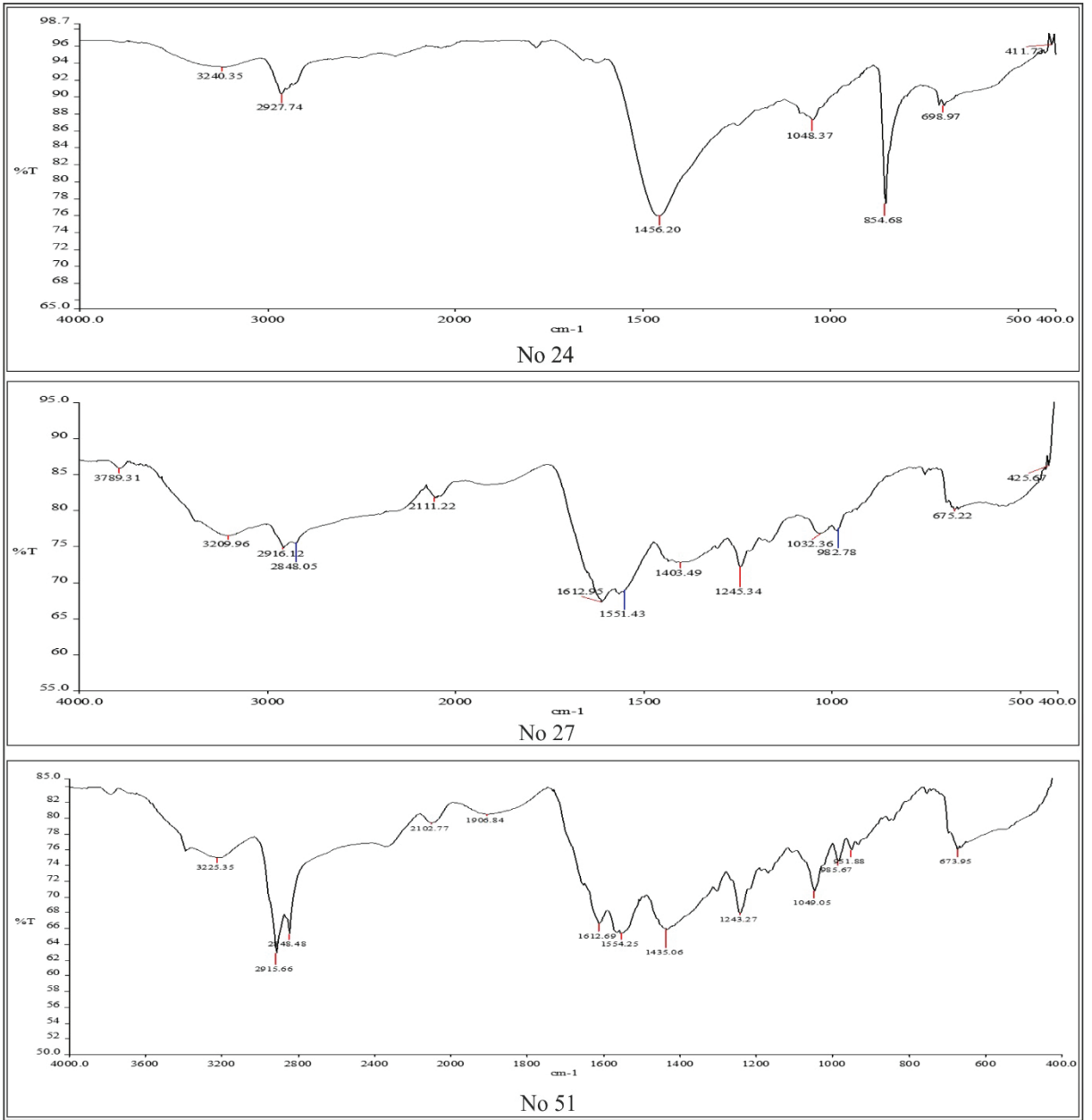
The chemical analysis (FTIR) results revealed that, struvite, apatite, whitlockite,

newberyite, carbon apatite, hydroxyl-apatite, calcium phosphate carbonate, aragonite, calcium bilirubinate, aluminum silicate, barium acetate, aragonite, calcite, and palmitic acid in the samples. Sample 24: Aragonite-type calcium carbonate absorption peaks of 1456, 1048, 854, and 698  $cm^{-1}$  were determined. Sample 27: Protein absorption peaks of 1612, 1551, 1403, 1245, and 103 ( $cm^{-1}$ ) were determined. Sample 51: Bilirubinate absorption peaks of 1612, 1554, 1435, 1243, and 1049  $cm^{-1}$  were determined (Figure 5).

**Table 1.** The content, chemical formulas, and crystal systems determined in the results of XRD analysis of the samples

**Çizelge 1.** Örneklerin XRD analizi sonuçlarında belirlenen içerik, kimyasal formüller ve kristal sistemleri.

Sample no	COMPOUNDS		Crystal System
	Name	Molecular Formula	
1-2-4-5-6-7-8-13-14-15-16-17-18-19-20-21-22-23-25-26-28-29-30-32-34-35-36-37-39-40-46-48-54-55-56-58-59	Cholesterol (5-cholesten-3beta-ol)	$C_{27}H_{46}O$	
	Newberyite	$MgHPO_4(H_2O)_3$	Orthorhombic
3-31-33-38-41-42-44-45-47-49-50-52-53	Cholesterol (5-cholesten-3beta-ol)	$C_{27}H_{46}O$	
	Cholesterol Newberyite	$C_{27}H_{46}O$ $MgHPO_4(H_2O)_3$	Orthorhombic
9-12	Cholesterol (5-cholesten-3beta-ol)	$C_{27}H_{46}O$	
	Newberyite Struvite	$MgHPO_4(H_2O)_3$ $MgHPO_4(H_2O)_6$	Orthorhombic Orthorhombic
24	Aragonite	$Ca(CO_3)$	Orthorhombic
43	Cholesterol (5-cholesten-3beta-ol)	$C_{27}H_{46}O$	
	Cholesterol Newberyite	$C_{27}H_{46}O$ $MgHPO_4(H_2O)_3$	Orthorhombic
	Struvite	$MgHPO_4(H_2O)_6$	Orthorhombic
57-61-67-68	Cholesterol (5-cholesten-3beta-ol)	$C_{27}H_{46}O$	
60-62-63-64-66-	Cholesterol (5-cholesten-3beta-ol)	$C_{27}H_{46}O$	
	Newberyite Calcium Hydrogen Phosphate Urea	$MgHPO_4(H_2O)_3$ $C_4H_{16}N_8O_4 \cdot Ca(H_2PO_4)_2 / Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$	Orthorhombic Monoclinic
65-69	Cholesterol (5-cholesten-3beta-ol)	$C_{27}H_{46}O$	
	Calcium Hydrogen Phosphate Urea	$C_4H_{16}N_8O_4 \cdot Ca(H_2PO_4)_2 / Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$	Monoclinic



**Figure 5.** FTIR analysis peaks of the samples 24, 27, and 51.

*Şekil 5.* 24, 27 ve 51 numaralı örneklerin FTIR analizi pikleri.

Dietary habits play an important role in this gallbladder disease, which is generally rare in the world. The environment in which individuals live, the food they eat and the concentrations of heavy metals in the water they drink are also important. Stress, age, improperly functioning

thyroid hormones and structural changes in cancer cells can all contribute to the disease. Environmental triggers are particularly important in the development of gallbladder cancer (Hundal and Shaffer, 2014) Newberyite formation in the gallbladder is especially common when the pH

of the individual's bile is low and the amount of magnesium in the bile is high. Newberyite formation can also occur when there is a failure in the breakdown of magnesium during the patient's metabolism. Struvite can develop in association with the presence of ammonium phosphate in the individual's bile (Ortega et al., 1997; Glasdam et al., 2016; Wang et al., 2017). Ammonium phosphate is found in plant fertilizers and is readily soluble in water. Newberyite and struvite are involved in the complex mechanisms of production and destruction in the human body. Therefore, identifying the source of these newberyite and struvite minerals is crucial understanding the mechanisms of gallstone formation. There are many reasons for the development of stones in the gallbladder. The stones are formed as a result of the chemical imbalance in the bile produced by the liver to digest fats. When bile is released from the liver, it is about 800-1200 ml and 97% of it is water. This fluid is stored in the gallbladder until it reaches a concentration of 100-200 ml. The residue includes bilirubin, biliverdin, bile salts, bile acids, lipids (phospholipids, cholesterol and triglycerides), electrolytes, and certain enzymes. Over time, changes in the density of the components in the bile lead to the formation of gallstones (Kleiner et al., 2002; Liu et al., 2002; Wang et al., 2009; Altinkaya et al., 2011; Bazzano et al., 2011; Qiao et al., 2013; Yu et al., 2013; Usai et al., 2017; Dorvash et al., 2018; Hanafi et al., 2018; Gazali et al., 2019). In gallstones, any of the bile components alone can form crystals. Bile components can also form crystalline structures together. Gallstones can form together with their own components (Tazuma, 2017; Zhou et al., 2018; Önür and Beyler, 2001).

Among the methods used in gallstone disease, ultrasonography is used to accurately determine the point prevalence of gallstone disease. Using this method, it is the most preferred method especially to determine the point prevalence. This method can be given as the best epidemiologic screening

method using this method; it is possible to understand the size and number of stones. Methods such as ultrasound, computed tomography and magnetic resonance imaging (MRI) or Endoscopic Ultrasonography (EUS), ERCP (Endoscopic Retrograde Cholangiopancreatography) etc. provide good information about the physical characteristics of the gallbladder, the shape and presence of gallstones and the diagnosis of the disease. However, these methods cannot accurately determine the mineral and chemical content of gallstones. In tests performed with ultrasound technology under laboratory conditions on individuals, it is based on the principle of sending the sound waves of the method through transmitter and converting the returning wavelength into an image. It is important that the patient fasts for at least 6 hours before the examination. The method is effective in detecting stones after fasting. Magnetic Resonance Cholangiopancreatography (MRCP) is a non-invasive imaging method that can provide detailed information about the anatomy and diseases of the gallbladder and biliary tract. After 6 hours of fasting, a 20 to 30 minute examination process is performed to reveal conditions such as stones, stenosis, tumor compression in the bile and pancreatic ducts and is used for diagnostic purposes only (Soto, 1996; Portincasa et al., 2006; Mandarano and Jim, 2008; Göbel et al., 2011; Ye et al., 2016; Kurtul et al., 2017). Laparoscopic cholecystectomy is the gold standard surgical treatment of gallstone disease and a commonly performed procedure in general surgery. Identification of the mineral content of gallstones will contribute to the development of treatment methods (Nan et al. 2023). Owing to the identification of environmental factors and metabolic processes contributing to the formation of minerals detected in the content of gallstones and revealing the construction-destruction mechanisms of these minerals in the body, treatment will be available. Pigment stones were observed in only a few individuals of the study group.

Pigment stones were observed in a few individuals of the study group. Pigment stones in the gallbladder can be seen in different colors. These stones, especially black and brown pigment stones, have been observed in two forms. In this study, one out of every four pigment stones was identified as black pigment stones and FTIR analysis revealed the presence of calcium bilirubinate and protein. Black pigment stones consist either composed entirely of calcium bilirubinate or of polymer-like complexes containing calcium, copper and numerous amounts of mucin glycoprotein. These stones occur most commonly in cases of cirrhosis and chronic hemolysis (Sleisenger and Fordtran, 1998). Scientific studies have determined that the main elements of saffron are sodium, potassium and phosphorus (Golovanova et al. 2006). However, it is clear that calcium is the dominant element, especially in gallstones. It is the other components that make a difference to the chemical composition. In particular, the content and distribution of microelements in gallstones are important in this regard. These differences are determined by the environmental factors or regional characteristics of the individual. Brown pigment stones are composed of calcium salts, unconjugated bilirubin and varying amounts of cholesterol and protein; it is often associated with infection. However, regional nutrition types also gain importance. The bacteria in the biliary system secrete the B-glucuronidase enzyme, which hydrolyzes gluconic acid from conjugated bilirubin, which then leads to the formation of calcium salts by conjugated bilirubin, deconjugated bile acids and saturated fatty acids (Skar et al., 1989; Bistgani and Imani, 2013).

In the mineralogical analysis of gallstones samples from the studied region, newberyite and struvite minerals were found to be the most common minerals. Considering the XRD diffractogram data interpretations of the samples, newberyite was formulated as observed in the analysis images of the samples, which were available for

cross-sectioning for SEM examination. SEM images of cholesterol gallstones were seen as cholesterol clumps consisting of overlapping plaques (as described in Trotman et al., 1974). Previous studies have reported that cholesterol content in frequently consumed foods influence the formation of gallstones (Baysal et al., 1991). In the mineralogical analysis of gallstone samples from the studied region, newberyite and struvite minerals were found to be the most common. Considering the XRD diffractogram data interpretations of the samples, newberyite was formulated as  $MgHPO_4(H_2O)_3$ , and struvite was formulated as  $MgHPO_4(H_2O)_6$ . Magnesium plays a role in the formation of more than 300 biochemical reactions in our body (Grubbs and Maguire, 1987; Altura, 1991; Ismail and Ismail, 2016). It has been proven that the element has positive effects on the heart, nervous system, and immune system (Finkelman et al., 2001; Selinus et al., 2005). Phosphorus is the most common element in the human body after calcium. Excessive amounts of these elements in the body lead to impairments in the digestive system and renal functions as well as many diseases related to the immune system (Bijvoet, 1977). The intake of these elements in the body is related to dietary habits, it occurs due to the consumption of potable water and the environment we live in (Varol et al., 2008; Moctezuma-Velázquez et al., 2017).

It is known that marble quarries in Antalya province pollute potable and irrigation water resources (Antalya Provincial Environmental Status Report, 2017). Due to the heavy metals pollution of water resources in residential and industrial zones, resulting from industrial production, mining and other enterprises not using appropriate operating methods, and improper disposal of operational waste, these pollutants can enter the body with essential elements for the organism, which are constantly required, such as water and air, and they can cause disease (Athanasiadou et al., 2013). Scientific studies of



gallstones from patients in various parts of the world have shown similar rich pigment stones in metal contaminated areas. Gallstone samples from patients in metal-polluted environmental areas were generally Ca-bilirubinate (Parviainen et al., 2018). Previous studies also suggest that pigment stones get higher metal concentrations than cholesterol stones, and that metals have an impact on the formation of pigment stones (Suzuki et al., 1975; Suhara et al., 1998; Ashok et al., 2003; Rautray et al., 2007; Palchik and Moroz, 2005; Omer, 2011; Sharma et al., 2015; Weerakoon et al., 2015; Butanovs et al. 2021). In particular, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb, and Zn concentrations tend to increase in pigment stones (Suzuki, 1966). Randomly floating sediments in bile as an adjuvant, together with proteins that induce stone formation, act as a nucleate (Chuang et al., 2012). Numerous studies indicate that the presence of bacteria is related calcium bilirubinate (Vitetta et al., 1989; Flores et al., 2003; Gdccođlu et al., 2004; Petakovic et al., 2002; Kose et al., 2018). The presence of palmitic acid as a result of the reaction of bacteria with bile enzymes has been revealed in previous studies (Robins et al., 1982; Vitetta et al., 1989; Mir et al., 2013). Calcium carbonate gallstone samples are very rare in the literatures. They have been reported as few as 1/20,000 in previous studies (Griffith, 1978; Moe, 2008).

## **CONCLUSION**

64% of the 69 patients in our study were female patients and 36% were male patients. 95% of the samples were cholesterol stones and 5% of them were pigment stones. They have been classified as cholesterol stones, mixed cholesterol stones and brown and black pigment stones. Moreover, they have been classified as cubic, morular, oval, anhedral, fragmented, prismatic, and dendritic in terms of their form. The maximum number of gallbladder stones (437) and the largest gallstone

sample (4.4 cm) were obtained from the female patients. This study supports the fact that in the world health sector, overweight, female, fair-haired (blonde), over forty in age and fertile individuals are those potentially to be ill. Therefore, preventive measures should be taken in individuals who will be affected by personal characteristics that cannot be changed and especially by adverse environmental factors. Strategies for personal health measures and healthy environmental conditions should be established before gallstones form or become lodged in the biliary tract. The samples 24, 27, 31, and 51 were determined as pigment stones. The color of these four samples ranges between dark green and black. The sample 27 is in the dendritic type and it developed by branching outward from the central nucleus. The outer surfaces of Sample 31 and 51 are coated with a dark crust, which can be broken down quickly and are smooth. Sample 24 has an oval form with a morular texture on its surface. The presence of bacteria was observed in SEM images of Sample 51. FTIR analysis of samples showed the presence of calcium bilirubinate, cerumen, protein, bilirubin, palmitic acid and ammonium urate. In the literature, there are studies that reveal the presence of bacteria having an impact on the presence of palmitic acid and palmitate. The FTIR analysis of Sample 24 showed the presence of barium acetate and aluminum silicate. The common feature of both these chemicals is that they are used in some paints. When harmful chemicals entering the body cannot be removed, they can accumulate in organs and cause disease. Also, calcium bilirubinate together with aragonite were detected, which is related to the presence of bilirubinate and bacteria. Calcium carbonate, which is rare in the literature, was rarely observed in the samples. Among the 69 samples in this study, only one CaCO<sub>3</sub> polymorph aragonite gallstone was found. Aragonite, vaterite, and calcite are various polymorphs of carbonate and their varieties can be transformed into each other by changing the conditions supporting

the formation mechanisms. It is possible to make many interpretations of the mechanisms supporting the formation of stones that contain  $\text{CaCO}_3$  in humans. According to XRD results of the gallbladder samples, 25 of which were taken from male patients and 44 from female patients, newberyite, struvite, aragonite, cholesterol dibromide, and calcium hydrogen phosphate were found in 59, 3, 1, 1, and 9 samples respectively. Cholesterol, cholesterol derivatives (5-cholesten-3beta-ol), which are an important steroid and found in all mussels, is the main component of cholesterol dibromide gallstones. Examining the XRD analysis data of the samples 9, 12, and 43, the newberyite mineral was observed together with struvite mineral.

The formation mechanisms of gallstones can only be understood by forming control groups that will be followed up for a long time and examining the characteristics of these control groups (nutrition, stress, environment, environmental conditions, hormones, age, etc.). In future studies, the relationship of these data with each other should be evaluated concerning the determined gallstone sample (cholesterol, pigment). For example, an individual with diabetes is more likely to have gallstones. Significant data can only be obtained in the studies after collecting all the history of the individuals.

## GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Bireyler buldukları çevresel ortamdaki kirleticilerin etkisine maruz kalabiliyorlar. Bu kirleticilere maruz kalan bireyler sağlık sorunları riski taşırlar. Ayrıca, muhtelif araştırmalar obezite, yaş, doğurganlık, ırk, beslenme vb. kişisel faktörlerin de sağlık sorunları üzerindeki ilişkilerinden bahsetmişlerdir. Kişisel ve çevresel etkilerle ortaya çıkabilecek olası sağlık sorunlarından birisi, safra kesesi taşlarının oluşumudur. Morfoloji ve içeriklerine göre “kolesterol taşları, pigment taşları, kalsiyum

karbonat taşları, fosfat taşları, kalsiyum stearat taşları, protein taşları, sistin taşları ve karışık taşlar” şeklinde isimlendirilirler. Çalışmanın amacı, Antalya bölgesinde yaşayan bireylere ait safra taşı örneklerinin fiziksel, kimyasal ve mineralojik özelliklerinin belirlenmesidir. Bu özelliklerin belirlenmesi, hastaların tedavisine fayda sağlayacak olup, bölge halkının kişisel ve çevresel faktörleri dikkate almasını sağlayacaktır. Araştırma için kullanılan safra taşı örnekleri, “safra kesesi taşı” tanısı sebebiyle ameliyat edilen 25 erkek ve 44 kadın hastadan, hasta hakları prosedürüne uygun şekilde temin edilmiştir. Her bir örnek literatüre uygun laboratuvar koşullarında hazırlanarak analiz edilmiştir. Fiziksel özellikler jeoloji laboratuvarında belirlenmiş, mineralojik özelliklerin belirlenmesi için XRD (X-Işını Difraktometre Cihazı) ile SEM (Taramalı elektron mikroskopu) analizleri ve kimyasal özelliklerinin saptanabilmesi için FT-IR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi) analizi gerçekleştirilmiştir.

Sarı, beyaz, siyah, kahverengi, yeşil renklerde gözlenen safra taşları, orta sert ve yumuşak dayanım göstermiştir. Oval, kübik, öz şekilsiz, dendritik yüzeyli, prizmatik ve parçalı şekiller sunan, 0,1 ile 4,4 cm arası çaplarında bulunan örnekler kolesterol taşı, mixed kolesterol taşı ve pigment taşı (numune 24, 27, 31, 51) olarak sınıflanmıştır (Şekil 1 ve 2). En fazla sayıda safra kesesi taşı (437 adet) ve en büyük safra kesesi taşı örneği (4,4 cm) kadın hastalardan temin edilmiştir. SEM ve FTIR analizlerinde örnekler kolesterol taşı, karbonat apatit, kalsiyum karbonat, kalsiyum fosfat karbonat, kalsiyum bilirubin ve protein belirlenmiştir (Şekil 3 ve 4). Bazı kolesterol safra taşlarının (numune 16) SEM görüntüleri, üst üste plakalardan oluşan kolesterol yığınları olarak izlenmişlerdir. Pigment taşında da (numune 51) bakteri tespit edilmiştir (Şekil 4a). XRD analizlerinde 59 adet Nevberyit ( $\text{MgHPO}_4(\text{H}_2\text{O})_3$ ), 3 adet Struvit ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4(\text{H}_2\text{O})_6$ ), 1 adet Aragonit ( $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ ),

9 adet Kalsiyum hidrojen fosfat üre ( $C_4H_{16}N_8O_4 \cdot Ca(H_2PO_4)_2 / Ca(H_2PO_4)_2, 4CO(NH_2)_2$ ) ve 1 adet Kolesterol dibromid ( $C_{27}H_{44}Br_{20}$ ) gözlenmiştir (Çizelge 1). Önemli bir steroid olan ve tüm kaslarda bulunan kolesterol ve türevi Kolesterol (5-cholesten-3beta-ol), kolesterol dibromid safra taşlarının ana bileşenidir. Nevberyit minerali ile birlikte Struvit minerali bulunduğu örnekler gözlenmiştir (numune 9, 12, 43). FTIR analizlerinde struvit, apatit, vitlokite nevberyit, karbon apatit, hidroksil apatit, kalsiyum fosfat karbonat, aragonit, kalsiyum bilirubin (numune 25, 26, 27, 28), alüminyum silikat, baryum asetat, aragonit, kalsit, palmitik asit (numune 29) belirlenmiştir. Çevresel etkinin varlığını gösteren 24 nolu örneğin FTIR analizlerinde, bazı boyaların içinde kullanılan baryum asetat ve alüminyum silikat varlığı izlenmiştir. Bu zararlı kimyasalların vücuttan atılamadığında organlarda birikerek olası bu türlü hastalıklara sebebiyet verebileceği düşünülmüştür. Ayrıca aragonit ile beraber kalsiyum bilirubin tespit edilmiştir ki daha önceki çalışmalar, bilirubin varlığı ile bakteri varlığının ilişkili olduğunu ortaya koymuştur. Literatürde, bu tip örnekler nadir rastlanmaktadır. Alınan 69 adet örneğin % 64'ü kadın, %36'sı erkek hastalara aittir. Örneklerin %95'i kolesterol, %5'i pigment taşıdır.


Bu çalışma ile de dünya sağlık sektöründe, Fat (şişman), Female (kadın), Fairy (sarışın), Forty (40 yaş üstü), Fertile (doğurgan) bireylerin potansiyel hasta oldukları olgusunu desteklemiştir. Bu çalışmada literatürde nadir görülen bilirubin ile bakteri varlığının ilişkisini belirlemek önemli bir bulgudur. Ayrıca, safra taşı içinde baryum asetat ve alüminyum silikat varlığı çevresel ortamdaki kirleticiler ile olan ilişkiyi ortaya çıkarması, bu çalışmanın önemini artırmıştır.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This study contains just chemical data of Master of Science thesis from a Scientific Research Projects


(FYL-565) of Akdeniz University. The authors would like to thank Prof Dr. G.O. Elpek and staff from Akdeniz University Patology Department for unused providing gallstones samples during the laboratory studies in accordance with ethical rules.

## ORCID

Dilek Kabakci Kurgun  <https://orcid.org/0009-0005-3947-5737>

Mustafa Gurhan Yalcin  <https://orcid.org/0000-0002-8011-5371>

Gulsum Özlem Elpek  <https://orcid.org/0000-0002-1237-5454>

İosif Volfson  <https://orcid.org/0000-0002-7086-3931>

## REFERENCES

- Altinkaya, N., Koc, Z., Alkan, O., Demir, S. & Belli, S. (2011). Multidetector computed tomography diagnosis of ileal and anthropologic gallstone ileus. *Turkish Journal of Trauma and Emergency Surgery*, 17(5), 461-463. <https://doi.org/10.5505/tjtes.2011.50103>
- Altura, B. M. (1991). Basic Biochemistry and Physiology of Magnesium; A Brief Review, *Magnes Trace Element*, 10, 167-71 .
- Antalya Provincial Environmental Status Report. [webdosya.csb.gov.tr/db/ced/icerikler/antalya\\_2017\\_cevre\\_durum\\_raporu\\_20180705142911.pdf](http://webdosya.csb.gov.tr/db/ced/icerikler/antalya_2017_cevre_durum_raporu_20180705142911.pdf) (2017).
- Ashok, M., Rautray, T., Nayak, P., Vijayan, V., Jayanthi, V. & Narayana, K. S. (2003). Energy-dispersive X-ray fluorescence analysis of gallstones. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 257(2), 333-335. <https://doi.org/10.1023/A:1024735930031>
- Athanasiadou, D., Godelitsas, A., Sokaras, D., Karydas, A. G., Dotsika, E., Potamitis, C., ... & Becker, U., 2013. New insights into the chemical and isotopic composition of human-body biominerals. I: Cholesterol gallstones from England and Greece. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 27(2), 79-84. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2012.08.004>
- Baysal, A., Kececioğlu, S. & Arslan, P. (1991). Composition of Foods, Turkish Dietetic Association Publication No 1. *Yenicag, Basın-Yayın San*, Ankara, Turkey.

- Bazzano, L. A., Thompson, A. M., Tees, M. T., Nguyen, C. H. & Winham, D. M. (2011). Non-soy legume consumption lowers cholesterol levels: a meta-analysis of randomized controlled trials. *Nutrition, Metabolism and Cardiovascular Diseases*, 21(2), 94-103. <https://doi.org/10.1016/j.numecd.2009.08.012>
- Bijvoet, Olav L. M. (1977). Kidney function in calcium and phosphate metabolism. In: *Metabolic bone disease*. Academic Press, p. 49-140. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-068701-5.50008-7>
- Bistgani, M. M. & Imani, R. (2013). Bacteria isolated from patients with cholelithiasis and their antibacterial susceptibility pattern. *Iranian Red Crescent Medical Journal*, 15(8), 759 <https://doi.org/10.5812/ircmj.3883>
- Butanovs, E., Zolotarjovs, A., Kuzmin, A. & Polyakov, B. (2021). Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2021.165736>
- Cen, L., Pan, J., Zhou, B., Yu, C., Li, Y., Chen, W. & Shen, Z. (2018). Helicobacter Pylori infection of the gallbladder and the risk of chronic cholecystitis and cholelithiasis: A systematic review and meta-analysis. *Helicobacter*, 23(1), Article no: e12457. <https://doi.org/10.1111/hel.12457>
- Chuang, S. C., Hsi, E. & Lee, K. T. (2012). Mucin genes in gallstone disease. *Clinica Chimica Acta*, 413(19-20), 1466-1471. <https://doi.org/10.1016/j.cca.2012.06.015>
- Cohen, S. Z., Creeger, S. M., Carsel, R. F. & Enfield, C. G. (1984). Potential pesticide contamination of groundwater from agricultural uses. *Treatment and Disposal of Pesticide Wastes*, 259, 297. <https://doi.org/10.1021/bk-1984-0259.ch018>
- Damalas, C. A., Telidis, G. K. & Thanos, S. D. (2008). Assessing farmers' practices on disposal of pesticide waste after use. *Science of the total environment*, 390(2-3), 341-345. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.10.028>
- Dorvash, M. R., Khoshnood, M. J., Saber, H., Dehghanian, A., Mosaddeghi, P. & Firouzabadi, N. (2018). Metformin treatment prevents gallstone formation but mimics porcelain gallbladder in C57Bl/6 mice. *European Journal of Pharmacology*, 833, 165-172. <https://doi.org/10.1016/j.ejphar.2018.06.002>
- Finkelmann, R. B., Skinner H. C. W, Plumlee, G. S. & Bunnell, J. E. (2001). *Medical Geology. Geotimes*, 20-23
- Flores, C., Maguilnik, I., Hadlich, E. & Goldani, L. Z. (2003). Microbiology of choledochal bile in patients with choledocholithiasis admitted to a tertiary hospital. *J Gastroenterol Hepatol*, 18(3):333-6. <https://doi.org/10.1046/j.1440-1746.2003.02971.x>
- Gazali, Z., Thakur, S. N. & Rai, A. K. (2019). Compositional study of gallbladder stone using photoacoustic spectroscopy. *Optics & Laser Technology*, 111, 696-700. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2018.09.003>
- Glasdam, S. M., Glasdam, S. & Peters, G. H. (2016). The importance of magnesium in the human body: a systematic literature review. *In Advances in Clinical Chemistry*, 73, 169-193. <https://doi.org/10.1016/bs.acc.2015.10.002>
- Golovanova, O. A., Pakhik, N. A., Berezina, N. Y., & Yudina, L. N. (2006). Comparative characteristics of the mineral and microelement composition of gallstones extracted from patients in the Novosibirsk and Omsk regions. *Chemistry for Sustainable Development*, 14, 125- 131.
- Göbel, T., Kubitz, R., Blondin, D., & Häussinger, D. (2011). Intrahepatic type II gall bladder perforation by a gall stone in a CAPD patient. *European journal of medical research*, 16(5), 213-216. <https://doi.org/10.1186/2047-783X-16-5-213>
- Griffith, D. P. (1978). Struvite stones. *Kidney International*, Vol. 13, 372 - 382. <https://doi.org/10.1038/ki.1978.55>
- Grigor'eva, I. N. (2020). Gallstone disease, obesity and the Firmicutes/Bacteroidetes ratio as a possible biomarker of gut dysbiosis. *Journal of Personalized Medicine*, 11(1), 13. <https://doi.org/10.3390/jpm11010013>
- Grubbs, R. D. & Maguire, M. E. (1987). Magnesium as a regulatory cation: *Criteria and Evaluation. Magnesium*, 6, 113-27.
- Güdücüoğlu, H., Bozkurt, H., Bayram, Y., Yaman, G., Berktaş, M. (2004). Microorganisms isolated from bile samples of the patients who

- had cholecystectomy and their antibiotics susceptibilities. *Genel Tıp Dergisi (Journal of General Medicine)*, 14(1), 13-7.
- Hanafi, N. I., Mohamed, A. S., Kadir, S. A., Hamimah, S. & Othman, M. H. D. (2018). Overview of bile acids signaling and perspective on the signal of ursodeoxycholic acid, the most hydrophilic bile acid, in the heart. *Biomolecules*, 8(4), 159. <https://doi.org/10.3390/biom8040159>
- Hu, H., Shao, W., Liu, Q., Liu, N., Wang, Q., Xu, J., ... & Gu, A. (2022). Gut microbiota promotes cholesterol gallstone formation by modulating bile acid composition and biliary cholesterol secretion. *Nature Communications*, 13(1), 252. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-27758-8>
- Hundal, R., & Shaffer, E. A. (2014). Gallbladder cancer: epidemiology and outcome. *Clinical Epidemiology*, 99-109. <https://doi.org/10.2147/CLEP.S37357>
- Huner, U., Gulec, H. A. & Damar Huner, I. (2017). Effect of gas type and application distance on atmospheric pressure plasma jet-treated flax composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 36(17), 1197-1210. <https://doi.org/10.1177/0731684417703490>
- Iordanidis, A., Garcia-Guinea, J., Giousef, C., Angelopoulos, A., Doulgerakis, M. & Papadopoulou, L. (2013). Characterization of gallbladder stones from cholelithiasis patients of Northern Greece, using complementary techniques. *Spectroscopy Letters*, 46(4), 301-306. <https://doi.org/10.1080/00387010.2012.728552>
- Ismail, A.A. & Ismail, N.A. (2016). Magnesium: A mineral essential for health yet generally underestimated or even ignored. *J. Nutr. Food Sci*, 6(2). <https://doi.org/10.4172/2155-9600.1000523>
- Kabakci D., Yalcin M. G. & Elpek G. O. (2016). The Determination of the Mineralogical and Chemical Composition of Gallstones (Antalya) and Assessment in Terms of Medical Geology. *69th Geological Congress of Turkey*, 11-15 April 2016, 46-47. ISBN: 978-605-01-0869-9
- Kleiner, O., Ramesh, J., Huleihel, M., Cohen, B., Kantarovich, K., Levi, C. & Mordechai, S. (2002). A comparative study of gallstones from children and adults using FTIR spectroscopy and fluorescence microscopy. *BMC Gastroenterology*, 2(1), 3. <https://doi.org/10.1186/1471-230x-2-3>
- Kose, S. H., Grice, K., Orsi, W. D., Ballal, M. & Coolen, M. J. L. (2018). Metagenomics of pigmented and cholesterol gallstones: the putative role of bacteria. *Scientific Reports*, 8, Article 11218. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-29571-8>
- Kurtul, Y. H., Sahin, G., Ekin, E. E., Erok, B. & Adas G. T. (2017). Diagnostic Contribution of Magnetic Resonance Cholangiopancreatography in Biliary Obstruction: Additional Findings and Misdiagnosis. *JAREM*, 7, 135-9. <https://doi.org/10.5152/jarem.2017.1371>
- Lammert, F., Gurusamy, K., Ko, C. W., Miquel, J. F., Mendez-Sanchez, N., Portincasa, P. & Wang, D. Q. H. (2016). Gallstones. *Nature reviews Disease primers*, 2(1), 1-17. <https://doi.org/10.1038/nrdp.2016.24>
- Liu, G., Xing, D., Wang, H. & Wu, J. (2002). Vibrational spectroscopic study of human pigment gallstones and their insoluble materials. *Journal of Molecular Structure*, 616(1-3), 187-191. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(02\)00330-7](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(02)00330-7)
- Mandarano, G. & Sim, J. (2008). The diagnostic MRCP examination: overcoming technical challenges to ensure clinical success. *Biomedical Imaging and Intervention Journal*, 4, Article e28. <https://doi.org/10.2349/bij.4.4.e28>
- McBride, M.B. (1995). Toxic metal accumulation from agricultural use of sludge: are USEPA regulations protective?. *Journal of Environmental Quality*, 24(1), 5-18. <https://doi.org/10.2134/jeq1995.00472425002400010002x>
- Mir, M. A., Malik, U. Y., Wani, H. & Bali, B. S. (2013). Prevalence, pattern, sensitivity and resistance to antibiotics of different bacteria isolated from port site infection in low risk patients after elective laparoscopic cholecystectomy for symptomatic cholelithiasis at tertiary care hospital of Kashmir. *International Wound Journal*, 10(1), 110-113. <https://doi.org/10.1111/j.1742-481X.2012.00963.x>
- Moctezuma-Velázquez, C., Gómez-Sámamo, M. Á., Cajas-Sánchez, M. B., Reyes-Molina, D. L., Galindo-Guzmán, M., Meza-Arana, C. E., Cuevas-Ramos, D., Gómez-Pérez, F. J. & Gulias-Herrero, A., (2017). High dietary magnesium intake is significantly and independently associated with higher insulin sensitivity in a Mexican-mestizo

- population: a brief cross-sectional report. *Revista de Investigación Clínica*, 69(1), 40-46. <https://doi.org/10.24875/ric.17002086>
- Moe, S.M. (2008). Disorders involving calcium, phosphorus, and magnesium. *Primary Care: Clinics in Office Practice*, 35(2), 215-237. <https://doi.org/10.1016/j.pop.2008.01.007>
- Molinero, N., Ruiz, L., Milani, C., Gutiérrez-Díaz, I., Sánchez, B., Mangifesta, M., Segura, J., Cambero, I., Campelo, A.B., García-Bernardo, C.M., Cabrera, A., Rodríguez, J.I., González, S.I., Rodríguez, J.M., Ventura, M., Delgado, S. & Margolles, A. (2019). The human gallbladder microbiome is related to the physiological state and the biliary metabolic profile. *Microbiome*, 7(1), 100. <https://doi.org/10.1186/s40168-019-0712-8>
- Nan, X., Prabha, R. D., Rashid, M. & Patel, B. (2023). Journey of a stone-thirty years on. *Journal of Surgical Case Reports*, 2, rjad069. <https://doi.org/10.1093/jscr/rjad069>
- Omer, L. S. (2011). Quantitative analysis in (33) traces metals in human gallstones by ICP-AES. *International Journal of Chemistry*, 3(2), 105. <https://doi.org/10.5539/ijc.v3n2p105>
- Ortega, R. M., Fernández-Azuela, M., Encinas-Sotillos, A., Andres, P. & Lopez-Sobaler, A. M. (1997). Differences in diet and food habits between patients with gallstones and controls. *Journal of the American College of Nutrition*, 16(1), 88-95. <https://doi.org/10.1080/07315724.1997.10718655>
- Önür, N. D. & Beyler, A. R. (2001). Safra Asitleri Metabolizması. *Ankara Universitesi Tıp Fakültesi Mecmuası*, 54(1). (in Turkish).
- Palchik, N. A. & Moroz, T. N., (2005). Polymorph modifications of calcium carbonate in gallstones. *Journal of Crystal Growth*, 283(3-4), 450-456. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.05.035>
- Parviainen, A., Marchesi, C., Suarez-Grau, J. M., Garrido, C. J., Perez-Lopez, R., Nieto, J. M. & Cobo-Cardenas, G. (2018). Unraveling the impact of chronic exposure to metal pollution through human gallstones. *Science of the Total Environment*, 624, 1031-1040. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.224>
- Parviainen, A., Suarez-Grau, J. M., Perez-Lopez, R., Nieto, J. M., Garrido, C. J. & Cobo-Cardenas, G. (2016). Combined microstructural and mineralogical phase characterization of gallstones in a patient-based study in SW Spain-Implications for environmental contamination in their formation. *Science of the Total Environment*, 573, 433-443. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.110>
- Petakovic, G., Korica, M, Gavrilovic, S., 2002. Bacteriologic examination of gallbladder contents, *Med Pregl*, 55(5-6):225-8. <https://doi.org/10.2298/mpns0206225p>
- Pichugina, A. A., Tsyro, L.V. & Unger, F. G., (2018). IR Spectroscopy and X-Ray Phase Analysis of the Chemical Composition of Gallstones. *Journal of Applied Spectroscopy*, 84(6), 1024-1029. <https://doi.org/10.1007/s10812-018-0581-0>
- Portincasa P., Moschetta A., Petruzzelli M., Palasciano G., Di Ciaula A. & Pezzolla A., (2006). Gallstone disease: symptoms and diagnosis of gallbladder stones. *Best Practice & Research Clinical Gastroenterology*, 20, 1017-29. <https://doi.org/10.1016/j.bpg.2006.05.005>
- Qiao, T., Ma, R. H., Luo, X. B., Yang, L. Q., Luo, Z. L. & Zheng, P. M. (2013). The systematic classification of gallbladder stones. *PLOS One*, 8(10), Article e74887. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0074887>
- Ramya, J. R., Arul, K. T., Epple, M., Giebel, U., Guendel-Graber, J., Jayanthi, V., Sharma, M., Rela, M. N. & Kalkura, S. N. (2017). Chemical and structural analysis of gallstones from the Indian subcontinent. *Materials Science and Engineering, C*, 78, 878-885. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.04.004>
- Rautray, T. R., Vijayan, V. & Panigrahi, S. (2007). Analysis of Indian pigment gallstones. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 255(2), 409-415 <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2006.12.147>
- Robins, S. J., Fasulo, J. M. & Patton, G. M., (1982). Lipids of pigment gallstones. *Biochimica et Biophysica Acta*, 712, 21-25. [https://doi.org/10.1016/0005-2760\(82\)90079-0](https://doi.org/10.1016/0005-2760(82)90079-0)
- Selinus, O., Alloway, B., Centeno, J. A., Finkelman, R. B, Fuge, R., Lindh, U. & Smedley, P. (2005). *Essential Medical Geology*. 115-594. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-4375-5>

- Sharma, R., Soy, S., Kumar, C., Sachan, S. G. & Sharma, S.R. (2015). Analysis of gallstone composition and structure in Jharkhand region. *Indian Journal of Gastroenterology*, 34(1), 29-37. <https://doi.org/10.1007/s12664-014-0523-6>
- Skar, V., Skar, A. G. & Bratlie, J. (1989). Beta-glucuronidase Activity in the Bile of Gallstone Patients Both with and without Duodenal Diverticula. *Scandinavian Journal of Gastroenterology*, 24, 205. <https://doi.org/10.3109/00365528909093038>
- Sleisenger & Fordtran. (1998). *Gastrointestinal and Liver Disease*, 6th ed., p. 631-644.
- Soodan, R. K., Pakade, Y. B., Nagpal, A. & Katnoria, J. K. (2014). Analytical techniques for estimation of heavy metals in soil ecosystem. A tabulated review. *Talanta*, 125, 405-410. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.02.033>
- Soto, J. A., Barish, M. A., Yucel, E. K., Siegenberg, D., Ferrucci, J. T. & Chuttani, R. (1996). Magnetic resonance cholangiography: comparison with endoscopic retrograde cholangio pancreatography. *Gastroenterology* 110(2), 589-97. <https://doi.org/10.1053/gast.1996.v110.pm8566608>
- Srinivasan, K. (2016). Biological activities of red pepper (*Capsicum annuum*) and its pungent principle capsaicin: a review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 56(9), 1488-1500 <https://doi.org/10.1080/10408398.2013.772090>
- Stinton, L. M. & Shaffer, E. A. (2012). Epidemiology of gallbladder disease: cholelithiasis and cancer. *Gut and liver*, 6(2), 172. <https://doi.org/10.5009/gnl.2012.6.2.172>
- Suhara, M., Matsuda, K. & Sera, K., (1998). Elemental concentrations of four types of human gallstones by PIXE analysis. *International Journal of PIXE*, 8(01), 73-88. <https://doi.org/10.1142/S0129083598000091>
- Suzuki, N., (1966). On bilirubin-metal complex compounds in relation to black pigments of gallstones. *The Tohoku Journal of Experimental Medicine*, 90, 195-205. <https://doi.org/10.1620/tjem.90.195>
- Suzuki, N., Nakamura, Y., Kobayashi, N. & Sato, T. (1975). On metal elements in pure pigment gallstones. *The Tohoku Journal of Experimental Medicine*, 116(3), 233-240. <https://doi.org/10.1620/tjem.116.233>
- Tazuma, S. (2017). Bile Acids and Gallstones: Epidemiology, Pathogenesis, Diagnosis, and Management. In *Bile Acids in Gastroenterology* (pp. 93-107). Springer, Tokyo. [https://doi.org/10.1007/978-4-431-56062-3\\_6](https://doi.org/10.1007/978-4-431-56062-3_6)
- Trotman, B.W., Ostrow, J.D., Soloway, R.D., Cheong, E.B. & Longyear, R.B. (1974). Pigment vs cholesterol cholelithiasis: comparison of stone and bile composition. *The American Journal of Digestive Diseases*, 19, 585-90. <https://doi.org/10.1007/BF01073011>
- Unisa, S., Jagannath, P., Dhir, V., Khandelwal, C., Sarangi, L. & Roy, T.K. (2011). Population-based study to estimate prevalence and determine risk factors of gallbladder diseases in the rural Gangetic basin of North India. *HPB*, 13(2), 117-125. <https://doi.org/10.1111/j.1477-2574.2010.00255.x>
- Usai, D., Maritan, L., Dal Sasso, G., Artioli, G., Salvatori, S., Jakob, T. & Salviato, T. (2017). Late Pleistocene/Early Holocene Evidence of Prostatic Stones at Al Khiday Cemetery, Central Sudan. *PLOS One*, 12(1), e0169524. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0169524>
- van Dam, R. M., Hu, F. B. & Willett, W. C. (2020). Coffee, caffeine, and health. *New England Journal of Medicine*, 383(4), 369-378.
- Varol, S., Davraz, A. & Varol, E. (2008). Yeraltı suyu kimyası ve safra etkisinin Tıbbi Jeoloji açısından değerlendirilmesi. *TAF Preventive Medicine Bulletin*, 714, 351-356. (in Turkish)
- Vitetta, L., Sali, A., Moritz, V., Shaw, A., Carson, P., Little, P. & Elzarka, A. (1989). Bacteria and gallstone nucleation. *Australian and New Zealand Journal of Surgery*, 59(7), 571-577. <https://doi.org/10.1111/j.1445-2197.1989.tb01633.x>
- Wang, D.Q., Cohen, D.E. & Carey, M.C. (2009). Biliary lipids and cholesterol gallstone disease. *Journal of Lipid Research*, 50 (Supplement), S406-S411. <https://doi.org/10.1194/jlr.R800075-JLR200>
- Wang, J., Ma, X. Y., Feng, Y. F., Ma, Z. S., Ma, T. C., Zhang, Y., Li, X., Wang, L. & Lei, W. (2017). Magnesium ions promote the biological behaviour of rat calvarial osteoblasts by activating the PI3K/Akt signalling pathway. *Biological Trace*

- Element Research*, 179(2), 284-293. <https://doi.org/10.1007/s12011-017-0948-8>
- Weerakoon, H., Navaratne, A., Ranasinghe, S., Sivakanesan, R., Galketiya, K.B. & Rosairo, S. (2015). Chemical characterization of gallstones: an approach to explore the aetiopathogenesis of gallstone disease in Sri Lanka. *PLOS One*, 10(4), Article e0121537. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0121537>
- Yalcin, M. G. (2013). Examining the gallstones in Nigde Province. *2nd Medical Geology Workshop*, 283-284. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.3911.9121>
- Yalcin, M. G., Yuksel, S., Akcadag, T., Copuroglu, I. & Aslan, E. (2011). The Observation of Gall Bladder Stone with Petrography and FTIR Method, *64th Geological Congress of Turkey*, 53-55.
- Ye, F., Shen, H., Li, Z., Meng, F., Li, L., Yang, J., Chen, Y., Bo, X., Zhang, X. & Ni, M. (2016). Influence of the biliary system on biliary bacteria revealed by bacterial communities of the human biliary and upper digestive tracts. *PloS one*, 11(3), Article e0150519. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0150519>
- Yu, J. K., Pan, H., Huang, S. M., Huang, N. L., Yao, C. C., Hsiao, K. M. & Wu, C. W. (2013). Calcium content of different compositions of gallstones and pathogenesis of calcium carbonate gallstones. *Asian Journal of Surgery*, 36(1), 26-35. <https://doi.org/10.1016/j.asjsur.2012.06.001>
- Yuan, S., Gill, D., Giovannucci, E. L., & Larsson, S. C. (2022). Obesity, type 2 diabetes, lifestyle factors, and risk of gallstone disease: a Mendelian randomization investigation. *Clinical Gastroenterology and Hepatology*, 20(3), Article e529-e537. <https://doi.org/10.1016/j.cgh.2020.12.034>
- Zhou, J. S., Chen, H. J., Ji, H., Shi, X. C., Li, X. X., Chen, L. Q., Du, Z. Y. & Yu, H. B. (2018). Effect of dietary bile acids on growth, body composition, lipid metabolism and microbiota in grass carp (*Ctenopharyngodonidella*). *Aquaculture nutrition*, 24(2), 802-813. <https://doi.org/10.1111/anu.12609>
- Zuo, M., Rashid, A., Wang, Y., Jain, A., Li, D., Behari, A., Kapoor, V.K., Koay, E.J., Chang, P., Vauthey, J.N., Li, Y., Espinoza, J.A., Roa, J.C., Javle, M. (2016). RNA sequencing-based analysis of gallbladder cancer reveals the importance of the liver X receptor and lipid metabolism in gallbladder cancer. *Oncotarget*, 7(23), 35302. <https://doi.org/10.18632/oncotarget.9181>





## TÜRKİYE JEOLOJİ BÜLTENİ

### AMAÇ ve KAPSAM

Türkiye Jeoloji Bülteni (*Türkiye Jeol. Bül.*) 1947 yılından beri yayınlanan, Türkiye'nin en eski ve en çok tanınan dergilerinden biridir. Jeoloji Mühendisleri Odası (JMO) tarafından yılda üç sayı olarak yayınlanmaktadır. Dergi mühendislik jeolojisi dışındaki yerbilimleri konularında yayın kabul etmektedir. Bilhassa jeoloji, tektonik, yapısal jeoloji, jeokronoloji, jeokimya, sedimantoloji, biyostratigrafi, paleontoloji, mineraloji, magmatik ve metamorfik petroloji, maden yatakları, jeofizik, jeomorfoloji yanı sıra Çevre ve Kent Jeolojisi ile Ekonomik Jeoloji öncelikli konulardır. Bu konularda güncel bilim düzeyinde hem Türkçe hem de İngilizce dillerinde yayın kabul edilmektedir. Yayınlarda öncelik Türkiye ve çevresi, Doğu Akdeniz, Orta Doğu, Balkanlar, Karadeniz ve Hazar Denizi çevresi olmakla birlikte Dünya'nın diğer tüm kritik bölgelerinde yapılan düzeyli yayınlara da açıktır. Bu kapsamda yapılan araştırmaların bilimsel düzeyi yüksek sonuçlarını içeren makaleler hiçbir ücret almadan yayınlanmaktadır. Açık erişimli bir dergidir. Derginin hedef okuyucu kitlesi bu konu ve kapsamla ilgili tüm yerbilimcilerdir. Dergide daha çok orijinal araştırma makaleleri ve daha az sayıda derleme ve diğer bilimsel nitelikli yayınlara yer verilmektedir. Türkiye Jeoloji Kongresi ve diğer Ulusal ve uluslararası toplantıların seçilen oturumları, hakemli yayın işlemlerinden sonra özel sayı(lar)da yayınlanabilmektedir.

### YAZILARIN HAZIRLANMASI

TÜRKİYE JEOLOJİ BÜLTENİ'nin yayın dili Türkçe ve İngilizcedir. Türkçe makalelerde "Extended Summary", İngilizce makalelerde ise "Genişletilmiş Özet" verilmelidir. Yazarların ana dillerinin Türkçe olmaması durumunda, yazıların başlığı ve özeti ile çizelge ve şekillerin başlıkları Editörlükçe Türkçeye çevrilir. Ana dili İngilizce olmayan yazarlara, yazılarını Editörlüğe göndermeden önce, gramer ve üslup açısından, ana dili İngilizce olan bir kişiden katkı almaları özellikle önerilir. Hazırlanan makaleler orijinal ve daha önce basılmamış araştırma, yorum ya da her ikisine ait sentezi içermeli, veya teknik not niteliğinde olmalıdır. Yazının gönderilmesi, daha önce basılmamış veya başka bir yerde incelemede olmadığını gösterir.

### MAKALE SUNUM SÜRECİ ve ETİK BİLDİRİMİ

Tüm makaleler internet üzerinden <http://dergipark.gov.tr/tjb> adresindeki "Makale Gönder" menüsü aracılığıyla Türkiye Jeoloji Bülteni'ne elektronik ortamda gönderilmelidir. Bunun için önce DergiPark sistemine üye olmalısınız. Türkiye Jeoloji Bülteni yazarlardan sayfa ücreti talep etmemektedir. Dergiye sunulan makaleler, daha önce yayınlanmadığı ve başka yerde yayınlanmak üzere gönderilmediği varsayılarak değerlendirme için kabul edilir. Yazarlar, makalenin ana içeriğinin daha önce yayınlanmadığını ve başka bir dergide yayınlanmak üzere gönderilmediğini onaylamalıdır. <http://dergipark.gov.tr/tjb> veya [www.jmo.org.tr](http://www.jmo.org.tr) adresinde bulunan telif hakkı devir formu, tüm yazarlar adına ilgili yazar tarafından imzalanmalı ve makale dosyalarıyla birlikte gönderilmelidir. Bir makale sunulduktan sonra, başka yazar eklenmesi veya çıkarılması veya yazarların değiştirilmesi mümkün değildir. Makaleler, yazım kurallarına uymuyorsa ya da dergi kapsamı dışındaysa, dergi editörü tarafından hakem değerlendirmesi yapılmaksızın reddedilebilir. Bir makale yayın için kabul edildikten sonra, diğer bir deyişle, hakem tarafından önerilen düzeltmeler tamamlandıktan ve editör tarafından kabul edildikten sonra, yazara makalede değişiklik yapma izni verilmez. Makale yayınlanmadan önce, yazarlara düzeltmeler için prova baskı gönderilir. Başkasının fikir veya sözcüklerinin orijinal biçiminde kullanılması veya uygun bir atıf yapılmaksızın değiştirilmesi, intihal olarak kabul edilir ve tolere edilemez.

## YAZIM KURALLARI

### Yazılar aşağıda verilen düzen çerçevesinde hazırlanmalıdır:

- (a) Başlık (Türkçe ve İngilizce)
- (b) Yazar Adları (koyu ve baş harfleri büyük harfle) ve adresleri (italik ve küçük harfle) ile başvurulacak yazarın e-posta adresi
- (c) Öz (Türkçe ve İngilizce)
- (d) Anahtar Kelimeler (Türkçe ve İngilizce)
- (e) Giriş (amaç, kapsam ve yöntem)
- (f) Ana metin (kullanılan yöntemler, çalışılan malzemeler, tanımlamalar, analizler vd)
- (g) Tartışma ve Sonuçlar veya Tartışma Önerileri
- (h) Extended Summary / Genişletilmiş Özet
- (i) Katkı Belirtme
- (j) Kaynaklar
- (k) Çizelgeler
- (l) Şekiller Dizini
- (m) Şekiller
- (n) Levhalar (var ise)

Metinde kullanılan değişik türde başlıklar farklı şekillerde ve tüm başlıklar sayfanın sol kenarında verilmelidir. Ana başlıklar büyük harflerle ve koyu yazılmalıdır. İkinci derece başlıklar alt başlık olarak değerlendirilmeli ve birinci ve ikinci derece alt başlıklar küçük harfle (birinci derece alt başlıklarda her kelimenin ilk harfi büyük) ve koyu, üçüncü derece alt başlıklar ise italik olmalıdır. Başlıkların önüne numara veya harf konulmamalıdır. Yazılar (öz, metin, katkı belirtme, kaynaklar, ekler ve şekiller dizini) A4 (29.7 cmX21 cm) boyutundaki sayfaların bir yüzüne, kenarlardan en az 2,5 cm boşluk bırakılarak, 1,5 cm aralıkla ve 12 puntoyla (Times New Roman) yazılmalı, ayrıca tüm sayfalara numara verilmelidir.

### **Başlıklar şu şekilde olmalıdır:**

**ÖZ**

**ABSTRACT**

**GİRİŞ**

**ANA BAŞLIK**

**Birinci Derece Alt Başlık**

**İkinci derece alt başlık**

**Üçüncü derece alt başlık**

**SONUÇLAR VE TARTIŞMA**

**EXTENDED SUMMARY**

**KATKI BELİRTME**

**ORCID**

**KAYNAKLAR / REFERENCES**

### **Kapak Sayfası**

Yazıdan ayrı olarak sunulacak kapak sayfasında aşağıdaki bilgiler yer almalıdır:

- a. Yazının başlığı
- b. Yazar(lar)ın ad(lar)ı (ad ve soyadı kısaltılmadan)
- c. Tüm yazarların açık posta ve e-mail adresleri (Başvurulacak Yazar belirtilerek). Başvurulacak yazarın telefon numarası da ayrıca belirtilmelidir.

## **Başlık ve Yazarlar**

Yazının başlığı, çalışmanın içeriğini anlaşılır şekilde yansıtmalıdır. Eğer yazı Türkçe hazırlanmışsa, Türkçe başlığı (koyu ve kelimelerin ilk harfleri büyük harf olacak şekilde) İngilizce başlık (italik ve kelimelerin ilk harfleri büyük olacak şekilde) izlemelidir. İngilizce hazırlanmış yazılarda ise, İngilizce başlık Türkçe başlıktan önce ve yukarıda belirtilen yazım kurallarına göre verilmelidir. Makaledeki yazarlar orcid.org web adresinden edinecekleri ORCID kimliklerini makale ile birlikte sunmalıdır.

### **Yazarlara ilişkin bilgi ise aşağıdaki örneklere uygun olarak verilmelidir.**

Ahmet Ahmetoğlu

Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği  
Bölümü, Tandoğan 06100 Ankara  
e-posta: a\_ahmetoğlu@ankara.edu.tr  
ORCID Numarası: 0000-0001-1458-0820

A. Hüsnü Hüsnüoğlu

MTA Genel Müdürlüğü, Jeolojik Etütler Dairesi, 06520 Ankara  
e-posta: husnu56@mta.gov.tr  
ORCID Numarası: 0000-0001-1458-0830

## **ÖZ**

Çalışma hakkında bilgi verici bir içerikle (çalışmanın amacı, elde edilen başlıca sonuçlar) ve 300 kelimeyi aşmayacak şekilde hazırlanmalıdır. Özde kaynaklara atıfta bulunulmamalıdır. Özler hem Türkçe hem de İngilizce olarak verilmelidir. Türkçe hazırlanmış yazılarda Özden sonra “Abstract” (İtalik) yer almalı, İngilizce yazılarda ise italik yazılmış Türkçe Öz Abstract’ı izlemelidir.

## **Anahtar Kelimeler**

Öz ve Abstract’ın altında en az 2-7 kelimeyi aşmayacak şekilde ve yazının konusunu yansıtan anahtar kelimeler Türkçe ve İngilizce olarak verilmelidir. Anahtar kelimeler, alfabetik sırayla küçük harfle (ilk anahtar kelimenin ilk harfi büyük) yazılmalı ve aralarına virgül konmalıdır. Teknik Not ve Tartışma türü yazılarda anahtar kelimelerin verilmesine gerek yoktur.

## **EXTENDED SUMMARY/GENİŞLETİLMİŞ ÖZET**

Genişletilmiş özet 2500 kelimeyi geçmemelidir. Ancak makalenin öz/abstract kısmından daha geniş hacimli olmalıdır. Genişletilmiş özet kısmında yeni bir şekil ve çizelge verilmemelidir. Ancak makalede kullanılan şekil ve çizelgelere bu kısımda atıf yapılabilir. Aynı şekilde, makale içinde atıf yapılan kaynaklara da gerektiğinde bu kısımda atıf yapılmalıdır.

## **KATKI BELİRTME**

Katkı belirtme, kısa olmalı ve teşekkür edilecek olanlar çalışmaya en önemli katkıyı sağlayan kişilerin ve/veya kuruluşların adlarıyla sınırlandırılmalıdır. Teşekkür edilecek kişilerin açık adları unvanları belirtilmeksizin verilmeli, ayrıca bu kişilerin görevli oldukları kurum ve kuruluşların adları da eklenmelidir.

## **DEĞİNİLECEK BELGELER**

### **Metin İçinde Atıfların Yazılması**

#### **A. Yayında tek yazar varsa**

Parantez içinde yazılması gerekiyorsa:

(Yazar1, Tarih) **Ör:** (Sönmez, 1996)

Metin içinde yazılması gerekiyorsa:

Yazar1 (Tarih) **Ör:** Sönmez (1996)

**B. Yayımda 2 yazar varsa**

Parantez içinde yazılması gerekiyorsa:

(Yazar1 ve Yazar2, Tarih) Ör: (Merriman ve Frey, 1999)

Metin içinde yazılması gerekiyorsa:

Yazar1 ve Yazar2 (Tarih) Ör: Merriman ve Frey (1999)

**C. Yayımda 2'den fazla yazar varsa**

Parantez içinde yazılması gerekiyorsa:

(Yazar1 vd., 1987) Ör: (Pettijohn vd., 1987)

Metin içinde yazılması gerekiyorsa:

Yazar1 vd. (1987) Ör: Pettijohn vd. (1987)

**D. Arka arkaya birden fazla atıfta bulunulacaksa**

Parantez içinde yazılması gerekiyorsa:

(Merriman ve Frey, 1999; Pettijohn vd., 1987; Sönmez, 1996)

Metin içinde yazılması gerekiyorsa:

Merriman ve Frey (1999), Pettijohn vd. (1987), Sönmez (1996)

**E. Aynı yazarların aynı yıl içinde birden fazla yayınına atıfta bulunulduysa**

Bu durumda Kaynaklar **bölümünde** makalelerin tarihlerinden sonra a, b, c gibi harfler verilir, metin içindeki atıflarda da tarihlerden sonraki harfler kullanılır.

Kaynakçada:

Ahmetoğlu, A. ve Hüsnuoğlu, H. (2022a). Makale Adı 1. *Sürelî yayının/derginin adı (kısaltılmamış)*, Cilt No(Sayı No), sayfa numaraları. Varsa DOI bilgisi

Ahmetoğlu, A. ve Hüsnuoğlu, H. (2022b). Makale Adı 2. *Sürelî yayının/derginin adı (kısaltılmamış)*, Cilt No(Sayı No), sayfa numaraları. Varsa DOI bilgisi

Metin içindeki atıflarda:

Parantez içinde yazılması gerekiyorsa: (Ahmetoğlu ve Hüsnuoğlu, 2022a)

Metin içinde yazılması gerekiyorsa: Ahmetoğlu ve Hüsnuoğlu (2022a)

**Kaynaklar Bölümü**

**Aşağıdaki örnekler ile kesinlikle uyumlu olmalıdır**

- TJB'de Türkçe yayınlanacak makalelerde: Kaynak çok isimli bir çalışma ise: Son isimden önce "ve" gelmelidir eğer kaynak İngilizce ise "&" kullanılmalıdır.
- Editörün belirtilmesi gereken çalışmalarda: Tek isim ise (Ed.) çoklu editör ise: Son isimden sonra (Ed. ler) eğer kaynak İngilizce ise (Eds.) yazılmalıdır.

**A. Sürelî yayınlar:**

**A.1. Sürelî yayınların gösterilmesi:**

Yazar ad(lar)ı, (Tarih). Makalenin başlığı. *Sürelî yayının/derginin adı (kısaltılmamış)*, Cilt No (Sayı No), sayfa numaraları. Varsa DOI bilgisi

Hoek, E. & David, M. (1990). Estimating Mohr – Coulomb friction and cohesion values from Hoek – Brown failure criterion. *International Journal of Rock Mechanics*, 27 (3), 220-229. [https://doi.org/10.1016/0148-9062\(90\)94333-O](https://doi.org/10.1016/0148-9062(90)94333-O)

## A.2. Özel durumlar:

### *A.2.1. Eğer makale serbest erişimli bir internet sayfasından alındıysa:*

Ketin, İ. (1949). Son on yılda Türkiye’de vukua gelen büyük depremlerin tektonik ve mekanik neticeleri hakkında. *Türkiye Jeoloji Bülteni*, 2(1), 1-13. <https://dergipark.org.tr/tr/pub/tjb/issue/50279/650044>

### *A.2.2. Eğer makalenin makale numarası varsa:*

Açlan, M., Oyan, V. & Köse, O. (2020). Petrogenesis and the evolution of Pliocene Timar basalts in the east of Lake Van, Eastern Anatolia, Turkey: A consequence of the partial melting of a metasomatized spinel-rich lithospheric mantle source. *Journal of African Earth Sciences*, 168, Article 103844. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2020.103844>.

## **B. Bildiriler:**

Yazar ad(lar)ı, (Tarih). Bildirinin başlığı. Editör(ler), *Sempozyum veya Kongrenin Adı*, (bildirinin sayfa aralığı). Yayınevi. Varsa DOI bilgisi veya internet erişim bilgisi

Şanlıyüksel Yücel, D., İleri, B. (2019). Characterization of weak, stratified and clay bearing rock masses. H. Sözbilir, Ç. Özkaymak, B. Uzel, Ö. Sümer, M. Softa, Ç. Tepe, S. Eski (Ed.ler), 72. *Türkiye Jeoloji Kurultayı Bildiri Özleri ve Tam Metin Bildiriler Kitabı*, (s.63-64). Jeoloji Mühendisleri Odası Yayınları. [https://www.jmo.org.tr/resimler/ekler/174e0f6fa731893\\_ek.pdf](https://www.jmo.org.tr/resimler/ekler/174e0f6fa731893_ek.pdf)

## **C. Kitaplar:**

### C.1. Kitapların gösterilmesi:

Yazar ad(lar)ı, (Tarih). *Kitabın Adı* (ilk harfleri Büyük). Yayınevi. Varsa DOI bilgisi veya internet erişim bilgisi  
Pettijohn, F. J., Potter, P. E. & Siever, R. (1987). *Sand and Sandstones* (2nd ed.). Springer-Verlag New York. <https://www.doi.org/10.1007/978-1-4612-1066-5>

Ketin, İ. (2016). *Genel Jeoloji, Yerbilimlerine Giriş* (9. Baskı). İTÜ Vakfı Yayınları.

### C.2. Çeviri Kitapların Gösterilmesi:

Yazar ad(lar)ı, (Tarih). *Kitabın Çeviri Adı* (Çevirenlerin adı). Yayınevi. (Orijinal yayın tarihi). Varsa DOI bilgisi veya internet erişim bilgisi

Komatina, M. M. (2011). *Tıbbi Jeoloji: Jeolojik Ortamların İnsan Sağlığı Üzerindeki Etkileri* (Çev: Y. Örgün ve D. Bayrak). TMMOB Jeoloji Mühendisleri Odası (Orijinal yayın tarihi: 2001).

## **D. Kitapta Bölüm ise:**

Yazar ad(lar)ı, (Tarih). Bölüm Adı. Editör(ler) *Kitap adı* (Bölümün sayfa aralığı). Yayınevi.

Merriman, R. J. & Frey, M. (1999). Patterns of very low-grade metamorphism in metapelitic rocks. In M. Frey & D. Robinson (Eds.), *Low Grade Metamorphism*, (pp. 61-107). Blackwell Sciences Ltd.

## **E. Raporlar ve Tezler:**

### E.1. Raporlar:

Yazar ad(lar)ı, Tarih. *Raporun başlığı* (Varsa rapor no). Kurum adı (Yayımlanma durumu).

Kellogg, H. E. (1960). *Stratigraphic report, Derik-Mardin area Petroleum District V, Southeast Turkey* (Rapor no: 1367). TPAO (yayımlanmamış).

### E.2. Tezler:

Yazar adı, (Tarih). *Tezin başlığı* [Yayımlanma durumu ve derecesi]. Kuruluşun veya Üniversitenin Adı.

Sönmez, H. (1996). *TKİ ELİ Soma Linyitleri açık işletmelerinde eklemli kaya kütleli içindeki şevlerin duraylılığının değerlendirilmesi* [Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi]. Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

#### **F. Kişisel Görüşme:**

Sözbilir, H., 2005. Personal communication. Geological Engineering Department of Dokuz Eylül University, İzmir, Turkey.

#### **G. İnternette İndirilen Bilgiler:**

Kurumun veya internet sayfasının adı, (Erişim tarihi). Web adresi.

KRDAE, (2020, 02 Ocak). Boğaziçi Üniversitesi Kandilli Rasathanesi ve Deprem Araştırma Enstitüsü. Deprem Bilgileri, Büyük Depremler. <http://www.koeri.boun.edu.tr/sismo/2/deprem-bilgileri/buyuk-depremler/>

#### **H. Kaynak olarak kullanılan haritalar:**

Konak, N. ve Ercan, T., 2002. *1/500.000 Türkiye Jeoloji Haritası Van Paftası*, (Şenel, M., (Ed.)). Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Yayınları, Ankara.

### **Türkçe kaynaklar doğrudan Türkçe olarak verilmeli ve Türkçe karakterlerle yazılmalıdır.**

#### **Eşitlikler ve Formüller**

Matematiksel semboller ve formüller el yazısıyla yazılmamalıdır. Eşitlik numaraları eşitliğin hizasında ve sağ kenarına dayandırılarak birbirini izleyen bir sırayla parantez içinde, ayrıca eşitliklerdeki sembollerin anlamı makalede ilk kez kullanıldıkları eşitliğin altında verilmelidir.

Eşitliklerde kullanılan alt ve üst indisler belirgin şekilde ve daha küçük karakterle yazılmalıdır. Çarpım işlemini göstermek için herhangi bir işaret kullanılmamalı, ancak gerekli durumlarda "\*" işareti tercih edilmelidir (örneğin;  $y=5*10^{-3}$ ). Bölme işareti olarak yatay çizgi yerine "/" işareti kullanılmalıdır. Kimyasal formüllerde iyonların gösterilmesi amacıyla  $Ca^{++}$  ve  $CO_3^{--}$  yerine  $Ca(2+)$  ve  $CO_3(2-)$  tercih edilmelidir. Metinde eşitliklere "eşitlik (1)" şeklinde atıfta bulunulmalıdır. Gerekliyse, bilgisayar programı listeleri de net ve okunur şekilde ekte verilmelidir.

#### **Çizelgeler**

Çizelgeler, başlıklarıyla birlikte, Dergi'nin sayfalarındaki baskı alanını (15,8 x 22,5) aşmayacak şekilde hazırlanmalı ve birbirini izleyen sıra numaralarıyla verilmelidir. Çizelgelerin üst kısımlarında hem Türkçe, hem de İngilizce başlıkları bulunmalıdır (Çizelge başlıkları ayrı bir sayfada liste halinde verilmemelidir.). Makalenin Türkçe yazılması halinde İngilizce başlık italik harflerle Türkçe başlığın altında yer almalı, İngilizce makalelerde ise, italik yazılmış Türkçe başlık İngilizce başlıktan sonra verilmelidir. Çizelgeler, "Çizelge 1" vb. şeklinde sunulmalıdır. Metinde çizelgelere Çizelge 1 veya Çizelge 1 ve 2 (eğer birden fazla sayıda çizelgeye atıfta bulunulacaksa) şeklinde değinilmelidir. Çizelgeler, metinde kullanılan karakterlerden daha küçük (10 veya 11 punto) karakterle yazılmalı ve Dergi'nin tek (7,3 cm-Genişlik) veya çift (15,8 cm-Genişlik) kolonuna sığacak şekilde düzenlenmelidir. Çizelgelerde düşey çizgiler kullanılmamalı, yatay çizgiler ise sadece çizelgenin alt ve üstünde, ayrıca çizelgedeki başlıklar ile bunların altında listelenen rakamları ayırmak için kullanılmalıdır (Bunun için Dergi'nin önceki sayılarına bakılması önerilir). Çizelgelerde makalenin diğer kısımlarında verilen bilgi veya sonuçların (örneğin grafikler vb.) tekrar verilmemesine özen gösterilmelidir. Her çizelge ayrı sayfalara bastırılarak metnin sonunda (Kaynaklar dizininin sonra) sunulmalıdır. Çizelgelerdeki kısaltma ve simgeler daha küçük karakterlerle çizelgenin altında verilmelidir (örneğin: c:tek eksenli sıkışma dayanımı vd.).

#### **Şekiller**

Çizim, grafik ve fotoğraf gibi tüm şekiller yüksek kalitede basılmış olarak "Şekil" başlığı altında ve metin içinde anıldıkları sırayla numaralandırılarak verilmelidir. Şekil numaraları sayfanın sağ üst köşesine yazılmalı, ayrıca şekiller küçültülüp büyütülebilecek halde sunulmalıdır. Şekil açıklamaları; şekillerin altına yazılmamalı ve ayrı bir sayfaya yazılarak "Şekiller Dizini" başlığıyla verilmeli, ayrıca "Şekil 1" olarak başlamalıdır. Çizelgeler için yukarıda belirtilen yazım kurallarına benzer şekilde, şekil başlıkları hem Türkçe hem de İngilizce hazırlanmalıdır. Ayrı sayfalara bastırılmış olan şekiller, çizelgelerden sonra sunulmalıdır. Şekiller için en büyük

boyut, şekil başlığını da içerecek biçimde 15,8 cm (genişlik) x 22,5 cm (uzunluk) olmalıdır. Tüm şekillerin Dergi'nin tek veya çift kolonuna sığacak boyutlarda hazırlanması ve mümkünse daha çok tek kolona göre tasarlanması önerilir. Özellikle haritalar, arazi ile ilgili çizimler ve fotoğraflar, sayısal ölçek (1:25000 vb.) yerine, metrik sisteme uygun çubuk ölçekle verilmelidir. Tüm haritalarda kuzey yönü gösterilmelidir. Bölgesel haritalarda, uygun olduğu takdirde, ulusal grid veya enlem/boylam değerleri verilmelidir. Harita açıklamaları, şekil başlığıyla birlikte değil, şeklin üzerinde yer almalıdır. Fotoğraflar, çizimler veya bunların birlikteliğinden oluşan şekiller (a), (b) vb. gibi gruplar halinde verilebilir. Bu tür sunumlarda (örneğin; Şekil 5a ve 5b) a,b,c vb. gibi tek bir şekle ait çizimler veya fotoğraflar, ayrı sayfalarda basılması yerine, gruplandırılarak aynı sayfada sunulmalıdır. Şekillerde açık gölge ve tonlarından kaçınılmalı, özellikle bilgisayar programlarından elde edilen grafiklerde bu hususa dikkat edilmelidir. Gölgeleme belirgin, fotoğraflar siyah-beyaz ve iyi bir kontrasta sahip olmalıdır. Tüm şekiller, Şekil 1 veya Şekil 1 ve 2 (birden fazla şekle değiniliyorsa) gibi ve metinde anıldıkları sırayla numaralandırılmalıdır. Bir dizi fosil fotoğraflarını içeren şekiller levha olarak değerlendirilmelidir. Levha sayısı mümkün olduğunca az tutulmalıdır. Levhalara ilişkin açıklamalar, hem Türkçe hem de İngilizce olarak aynı sayfada verilmelidir.

### **MAKALELERİN EDITÖRLÜĞE GÖNDERİLMESİ**

Makaleler yazım kurallarına uygun şekilde hazırlandıktan sonra DergiPark Akademik ([dergipark.gov.tr/tjb](http://dergipark.gov.tr/tjb)) adresi üzerinden elektronik olarak sisteme yüklenmelidir.

### **TÜRKİYE JEOLJİ BÜLTENİ EDITÖRÜ**

Prof. Dr. Erdiñ YİĞİTBAŞ

Tel: 286 2180018-20088

e-posta: [eyigitbas@comu.edu.tr](mailto:eyigitbas@comu.edu.tr)

### **YAYIMA KABUL EDİLEN MAKALELERİN SUNUMU**

Yazarlar, makalelerinin yayıma kabulü halinde, makalenin düzeltilmiş son halini DergiPark Sistemi üzerinden Editör'e göndermelidir. Makaleler \*DOCX biçiminde hazırlanmalıdır. Tüm şekiller Corel Draw ile çizilmelidir. Bununla birlikte, şekillerin çözünürlükleri 300 dpi den az olmamalıdır. Hem çizim (CDR) hem de resim (JPG) dosyaları DergiPark Sistemi üzerinden gönderilmelidir.

### **PROVA BASKILAR**

Makalelerin prova baskıları, dizgi ve yazım hatalarının olup olmadığını kontrolü için Başvurulacak Yazar'a gönderilir. Prova baskılarda yapılacak düzeltmeler yazım hataları ile sınırlı olup, yazarların makaleyi kabul edilmiş son halinden farklı duruma getirebilecek değişiklikler ve düzeltmeler yapması kabul edilemez. Prova baskılar, yazarlar tarafından alındıktan sonra en geç üç gün içinde editöre gönderilmelidir. Gecikmeli olarak yapılacak düzeltmelerin baskıya verilmesi garanti edilemeyeceği için, yazarların prova baskıları göndermeden çok dikkatli şekilde kontrol etmeleri önerilir.

### **TELİF HAKLARI**

Yazar veya (Başvurulacak Yazar (birden fazla yazarlı makalelerde), kendisi ve diğer yazarlar adına "Telif Hakkı Devir Formu"nu makalenin baskıya verilmesinden önce imzalamalıdır. Bu sözleşme, Jeoloji Mühendisleri Odası'na yazarlar adına telif hakkı alınmış yayınlarını koruma olanağı sağlamakla birlikte, yazarların makalenin sahibi olma haklarından vazgeçtiği anlamına gelmemektedir. Telif Hakkı Devir Formu, en kısa sürede Editör'e gönderilmelidir. Bu form Editör'e ulaştırılıncaya değin, makale yayına kabul edilmiş olsa bile, baskıya gönderilmez.

### **ETİK İLKELER VE YAYIN POLİTİKASI**

Türkiye Jeoloji Bülteni (*Türkiye Jeol. Bül.*) yayıncı ve kullanıcıları (Baş Editör, editörler, alan editörleri, yazarlar, hakemler, okuyucular vb.) Yayın Etiği Komitesi (COPE) tarafından belirlenen etik kurallara ve sorumluluklara uymalıdır.

## **Dergi Politikası:**

**Açık Erişim Politikası:** *Türkiye Jeol. Bül.* hakemli bir dergidir. Basılı ve elektronik ortamda çevrimiçi yayın yapmakta olup açık erişim sistemine sahiptir. Dergi sayıları Ocak, Nisan ve Ağustos aylarında yılda üç kez yayınlanır. Yayın süreçlerinde, bilimsel yöntemle özgürce ve yansız biçimde üretilen bilginin paylaşılması gözetilir. Makale değerlendirme sürecinde kör hakemlik sistemi uygulanır. *Türkiye Jeol. Bül.*'nin 1947 yılından itibaren yayınlanan tüm sayıları gerek yayıncı kuruluş olan Jeoloji Mühendisleri Odası (JMO) tarafından basılı ve elektronik versiyonları ve TÜBİTAK - DergiPark tarafından ise elektronik versiyonları arşivlenmektedir.

**Ücret Politikası:** *Türkiye Jeol. Bül.*'nin yayıncı kuruluşu JMO'dır. JMO ve/veya *Türkiye Jeol. Bül.* derginin basılı ve elektronik versiyonları için herhangi bir ücret ya da abonelik bedeli, yazarlar için ise yayın ücreti ya da benzeri bir ödeme talep etmez.

**Telif Hakkı Devri:** JMO ve/veya *Türkiye Jeol. Bül.*, yayımlanacak makalelerin telif haklarının alınması için yazarlardan yazılı onay alır. İlgili yazar, dergiye sunulan makalenin yazarı/sahibi olduğunu ve kendisi ve diğer yazar(lar) adına telif hakkını JMO ve/veya *Türkiye Jeol. Bül.*'ne devreder. **Telif Hakkı Devri Formu**'nun doldurularak, makale sunumu esnasında dergi sistemine yüklenmesi zorunludur. Sorumlu yazar, gönderilen bu makalenin başka bir yerde benzer bir formda yayınlanmadığını, makalenin orijinal olduğunu ve yayınlanmak üzere başka bir yere gönderilmeyeceğini garanti etmelidir. Sunulan makalenin tüm yazarları, yazının tüm haklarını ve tüm telif haklarını imzalayarak JMO ve/veya *Türkiye Jeol. Bül.*'ne devretmelidir. JMO ve/veya *Türkiye Jeol. Bül.*'nin, ilgili makalenin tamamını veya bir kısmını dersler/ders notları, raporlar ve ders kitapları/basılı kitaplar gibi gelecekteki eserlerinde herhangi bir ödeme yapmadan kullanma hakkı ve ilgili makalenin kendi kullanımını için kopyasını alma hakkı vardır. JMO ve/veya *Türkiye Jeol. Bül.*; ticari amaçlar dışında patent hakları gibi telif hakkı dışındaki tüm haklarını saklı tutar.

**Makale sunumu:** *Türkiye Jeol. Bül.*'ne değerlendirilmek üzere makale gönderecek yazar(lar), öncelikle DergiPark'a üye olmak zorundadır. Sorumlu yazar çalışmalarını (orijinal makale, derleme, vb) *Türkiye Jeol. Bül.*'ne Dergipark sistemi üzerinden göndermelidir.

**İntihal Politikası:** Makaleden sorumlu yazarın dergiye yeni makale gönderimi için "iThenticate İntihal Tespit Yazılımı" veya "Turnitin" veya eşdeğeri bir intihal programı kullanarak benzerlik raporu yanı sıra, imzalanan "**Telif Hakkı Devri Formu**" ve "**Etik Bildirim Formu**"nu DergiPark sistemine yüklemesi gerekmektedir. Gönderilen makalenin benzerlik endeksi oranı, referans listesi hariç, % 20'nin altında olmalıdır.

**Yazar Katkısı Beyanı ve Çıkar Çatışması/Çakışması Beyanı:** Makale yazarlarının her biri makaleye önemli bilimsel katkıda bulunmuş olması gerektiğinden her yazarın eşit etik sorumluluk taşıdığı kabul edilir. Makalenin tüm yazarları, hatalı durumlarda geri çekme veya düzeltme yapmakla yükümlüdür.

Yazarlar, yazılarını sisteme yükleme aşamasında gerek benzer konularda araştırma yapan diğer araştırmacılar bakımından ve gerekse potansiyel hakemlik konularında her türlü çıkar çatışmasını/çakışmasını açıkça belirtmelidir. Çıkar çatışması/çakışması bulunmadığını düşündüğü durumda ise bu husus açıkça belirtilmelidir.

**Kör hakemlik:** *Türkiye Jeol. Bül.*'nde tüm bilimsel yayınların objektif değerlendirilmesini sağlamak amacıyla kör hakemlik sistemi uygulanmaktadır. Makaleye hakem atama aşamasında hakem ve yazar(lar) arasında herhangi bir çıkar çatışması/çakışması bulunmamasına özen gösterilmektedir. Bu amaçla hakem ve yazar(lar) arasında bilhassa; a) Tez danışmanı/öğrenci ilişkisi olmaması, b) Yazar(lar) ve hakem arasında yakın geçmişte (son 2 yıl) ortak araştırma ve yayın yapılmış olması, c) Aynı kurumda görev yapıyor olmaması, d) Dergiye sunulan yazıya biçim ya da içerik yönünden katkı yapmamış olması, e) Yazar(lar) ve hakem arasında yargıya ya da etik kurullara intikal eden ihtilafların olmaması, f) Hakem ve yazar(lar) arasında akrabalık ilişkisinin olmaması g) Hakemin yazar(lar) hakkında kamuoyuna intikal etmiş önyargılarının bulunmaması, h) Hakem ve yazar(lar) arasında herhangi bir ticari ilişkisinin olmaması vb durumlar dikkate alınır. Dergi editörlüğünün gözünden kaçan durumların olması ihtimaline karşı hakemlerin de böyle bir durumda editörlüğü uyarması gerekir. Ayrıca hakemlerin;

- Sadece uzmanlık alanlarına giren makaleleri değerlendirmeleri,
- Değerlendirmeyi tarafsız, objektif ve gizlilik içinde yapmaları,
- Değerlendirmede milliyet, cinsiyet, dini inanç, siyasal düşünce, ticari kaygılar vb nedenlerle tarafsızlıklarını kaybetmemeleri,



- Görüş ve önerilerini akademik görgü kuralları içinde, yapıcı ve akademik bir dille yapmaları, kişisel polemik yaratacak üsluptan kaçınmaları,
- Yayın sürecini sebepsiz uzatacak şekilde değerlendirmelerini geciktirmemeleri istenir.

### **Değerlendirme İşlemi:**

**Ön Kontrol (Hakem değerlendirme öncesi) Süreci:** *Türkiye Jeol. Bült.*'ne sunulan makale ilk olarak, Baş Editör tarafından dergi amaç ve kapsamına uygunluğu açısından gözden geçirilir. Gönderilen makale, derginin amaç ve kapsamına uymuyorsa en geç 15 gün içerisinde reddedilir ve yazara bilgi verilir. Amaç ve kapsamı uygun bulunan makale, yapılan hakem değerlendirmesi öncesi yazım kuralları, dil ve anlatım açısından ve çalışmanın planlanması açısından incelenir. Bu konularda eksiklikleri bulunan makalelerin yazar tarafından düzeltilmesi istenir. Değerlendirme sürecinde yazarlar editör ve hakemlerin görüş, öneri ve eleştirilerine cevap vermekle yükümlüdürler. Yazarlar, hakem görüşlerini dikkate alarak sorulan soruları cevaplamak, görüş ve önerileri değerlendirmek, eleştirilere karşı olumlu ya da olumsuz karşılık vererek bunlara dair kanıtlarını ayrıntılı bir mektupla editöre bildirmek zorundadır. Bu karşı mektupta akademik üslup kullanılmalı, kişisel tartışmalardan kaçınılmalıdır. Hakem görüşleri doğrultusunda düzeltilmesi istenen makalelerin düzeltilmiş kopyası geçerli bir neden olmaksızın 30 gün içerisinde tekrar editöre gönderilmediği takdirde editörün makaleyi reddetme hakkı vardır. Yeniden düzenleme sonrası, düzeltilmiş makale editör tarafından gerekirse yeniden hakem değerlendirmesine gönderilir veya editör tarafından doğrudan kabul veya reddedilir.

**Hakem Değerlendirme Süreci:** Makalelerin tüm bölüm içerikleri incelenip hakem değerlendirmesi için uygun bulunduğu makaleler hakem değerlendirmesine alınır. Ancak, herhangi bir nedenle hakem değerlendirmesine uygun bulunmayan makaleler, editörün değerlendirme raporuyla birlikte reddedilir. Yazara en geç 15 gün içerisinde bilgi verilir. Hakem değerlendirmesinde makaleler, editör tarafından içerik ve uzmanlık alanlarına göre dergi hakem havuzundan ve/veya havuz dışından olmak üzere, en az üç hakeme gönderilir. Makale hakemlerinin belirlenmesinde yukarıda açıklanan çıkar çatışması/çakışması hususlarına özen gösterilir. Hakemler değerlendirme süreciyle ilgili hiçbir kimseyle bilgi ve belge paylaşmayacaklarını garanti etmek zorundadır. Hakem değerlendirme süreci için hakemlere verilen süre 30 gündür. Hakemler veya editörden gelen düzeltme önerilerinin yazarlar tarafından 30 gün içerisinde tamamlanması zorunludur. Hakemler makale için düzeltmelerini inceleyerek uygunluğuna karar verebilir veya gerekliyse birden çok defa düzeltme talep edebilir. Değerlendirme sonucu, hakemlerden gelen görüşler, editör tarafından en geç 15 gün içerisinde incelenir. İnceleme sonucunda, editör makaleye ilişkin nihai kararını vererek yazara iletir. Ret kararı verilen makaleler arşivlenir.

**Makale Geri Çekme:** Değerlendirme aşamasındaki makalesini geri çekme isteğinde bulunan yazar(lar), konuyu içeren ıslak imzalı dilekçeyi dergi e-mail adresi [tjbdergi@gmail.com](mailto:tjbdergi@gmail.com) üzerinden yayın kuruluna iletirler. Yayın Kurulu, geri çekme dilekçesini inceleyerek en geç 15 gün içerisinde cevap verir. Yayın Kurulu tarafından dilekçesi onaylanmayan bir makalenin yazar(lar)ı, makalelerini başka bir dergiye gönderemezler. Yazar(lar)ın yayınlanmış, erken görünüm veya değerlendirme aşamasındaki çalışmasıyla ilgili bir yanlış ya da hatayı fark etmesi durumunda, dergi editörüyle işbirliği yapma yükümlülüğü bulunmaktadır. Yazar(lar), bizzat kendilerine ait olmayan verileri kullanma hakkına sahip olduklarını, araştırma/analiz ile ilgili gerekli olabilecek izinleri gösteren belgelere sahip olmalıdır.

Editörler, derginin gelişimi ve yayınlanan çalışmaların kalitesini geliştirmeye yönelik süreçleri dikkatle takip eder. *Türkiye Jeol. Bült.* Yayın Kurulu basım aşamasında, değerlendirme aşamasında veya yayınlanmış bir makale için telif hakkı ve intihal şüphesi oluşması durumunda, makaleyle ilgili bir soruşturma başlatır. Yapılan soruşturma sonucunda, makalede telif hakkı ve intihal şüphesi tespit edilmesi durumunda, Yayın Kurulu makaleyi detaylı açıklama yaparak değerlendirme aşamasından geri çekme işlemi yazar(lar)a en geç 15 gün içerisinde bildirir.

**Gizlilik:** *Türkiye Jeol. Bült.* sistemindeki tüm kişisel bilgiler bilimsel amaçlarla kullanılmakta olup, üçüncü taraflarla paylaşılmamaktadır.

**Sorumluluk Reddi:** Baş Editör ve Yayın Kurulu üyeleri, yazarların görüşlerinden ve yazı içeriğinden sorumlu değildir. Yazarlar, yazılarındaki etik özgünlük ve olası hatalardan sorumludur. Son okuma (düzeltme okuması) öncesi ve sayfa düzenleme aşamasında oluşabilecek tüm hatalardan yazarlar sorumludurlar. Son okuma sonrası meydana gelen hatalar dergi yetkililerinin sorumluluğundadır.



## **GEOLOGICAL BULLETIN OF TURKEY**

### **AIM and SCOPE**

The Geological Bulletin of Turkey (*Geol. Bull. Turkey*) is one of the oldest and best-known journals in Turkey, published since 1947. It is published by the Chamber of Geological Engineers (CGE) with three issues every year. The journal accepts articles about earth science topics apart from engineering geology. Primary topics include geology, tectonics, structural geology, geochronology, geochemistry, sedimentology, biostratigraphy, paleontology, mineralogy, magmatic and metamorphic petrology, mineral deposits, geophysics and geomorphology, in addition to environmental and urban geology along with economic geology. Articles are accepted in both Turkish and English at current scientific levels in relation to these topics. Articles include primarily Turkey and surroundings, eastern Mediterranean, Middle East, Balkans, Black Sea and Caspian Sea areas, along with ranked articles from all other critical regions of the world. Articles including results with high scientific level from research completed within this scope are published without any fee. The journal is open access. The target audience for the journal is all earth scientists interested in these topics and this scope. The journal includes mainly original research articles and lower numbers of reviews and publications with other scientific qualities. Selected sessions at the Geological Congress of Turkey and other national and international meetings may later be published as special issues after reviewed publication processes.

### **PREPARATION OF MANUSCRIPTS**

The language of the GEOLOGICAL BULLETIN OF TURKEY is both Turkish and English. For manuscripts submitted in English “Genişletilmiş Özet”, for manuscripts submitted in Turkish “Extended Summary” should be given. If the author(s) are residents of a non-Turkish speaking country, titles, abstracts and captions of figures and tables are translated into Turkish by the Editors. It is strongly recommended that authors whose native language is not English, should ask a person whose native language is English to check the grammar and style of manuscript before submission. Paper should be original and comprise previously unpublished research, interpretations, or synthesis of two, or technical notes. Submission implies that the manuscript is not currently under consideration for publication elsewhere.

### **SUBMISSION PROCESS and ETHICAL STATEMENT**

All manuscripts must be submitted electronically via the Internet to the Geological Bulletin of Turkey through the online system DergiPark at <http://dergipark.gov.tr/tjb>. There are no page charges. Papers are accepted for publication on the understanding that they have not been published and are not going to be considered for publication elsewhere. Authors should certify that neither the manuscript nor its main contents have already been published or submitted for publication in another journal. The copyright release form, which can be found at <http://dergipark.gov.tr/tjb>, or [www.jmo.org.tr](http://www.jmo.org.tr) must be signed by the corresponding author on behalf of all authors and must accompany all papers submitted. After a manuscript has been submitted, it is not possible for authors to be added or removed or for the order of authors to be changed. Manuscripts may be rejected without peer review by the editor-in-chief if they do not comply with the instructions for authors or if they are beyond the scope of the journal. After a manuscript has been accepted for publication, i.e. after referee-recommended revisions are complete, the author will not be permitted to make changes that constitute departures from the manuscript that was accepted by the editor. Before publication, the galley proofs are always sent to the authors for corrections. The use of someone else’s ideas or words in their original form or changed without a proper citation is considered plagiarism and will not be tolerated.

## INSTRUCTIONS FOR CONTRIBUTORS

**Manuscripts should generally be structured as follows:**

- (a) Title (English and Turkish)
- (b) Names of authors (bold and in capital), their affiliations (italic and lower-case) and the name and e-mail address of the corresponding author.
- (c) Abstract (English and Turkish)
- (d) Key words (English and Turkish)
- (e) Introduction (aim, content and methodology)
- (f) Main text (methods, material studied, descriptions, analyses etc.)
- (g) Results and Discussion or Conclusions and Recommendations
- (h) Extended Summary / Genişletilmiş Özet
- (i) Acknowledgements (if necessary)
- (j) References
- (k) Tables
- (l) List of figure captions
- (m) Figures
- (n) Plates (if any)

The various levels of headings used in the manuscript should be clearly differentiated. All headings should be in left-aligned. Major headings should be bold capitals. Secondary headings should be considered as sub-headings. Primary- and secondary-subheadings should be given in lower-case and tertiary headings in italics. Headings should not be preceded by numerals or letters. Manuscripts (abstract, main text, acknowledgements, references, appendices and figure captions) should be typed on one side of the paper (A4 size: 29.7 cm x 21 cm) with wide margins (at least 2.5 cm) and 1.5 line-spaced throughout, at a font size of 12 point (Times New Roman) and with all pages numbered.

### Examples for headings:

**ABSTRACT**

**INTRODUCTION**

**PRIMARY HEADING**

**Primary Sub-Heading**

**Secondary sub-heading**

*Tertiary sub-heading*

**CONCLUSIONS**

**GENİŞLETİLMİŞ ÖZET / EXTENDED SUMMARY**

**ANCKNOWLEDGEMENTS**

**ORCID**

**REFERENCES**

### **Cover Page**

A cover page, separate from the main manuscript, must include the followings:

- a. Title of the paper
- b. Name(s) of author(s) (full forenames should be given)
- c. Full postal and e-mail addresses of all authors (the corresponding author should be indicated). Phone number for the corresponding author should also be provided.

### **Title and Authors**

The title of the paper should unambiguously reflect its content. If the paper is written in Turkish, the Turkish title (in bold-face type and first letter of the words capital) should be followed by the English title (italic and

first letter of the words capital). If the paper is in English, the English title should appear before the Turkish title in the style mentioned above. Authors should provide their Orcid ID which can be obtained from [orcid.org](http://orcid.org) website.

**The information related with authors should be given as follow:**

Ahmet Ahmetoğlu Ankara University, Engineering Faculty, Geological Engineering  
Department Tandoğan 06100 Ankara  
e-mail: a\_ahmetoğlu@ankara.edu.tr  
ORCID Number: 0000-0001-1458-0820

A. Hüsnu Hüsnuoğlu MTA Genel Müdürlüğü, Jeolojik Etüdlr Dairesi, 06520 Ankara  
e-posta: husnu56@mta.gov.tr  
ORCID Number: 0000-0001-1458-0830

**ABSTRACT**

The abstract not exceeding 300 words should be informative (aim of the study and main conclusive remarks). It should not contain references. The Abstract should be given in both Turkish and English. If the paper is written in Turkish, an English abstract (in italics) should follow the Turkish abstract, while a Turkish abstract (in italics) should appear after the English abstract in papers written in English.

**Keywords**

The abstract should include minimum 2, and not more than 7 keywords which reflect the entries the authors would like to see in an index. Keywords should be given in both Turkish and English. Keywords should be written in lower-case letters, separated by commas, and given in alphabetical order. For Technical Notes and Discussions, keywords should not be provided.

**GENİŞLETİLMİŞ ÖZET / EXTENDED SUMMARY**

The extended abstract should not exceed 2500 words. But it must be more bulky than abstract. The new figure or table should not be given. But reference can be given to figures and tables present in main text.

**ACKNOWLEDGEMENTS**

Acknowledgements should be brief and confined to persons and organizations that have made significant contributions. Please use full names without titles and indicate name(s) of the organization(s) of the person(s) acknowledged.

**CITATIONS and REFERENCES**

**Citation in the text**

***A. If the article has one author***

Parenthetical citations: (Author, Year) e.g.: (Sönmez, 1996)

Narrative citations: Author (Year) e.g.: Sönmez (1996)

***B. If the article has two authors***

Parenthetical citations: (Author1 & Author2, Year) e.g.: (Merriman & Frey, 1999)

Narrative citations: Author1 and Author2 (Year) e.g.: Sönmez (1996)

***C. If the article has more than two authors***

Parenthetical citations: (Author1 et al., Year) e.g.: (Pettijohn et al., 1987)

Narrative citations: Author1 et al. (Year) e.g.: Pettijohn et al., (1987)

#### **D. Citing Multiple Works**

Paranthetical citations: (Merriman & Frey, 1999; Pettijohn et al., 1987; Sönmez, 1996)

Narrative citations: Merriman and Frey (1999), Pettijohn et al. (1987), Sönmez (1996)

#### **E. If more than one publication of the same authors published in the same year is cited**

In this case, letters such as a, b, c are given after the years of the articles in the References section. In the same way, these letters are used in the citations in the text.

In References:

Ahmetoğlu, A. & Hüsünüoğlu, H. (2022a). Article 1. *Full Name of Journal*, Vol.(No), pages. DOI number (if available)

Ahmetoğlu, A. & Hüsünüoğlu, H. (2022b). Article 2. *Full Name of Journal*, Vol.(No), pages. DOI number (if available)

Citations in the text:

Paranthetical citations: (Ahmetoğlu & Hüsünüoğlu, 2022a)

Narrative citations: Ahmetoğlu & Hüsünüoğlu (2022a)

### **References**

All references cited in the text, and in captions of figures and tables should be presented in a list of references under a heading of ‘REFERENCES’ following the text of the manuscript.

#### **A. Journals**

***Bundan sonrasında bir değişiklik yok araya yukarıdakileri ekleyeceğiz***

#### **A.**

##### A.1. Citing the periodicals:

Author(s), (Date). Title of paper. *Full Name of Journal*, Vol. (No), pages. DOI number (if available)

Hoek, E. & David, M. (1990). Estimating Mohr – Coulomb friction and cohesion values from Hoek – Brown failure criterion. *International Journal of Rock Mechanics*, 27 (3), 220-229. [https://doi.org/10.1016/0148-9062\(90\)94333-O](https://doi.org/10.1016/0148-9062(90)94333-O)

##### A.2. Special cases:

*A.2.1. If the article was taken from an open (free) access website:*

Ketin, İ. (1949). Son on yılda Türkiye’de vukua gelen büyük depremlerin tektonik ve mekanik neticeleri hakkında. *Türkiye Jeoloji Bülteni*, 2(1), 1-13. <https://dergipark.org.tr/tr/pub/tjb/issue/50279/650044>

*A.2.2. If the article has an article number:*

Açlan, M., Oyan, V. & Köse, O. (2020). Petrogenesis and the evolution of Pliocene Timar basalts in the east of Lake Van, Eastern Anatolia, Turkey: A consequence of the partial melting of a metasomatized spinel–rich lithospheric mantle source. *Journal of African Earth Sciences*, 168, Article 103844. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2020.103844>.

#### **B. Proceedings and Abstracts:**

Author(s), (Date). Title of paper. Name of Editor(s), *Title of Symposium or Congress*, (pages). Name of Publisher. DOI number & internet address (If available).

Şanlıyüksel Yücel, D., İleri, B. (2019). Characterization of weak, stratified and clay bearing rock masses. In H. Sözbilir, Ç. Özkaymak, B. Uzel, Ö. Sümer, M. Softa, Ç. Tepe, S. Eski (Eds.), *72<sup>nd</sup> Geological Congress of Turkey The Proceedings and Abstracts Book*, (s.63-64). Chamber of Geological Engineers of Turkey Publications No: 140. [https://www.jmo.org.tr/resimler/ekler/174e0f6fa731893\\_ek.pdf](https://www.jmo.org.tr/resimler/ekler/174e0f6fa731893_ek.pdf)

### **C. Books:**

#### C.1. Citing of books:

Author(s), (Date). *Name of the Book*. Name of the Publisher. DOI number & internet address (if available).

Pettijohn, F. J., Potter, P. E. & Siever, R. (1987). *Sand and Sandstones* (2nd ed.). Springer-Verlag New York. <https://www.doi.org/10.1007/978-1-4612-1066-5>

Ketin, İ. (2016). *Genel Jeoloji, Yerbilimlerine Giriş* (9. Baskı). İTÜ Vakfı Yayınları.

#### C.2. Citing of translated books:

Author(s), (Date). *Name of the Translated Book*. Name of the Publisher. (Original publishing date). DOI number & internet address (If available).

Komatina, M. M. (2011). *Tıbbi Jeoloji: Jeolojik Ortamların İnsan Sağlığı Üzerindeki Etkileri* (Translator: Y. Örgün ve D. Bayrak). TMMOB Jeoloji Mühendisleri Odası (Original publication date: 2001).

### **D. Chapter in book:**

Author(s), (Date). Chapter Name. Name of Editors, *Name of Book* (Page numbers of the chapter). Name of Publisher.

Merriman, R. J. & Frey, M. (1999). Patterns of very low-grade metamorphism in metapelitic rocks. In M. Frey & D. Robinson (Eds.), *Low Grade Metamorphism*, (pp. 61-107). Blackwell Sciences Ltd.

### **E. Reports and Thesis:**

#### E.1. Reports:

Author(s), (Date). *Title of report* (If any report no). Name of the Organization or Institution, (published or unpublished).

Kellogg, H. E. (1960). *Stratigraphic report, Derik-Mardin area Petroleum District V, Southeast Turkey* (Rapor no: 1367). TPAO (unpublished).

#### E.2. Thesis:

Author, (Date). *Title of Thesis* [published or unpublished & PhD or Msc Thesis]. Name of the Institution or University.

Sönmez, H. (1996). *TKİ ELİ Soma Linyitleri açık işletmelerinde eklemli kaya kütleli içindeki şevlerin duraylılığının değerlendirilmesi* [Unpublished Msc Thesis]. Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

### **F. Personal Communications:**

Sözbilir, H., 2005. Personal communication. Geological Engineering Department of Dokuz Eylül University, İzmir, Turkey.

### **G. Information Downloaded from the Internet**

Name of the Organization, (Date). Web address, date of access to website.

KRDAE, (2020, 02, January). Boğaziçi University Kandilli Observatory and Earthquake Research Institute Regional Earthquake-Tsunami Monitoring Center, <http://www.gov.tr>.

**Turkish references can also be given directly in Turkish. For such references please use Turkish characters.**

### **Mathematical Expressions**

Mathematical symbols and formulae should be typed. Equation numbers should appear in parentheses at the right-hand side of the equations and be numbered consecutively. For Greek or other non-Roman letters, identify the symbol in words in the left-hand margin just below the equation the first time it is used. In addition, the meaning of symbols used in equations should be given below the equations.

Instead of square-root symbol, an indice of 0.5 should be used (e.g.  $y=5x^{0.5}$ ). For the of multiplication sign do not use any symbol, however if necessary, the symbol “\*” can be preferred (e.g.  $y=5*10^{-3}$ ). Please use “/” for division instead of a horizontal line between numerator and denominator. In the expression of chemical reactions, ions should be given as Ca(2+) and CO<sub>3</sub>(2-) instead of Ca<sup>++</sup> and CO<sub>3</sub><sup>--</sup>. In the text, equations should be referred to as equation (1). Computer program listings, if appropriate, must be very clear in an Appendix.

### **Tables**

Tables with their titles should not exceed the printed area of the page (15.8 cm (wide) x 22.5 cm (deep)) and be numbered consecutively. Both Turkish and English titles should appear at the top of a table (do not print table captions on a separate sheet). If the manuscript is written in Turkish, English title in italics should follow the Turkish title. For manuscripts in English, a Turkish title should appear below the English title in italics. They should begin “Table 1.” etc. Tables should be referred to as Table 1 or Tables 1 and 2 (if more than one table is referred to). Tables can be written in a font size smaller than that of the text (10 or 11 point). Tables should be arranged to fit single column (7.3 cm wide) or double column (15.8 cm wide). No vertical rules should be used. Horizontal rules should only be used at the top and bottom of the tables, and to separate headings and numbers listed in the tables (Please check the previous issues of the Journal). Tables should not duplicate results presented elsewhere in manuscript (e.g. in graphs). Each table should be separately printed and appear after the text (after references). All abbreviations and symbols must be identified with smaller character underneath the tables (e.g. c: uniaxial compressive strength, etc).

### **Illustrations**

All illustrations, whether diagrams, charts and photographs, should be of high quality, referred to as “Figures” and be numbered consecutively as they appear in the text. They must be originals. The number of the figure should be given at top on the right-hand side of the paper. Illustrations should be provided in camera-ready form, suitable for reproduction (which may include reduction) without retouching. Figure captions should be supplied on a separate sheet and should begin “Figure 1.” etc. As with the rules given for tables, figure captions should also be given both in Turkish and English. All illustrations should be given with a list of figure captions. The maximum printed size of illustrations is 15.8 cm (wide) x 22.5 cm (deep) together with figure captions. It is recommended that all illustrations should be designed with the Journal’s single-column or two-column layout in mind, and where possible, illustrations should be designed for a single column. Illustrations, particularly maps, field sketches and photographs should have a metric bar scale rather than magnification factors. All maps should have a north mark. Regional maps may include National Grid or latitude/longitude number where appropriate. Map keys should be given on the figure, not in the figure caption.

Photographs, line drawings, or combinations may be grouped as figure parts (a), (b), etc. It is preferred that these are mounted. Letters or numerals should not be less than 1 mm after reduction. Avoid fine shading and

tones, particularly from computer graphics packages. Shading should be distinct. Photographs must be black and white and sharp, and exhibit good contrast.

All illustrations must be numbered in the order in which they are referred to and discussed in the text as Figure 1 or Figure 1 and 2 (if more than one figures is referred to). Illustrations consisting of a set of fossil photographs should be given as ‘Plates’ and mounted in the desired layout. The number of plates should be kept to a minimum. Explanations of plates should be given in both Turkish and English on the same page.

### **SUBMISSION OF MANUSCRIPTS**

Papers should be submitted electronically through web site DergiPark Academics ([dergipark.gov.tr/tjb](http://dergipark.gov.tr/tjb))

#### **EDITOR IN-CHIEF**

*Prof. Dr. Erdinç YİĞİTBAŞ*

*Tel: 286 2180018-20088*

*e-mail: [eyigitbas@comu.edu.tr](mailto:eyigitbas@comu.edu.tr)*

### **SUBMITTING ARTICLES ADMITTED TO PUBLICATION**

In cases where authors’ manuscripts are admitted to publication, authors should send revised final copies of their manuscripts to Editor through the DergiPark System. Manuscripts should be issued in \*DOCX format. All images, should be issued in Corel Draw. Besides, the resolution of the figures should not be less than 300 dpi. Both drawing (CDR) and image (JPG) files must be submitted through the DergiPark System.

### **PROOFING**

Proofing of articles are sent to Reference Author to check for typographical errors and misspelling. Revisions in proofing are limited to misspelling and any amendments and revisions by authors that may alter article in a way different than its final version are not acceptable. Proofing should be sent to editor within at latest three days after receipt by authors. Delayed revisions cannot be guaranteed for printing and therefore, authors are strictly recommended to precisely inspect proofing prior to sending.

### **COPYRIGHT**

The author or corresponding author on behalf of all authors (for papers with multiple authors) must sign the ‘Copyright Transfer’ agreement before the article can be published. This transfer agreement enables the Chamber of Geological Engineers to protect the copyrighted material for the authors, but does not relinquish the authors’ proprietary rights. The Copyright Transfer form should be sent to the Editor as soon as possible. Manuscripts accepted for publication will not be sent to print until this form is received by the Editor.

### **ETHICAL PRINCIPLES AND PUBLICATION POLICY**

The publisher and users (chief editor, editors, field editors, authors, reviewers, readers, etc.) of the Geological Bulletin of Turkey (*Geol. Bull. Turkey*) must abide by the ethical rules and responsibilities determined by the Committee of Publication Ethics (COPE).

#### **Journal Policy:**

**Open Access Policy:** The *Geol. Bull. Turkey* is a peer-reviewed journal. It publishes in print and online in the electronic environment and has an open-access system. Journal issues are published three times per year in the months of January, April and August. Publication processes ensure sharing of information produced freely and objectively with the scientific method. The review process for articles applies a blind review system. All issues of the *Geol. Bull. Turkey* published since 1947 are archived as both print and electronic versions by the publishing organization, the Chamber of Geological Engineers (CGE), and as electronic versions by TUBITAK – DergiPark.



**Price Policy:** The publishing organization of the *Geol. Bull. Turkey* is the CGE. The CGE and/or *Geol. Bull. Turkey* do not demand any fee or subscription costs for printed and electronic versions of the journal or any publishing costs or similar from authors.

**Copyright Transfer:** The CGE and/or *Geol. Bull. Turkey* receive written permission from authors to obtain the copyrights of articles that will be published. The relevant authors, as writer/owner in their own name and the name of other authors, transfer copyright of the article offered to the journal to the CGE and/or *Geol. Bull. Turkey*. It is mandatory to complete the **Copyright Transfer Form** and upload it to the journal system when submitting the manuscript. The responsible author must guarantee that this manuscript has not been published in similar form in other places, that the manuscript is original and that it will not be sent for publication elsewhere. All authors of the submitted manuscript must sign and transfer all rights and all copyright for the article to the CGE and/or *Geol. Bull. Turkey*. The CGE and/or *Geol. Bull. Turkey* receive the right to use all or part of the relevant article in future works like lessons/lesson notes, reports and textbooks/printed books without any payment and to copy the relevant manuscript for their own use. The CGE and/or *Geol. Bull. Turkey* reserve all rights apart from copyright, such as patent rights, except for commercial purposes.

**Article submission:** The authors of articles submitted for assessment by *Geol. Bull. Turkey* must first be members of DergiPark. The corresponding author must submit the study (original article, review, etc.) to *Geol. Bull. Turkey* through the DergiPark system.

**Plagiarism Policy:** In addition to the corresponding author submitting the article to the journal, they must upload a similarity report using “iThenticate Plagiarism Detection Software” or “Turnitin” or equivalent plagiarism program, along with the signed **Copyright Transfer Form** and the **Ethics Report Form** to the DergiPark system. The similarity index rate for articles must be below 20%, excluding the reference list.

**Author Contribution Statement and Conflict / Conflict of Interest Statement:** Each of the authors need to have made significant scientific contributions to each article, so every author is accepted as carrying equal ethical responsibility. All authors of an article are obliged to recall or make corrections in situations involving mistakes.

The authors must clearly state all types of conflict/conflict of interest in relation to topics such as other researchers studying similar topics and potential reviewers. In situations where no conflict/conflict of interest is considered to exist, this must be clearly stated.

**Blind review:** *Geol. Bull. Turkey* applies a blind review system with the aim of ensuring objective assessment of all scientific publications. In the stage of assigning reviewers for an article, care is taken that there is no conflict/conflict of interest between reviewers and author(s). With this aim, care is taken that between reviewers and author(s) a) there are no thesis advisor/student relationships, b) no common research or publications between author(s) and reviewers in the recent past (last 2 years), c) they are not employed in the same organization, d) they have not contributed to the manuscript submitted to the journal in terms of form or content, e) author(s) and reviewer have no disputes that were referred to judiciary or ethical committees, f) there is no kinship between reviewer and author(s), g) no publicly stated prejudice of the reviewer toward the author(s), h) no commercial relationship between reviewer and author(s), etc. In case of situations missed by the journal editors, the reviewers must warn the editors of such a situation. Additionally, reviewers are requested;

- To only assess articles that are within their field of expertise,
- To perform assessments unbiased, objectively and confidentially,
- To avoid bias in assessments due to reasons such as nationality, sex, religious beliefs, political leanings, commercial concerns, etc.,
- To provide opinions and recommendations within academic etiquette, with constructive and academic language, avoiding language which will create personal polemic,
- To avoid delaying assessments in a way which lengthens the publication process without reason.

### **Evaluation Process:**

**Preliminary Check (before reviewer assessment):** Firstly, manuscripts submitted to *Geol. Bull. Turkey* are reviewed by the chief editor for suitability in terms of the aims and scope of the journal. If manuscripts do not abide by the aim and scope of the journal, they are rejected within 15 days maximum and information is sent to the author. Manuscripts which are suitable for the aim and scope are first investigated for spelling, language and expression and study plan before reviewer assessment. Authors of manuscripts which are inadequate in this regard will be requested to revise the manuscript. During assessment, authors are responsible for responding to the opinions, recommendations and criticisms of the editor and reviewers. The authors must respond to questions asked based on reviewer opinions, assess opinions and recommendations, and provide positive or negative responses to criticisms with evidence in a detailed letter to the editor. Academic etiquette must be used in the letter, personal discussions should be avoided. If a corrected copy of manuscripts with revision requested in line with reviewer opinions is not received without a valid reason within 30 days, the editor reserves the right to reject the manuscript when it is re-submitted. After revisions, the revised manuscript may be sent by the editor for reviewer assessment again or may be directly accepted or rejected by the editor.

**Peer Review Process:** Manuscripts found suitable for peer review after investigating the content of all sections will be sent to the reviewers. However, articles that are not suitable for peer review for any reason will be rejected with the editor's assessment report. Information will be given to the authors within 15 days. Manuscripts sent for reviewer assessment will be sent to at least three reviewers by the editor from within or outside the journal pool according to content and area of expertise. Care will be taken about elements within the scope of conflict/conflict of interest mentioned above when determining reviewers for manuscripts. Reviewers must guarantee that they will not share any information or documents related to the review process with anyone. The duration for the review process is 30 days. Revision recommendations from the reviewers or editor must be completed by the authors within 30 days. Reviewers will investigate corrections on the article and decide on suitability or if necessary, request more revisions. The review result and opinions of reviewers will be investigated by the editor within maximum 15 days. As a result of the investigation, the editor will communicate the final decision about the manuscript to the author. Rejected manuscripts will be archived.

**Article Withdrawal:** Author(s) who wish to withdraw their manuscript during assessment must communicate a memo related to the topic with wet signature to the publication board via the journal email address [tjbdergi@gmail.com](mailto:tjbdergi@gmail.com). The Publication Board will investigate the withdrawal request and respond within maximum 15 days. Author(s) of manuscripts with request denied by the Publication Board will not be able to send their manuscript to another journal. If the author(s) become aware of any mistakes or errors related to the study after publication, in the early submission or review stages, they are obliged to cooperate with the journal editor. The author(s) must have the right to use any data which does not belong to themselves and must have documents showing necessary permissions related to the research/analysis.

The editors carefully manage processes to ensure development of the journal and increase the quality of published studies. In situations with suspicions raised about copyright or plagiarism for any manuscript in the publication stage, review stage or as unpublished manuscripts, the Publication Board of *Geol. Bull. Turkey* will begin an investigation related to the manuscript. If the investigation identifies copyright and plagiarism suspicions related to the manuscript, the Publication Board will withdraw the manuscript in the review stage making a detailed explanation and report to the author(s) within 15 days.

**Confidentiality:** All personal information in the *Geol. Bull. Turkey* system is used for scientific purposes and will not be shared with third parties.

**Disclaimer:** The chief editor and Publication Board members are not responsible for the opinions of authors or manuscript content. The authors are responsible for the ethical originality and possible errors in their manuscripts. The authors are responsible for all errors before final reading (proofreading) and that may occur when formatting pages. Errors occurring after final proofreading are the responsibility of the journal authorities.

# TÜRKİYE JEOLJİ BÜLTENİ

*Geological Bulletin of Turkey*

Nisan 2023 Cilt 66 Sayı 2  
April 2023 Volume 66 Issue 2

**Erman Divilioğlu, Ayşe Orhan**

**Avanos (Nevşehir, Orta Anadolu) Yöresindeki Geç Kretase Yaşlı Alkalen Plütonik ve Subvolkanik Kayaçların Jeokimyası, Mineral Kimyası ve Kristallenme Koşulları**

*Geochemistry, Mineral Chemistry and Crystallization Conditions of Late Cretaceous Alkaline Plutonic and Subvolcanic Rocks in Avanos (Nevşehir, Central Anatolia)..... 159*

**Lütfiye Akın, H. Evren Çubukçu**

**Orta Anadolu Volkanik Bölgesi'nde (OAVB) Piroklastik Kayacın Hidrotermal Alterasyonu Sırasında Gözlenen Mineralojik ve Jeokimyasal Değişimler: Doğal Oluşum Koşullarının Simülasyonu**

*Mineralogical and Geochemical Changes During Hydrothermal Alteration of Pyroclastic Rock in the Central Anatolian Volcanic Province (CAVP): Simulating Natural Formation Conditions..... 189*

**Uğur Oran, Ahmet Evren Erginal**

**Potentially Toxic Element-Induced Ecological Risk Assessment of Kilitbahir Port, Çanakkale, Türkiye**

*Kilitbahir Limanı'nın (Çanakkale, Türkiye) Toksik Element Kaynaklı Potansiyel Ekolojik Risk Değerlendirmesi..... 211*

**Habibe Eren Köroğlu, Elif Akıska, Zehra Karakaş, Sinan Akıska**

**Yakacık (KB-Ankara) Bölgesi Manyezit Damarlarının Oluşumu ve Kökeni**

*Formation and Origin of Magnesite Veins in Yakacık Area (NW-Ankara)..... 223*

**Dilek Kabakci Kurgun, Mustafa Gurhan Yalcin, Gulsum Ozlem Elpek, Iosif Volfson**

**Physical, Chemical and Mineralogical Properties of Gallstones obtained from Antalya Province of Turkey**

*Türkiye'nin Antalya İlinde Safra Kesesi Taşlarının Fiziksel, Kimyasal ve Mineralojik Özelliklerinin Analizi..... 257*

## **Türkiye Jeoloji Bülteni makale dizin ve özleri:**

Emerging Sources Citation Index (ESCI), Georef, Geotitles, Geoscience Documentation, Geo Archive, Geo Abstracts, Mineralogical Abstracts, EBSCO, SOBIAD ve ULAKBİM TR Dizin Veri Tabanlarında yer almaktadır.

## **Geological Bulletin of Turkey is indexed and abstracted in:**

Emerging Sources Citation Index (ESCI), Georef, Geotitles, Geoscience Documentation, Geo Archive, Geo Abstracts, Mineralogical Abstracts, EBSCO, SOBIAD and ULAKBİM TR Dizin Databases.

### **Yazışma Adresi**

TMMOB Jeoloji Mühendisleri Odası  
PK. 464 Yenişehir, 06410 Ankara  
Tel: (0312) 434 36 01  
Faks: (0312) 434 23 88  
E-Posta: [tjb@jmo.org.tr](mailto:tjb@jmo.org.tr)  
URL: [www.jmo.org.tr](http://www.jmo.org.tr)

### **Corresponding Address**

UCTEA Chamber of Geological Engineers of Turkey  
PO Box 464 Yenişehir, TR-06410 Ankara  
Phone: +90 312 434 36 01  
Fax: +90 312 434 23 88  
E-Mail: [tjb@jmo.org.tr](mailto:tjb@jmo.org.tr)  
URL: [www.jmo.org.tr](http://www.jmo.org.tr)