

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**VAN ÇEVRESİNDEKİ ALKALİ GÖLLER (VAN VE
ERÇEK) VE HİDROTERMAL SULARDA KATI-SIVI
ETKİLEŞİMİ SIRASINDAKİ Zr, Hf VE NTE'NİN
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

Yük. Müh. Gülşah ÖZEK

Doktora Tezi

Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr. Ahmet ŞAŞMAZ

OCAK-2020

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

VAN ÇEVRESİNDEKİ ALKALİ GÖLLER (VAN VE
ERÇEK) VE HİDROTHERMAL SULARDA KATI-SIVI
ETKİLEŞİMİ SIRASINDAKİ Zr, Hf VE NTE'NİN
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ
Yük. Müh. GÜLŞAH ÖZEK
(172116201)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 20.11.2019

Tezin Savunulduğu Tarih: 10.01.2020

Tez Danışmanı: Prof.Dr. Ahmet ŞAŞMAZ

Diğer Jüri Üyeleri: Prof.Dr. Hulusi KARGI

Doç.Dr. Bünyamin AKGÜL

Dr. Öğr. Üyesi Mehmet ALTUNBEY

Dr. Öğr. Üyesi Özlem ERDEM

ÖNSÖZ

‘Van çevresindeki alkali göller (Van ve Erçek) ve hidrotermal sularda katı-sıvı etkileşimi sırasındaki Zr, Hf ve NTE’nin davranışlarının incelenmesi’ konulu bu çalışma Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’nde 2013-2020 tarihleri arasında doktora çalışması olarak hazırlanmıştır. Bu çalışma, TÜBİTAK 118Y319 nolu proje kapsamında desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK’a teşekkür ederim.

Tezin hazırlanması sırasında yardımlarını gördüğüm danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet ŞAŞMAZ’a, kimyasal analiz çalışmalarının yapılmasına yardımcı olan ve yorumlanmasına katkı veren Prof.Dr. Paolo CENSİ (Palermo Üniversitesi, İtalya) ve Dr. Marianna CANGEMİ (INGV-Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia-Palermo)’ ye ve doktora çalışmam boyunca beni destekleyen, teşvik eden sevgili eşime, anneme ve babama çok teşekkür ederim.

Gülşah ÖZEK
Elazığ – 2020

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET	V
ABSTRACT	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ	VII
TABLolar LİSTESİ	IX
KISALTMALAR LİSTESİ	X
1. GİRİŞ	1
1.1. Genel Bilgiler	1
1.2. Nadir Toprak Elementlerinin Su Jeokimyası	3
1.3. Nadir Toprak Elementlerinin Normalizasyonu	5
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	7
2.1. Bölgesel Çalışmalar	7
2.2. Zr, Hf ve REE İle İlgili Çalışmalar	18
3. BÖLGESEL JEOLojİ	25
4. MATERYAL VE METOD	35
4.1. Örnekleme ve Analitik Yöntemler	35
4.2. Sular da Zr, Hf ve REE Analizleri	42
4.3. Türleştirme Hesaplamaları ve Doygunluk İndeksleri	42
4.4. REE Anomalilerini Belirleme Denklemi	42
5. BULGULAR	43
5.1. Suların Fiziko-Kimyasal Özellikleri ve Ana Element Bileşimi	43
5.2. Zr, Hf ve Diğer İz Elementler	45
5.3. Zr ve Hf Türleştirme Hesaplamaları	48
5.4. REE Konsantrasyonları	51
5.5. REE Türleştirme Hesaplamaları	57
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	58

6.1. Zr ve Hf	58
6.2. REE Konsantrasyonları	61
KAYNAKLAR.....	64
ÖZGEÇMİŞ.....	78



ÖZET

Bu proje de, Van çevresindeki alkalin göller ve termal su kaynakları üzerinde doğal şartlarda oluşan katı-sıvı etkileşimi sırasındaki Zr, Hf ve NTE davranışları incelenmiştir. Alkalin göller ve hidrotermal sıcak sularda, başlıca fiziko kimyasal parametreler, anyon ve katyon içerikleri, Zr, Hf ve diğer iz element içerikleri ve nadir toprak element konsantrasyonlar analiz edilmiştir. Bölgedeki hem göl, hem de termal kaynaklar için Zr/Hf, Y/Ho, Ce/Ce*, Eu/Eu*, Pr/Pr* oranları ile LREE, MREE ve HREE değerleri belirlenerek, bu suların hangi nadir toprak element içerikleri açısından zenginleşmiş oldukları saptanmıştır. Çalışma alanındaki suların oluşum koşulları dikkate alınarak, yapılan termodinamik PHREEQC hesaplamaları, çözünmüş REE spesifikasyonunun karbonat kompleksleri tarafından yönetildiğini göstermektedir. Alkalin göl sularında en önemli kompleks tür $[REE (CO_3)_2]^-$ iken, asitli termal sularda ise en bol olan kompleks ise $[REE (CO_3)]^+$ olduğu tespit edilmiştir. Asidik termal sularda, termodinamik PHREEQC hesaplamaları, Eu^{3+} sulu spesifikasyonun, önceki çalışmaların göstergeleriyle uyumlu olarak, karbonat $[Eu(CO_3)]^+$ ve karışık hidroksil karbonat $[Eu(OH)CO_3]$ şeklinde olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Zr, Hf, Nadir Toprak Elementleri (NTE), Göl Suyu, Termal Su, Van, Türkiye

ABSTRACT

INVESTIGATION OF ZR, HF AND REE BEHAVIORS IN ALKALI LAKES AND THERMAL WATERS AROUND VAN, TURKEY

In this study, Zr, Hf and NTE behaviors during natural solid-liquid interaction on alkaline lakes and hydrothermal water sources around Van Lake were investigated. Major anion and cation contents, Zr, Hf, trace and rare earth element concentrations and their physicochemical parameters of alkaline lakes and thermal waters were measured. It was determined which rare earth elements enriched in these waters by determining Zr / Hf and Y/Ho, Ce/Ce*, Eu/Eu*, Pr/Pr* ratios and LREE, MREE and HREE values for both lake water and thermal springs. Thermodynamic PHREEQC calculations taking into account the formation conditions in the study area indicated that the dissolved REE specification was governed by carbonate complexes. The most important species in the alkaline lake waters were $[\text{REE}(\text{CO}_3)_2]^-$ and the most common complex in acidic thermal waters was $[\text{REE}(\text{CO}_3)]^+$. In acidic thermal waters, thermodynamic PHREEQC calculations showed that the Eu^{3+} aqueous specification was carbonate $[\text{Eu}(\text{CO}_3)]^+$ and mixed hydroxyl carbonate $[\text{Eu}(\text{OH})\text{CO}_3]$, consistent with the indicators of previous studies.

Keywords: Zr, Hf, Rare Earth Element (REE), lake water, Thermal water, Van, Turkey

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1. Çalışma alanı su örneklerine ait lokasyon haritası.....	26
Şekil 3.2. Van Gölü bölgesinin basiteştirilmiş jeoloji haritası	27
Şekil 3.3. Bitlis Metamorfikleri'ne ait kalkıştılar (Van-Çatak yol yarması).	28
Şekil 3.4. Bitlis Metamorfikleri'ne ait mikasistler (Van Çatak yol yarması).	28
Şekil 3.5. Bitlis Metamorfikleri'ne ait mermerlerin görüntüsü (Başkale-Yüksekova yolu).29	
Şekil 3.6. Bitlis Metamorfikleri-Yüksekova Karmaşığı dokanağı (Van-Bahşesaray yol yarması	29
Şekil 3.7. Yüksekova Karmaşığı'na ait diyoritik kayalar	30
Şekil 3.8. Yüksekova Karmaşığı'na ait subvolkanik kayalar	30
Şekil 3.9. Taşkapı termal (Erciş) ve Van yöresinde gözlenen volkanitlerin görüntüsü.	31
Şekil 4.1. Çukur (Güroymak-Bitlis) termal suya ait kaplıca havuzunun görüntüsü.	37
Şekil 4.2. Nemrut Gölü (Tatvan) kenarında termal su çıkışının görüntüsü.	37
Şekil 4.3 Gülsuhan (Tatvan) termal suyu çıkış görüntüsü.	38
Şekil 4.4. Taşkapı (Erciş) termal su havuzu.	38
Şekil 4.5. Hasanabdal (Erciş) termal su çıkış noktası	35
Şekil 4.6. Çaybağı (Özalp) termal su çıkış noktası	36
Şekil 4.7. Dereiçi (Başkale) termal su çıkış noktası ve traverten havuzları.	36
Şekil 4.8. Zereni (Başkale) sıcak su çıkış havuzu	37
Şekil 5.1. Çalışma alanındaki suların anyon ve katyon dağılımına göre sınıflandırılması .	44
Şekil 5.2. Çalışma alanındaki sularda Zr ve Hf değişimi.	46
Şekil 5.3. Çalışma alanındaki göl sularının Post Avustralya Şeyl'lerine (PAAS) göre normalize edilmiş REE grafiği.	55
Şekil 5.4. Çalışma alanındaki termal sularının Post Avustralya Şeyl'lerine (PAAS) göre normalize edilmiş REE grafiği.	55
Şekil 5.5. Şeyl' e göre normalize edilmiş REE dağılımının üçgen diyagramda yüzde olarak gösterilmesi	56

Şekil 5.6. Ce/Ce* ile Pr/Pr* arasındaki değişim diyagramı	56
Şekil 6.1. Çalışma alanındaki Zr/Hf ve pCa ilişkisi	60
Şekil 6.2. Çalışma alanındaki göl ve termal suların Zr/Hf ve Y/Ho oranları ve farklı ortamlardaki sularla karşılaştırılması	58



TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 4.1. Çalışma alanındaki lokasyonlar, koordinatlar ve her bir lokasyon için yaygın jeolojik birimler.....	41
Tablo 5.1: Çalışma alanındaki göl ve termal suların fiziko-kimyasal parametreleri, anyon ve katyon analiz sonuçları.	47
Tablo 5.2: Çalışma alanındaki göl ve termal sulardaki Hf, Zr ve diğer iz element analiz sonuçları.	49
Tablo 5.3: Çalışma alanındaki göl ve termal sularındaki nadir toprak elementleri analiz sonuçları (Analizler ppb olarak verilmiştir).	54

KISALTMALAR LİSTESİ

REEE	: Nadir Toprak Elementleri
LREE	: Hafif Nadir Toprak Elementleri
MREEE	: Orta Nadir Toprak Elementleri
HREEE	: Ağır Nadir Toprak Elementleri
Zr	: Zirkonyum
Hf	: Hafniyum

1. GİRİŞ

1.1. Genel Bilgiler

Atom numarası 40 olan zirkonyum ile 72 olan hafniyum periyodik tablonun IV-A alt grubuna ait titanyum ailesindendir. Çok benzer kimyasal özelliklere sahip olan zirkonyum ve hafniyum, tabiatta sabit bir oranda birlikte bulunurlar. % 0.028 bolluğu ile zirkonyum, yerkabuğundaki elementler arasında 11. sırada yer alır ve Cu, Pb, Ni, Zn gibi bilinen bazı diğer metallere göre daha fazla bolluğa sahiptir. Zirkonyum en az 37 değişik mineral içinde bulunmasına rağmen ticari önemi olan mineralleri Zirkon ($ZrSiO_4$) ve Baydellit (ZrO_2) dir. Zirkonyum üretiminde zirkon ve baydellit mineralleri kullanılır. Zirkonyum içeren mineraller genellikle % 1-4 oranında hafniyum içerirler. Zirkonyum mineralleri dere, göl, nehir ve deniz plaserlerinde rutil, ilmenit, monazit gibi ağır minerallerle birlikte tabii olarak zenginleşirler. Zr ve Hf jeokimyasal olarak aynı oksidasyon durumu (4+) ve benzer iyonik yarıçaplara (Zr 0.84 ve Hf 0.83 Å) sahiptirler (DPT, 2001). Literatürde, çözelti içerisinde Zr ve Hf'nin jeokimyasal davranışları konusunda REE'ye oranla çok az bilgi yer almaktadır. Son birkaç on yılda, farklı fazlar arasındaki farklılaşma işlemleri sırasında REE ve Y (itriyum) ile Zr ve Hf'un jeokimyasal davranışlarını hakkında pek çok çalışma yapılmıştır (Greaves vd., 1994; Bau, 1996, 1999; Censi vd., 2014, 2015; Inguaggiato vd., 2015). REE, doğal su sistemlerinde meydana gelen çeşitli jeokimyasal süreçler için izleyici olarak kullanılmaktadır (Piper ve Bau, 2013; Varekamp, 2015). REE; La'dan Nd'ye hafif nadir toprak elementleri (LREE), Sm'den Dy'ye orta nadir toprak elementleri (MREE) ve Ho'dan Lu'ya ağır nadir toprak elementleri (HREE) olmak üzere üç gruba ayrılır. Zr, Hf ve REE çözünmüş faz dağılımı, suyun ana anyon bileşiminin bir fonksiyonu olarak, fizikokimyasal koşullar, su-kayaç etkileşimleri ve farklı kompleksleşme durumlarının sonucuna bağlı olarak değişmektedir (Bau, 1996; Ruberti vd., 2002; Wood, 2003).

Okyanus suyunda çözünmüş Zr, Hf ve REE içeriklerinin, karasal kökenli hidrotermal girdiler (nehir veya atmosferik) ve kompleksleşmiş bileşiklerin varlığı ile yakından ilişkilidir. Okyanus ortası sırtlardaki kanallardan çıkan hidrotermal akışkanlar, deniz suyuna kıyasla daha yüksek REE içeriği ile karakterize edilmektedir. Bununla birlikte, Fe ve Mn-oksit-hidroksitlerin, oksitlenmiş deniz suyu ile indirgenmiş hidrotermal akışkanlar arayüzündeki çöktürme işlemi REE'yi çözünmüş fazdan uzaklaştırmaktadır (Olivarez ve Owen, 1989; Bau ve Dulski, 1999). Son işlem dikkate alındığında, hidrotermal kanallardan çıkan akışkanların deniz suyundaki REE'lerin kaynağı olabilme olasılığını ortadan kaldırmaktadır (Wood, 2003). Atmosferik olarak taşınan toz, çözünmüş REE'lerde karakteristik bir jeokimyasal değişikliğe yol açmaktadır (Greaves vd., 1999). Önceki çalışmalar, atmosferik tozların deniz suyunda önemli bir REE zenginleşmesine neden olduğunu ileri sürmektedir (Greaves vd., 1994; 1999). Akdeniz, kıta içi bir havzadır ve atmosferik serpinti çözünmesinin etkileri çözünmüş REE dağılımında kolayca görülmektedir (Greaves vd., 1991; Censi vd., 2004, 2007), ancak Zr ve Hf' un davranışları konusunda bu bölgelerle ilgili elimizde herhangi bir bilgi mevcut değildir. Doğal sularda sadece birkaç çalışma, Zr ve Hf üzerine odaklanmıştır (Godfrey ve Field, 2008; Godfrey vd., 2009; Censi vd., 2015; Inguaggiato vd., 2015). Son on yıl boyunca, bilim insanları, dikkatlerini sulu sistemde Zr ve Hf içeren jeokimyasal süreçlere odaklanmış ve bu elementleri genellikle Y-Ho ile Nb-Ta birliktelikleri, okyanuslardaki su kütleleri için jeokimyasal izleyici olarak kullanılabileceğini kabul etmişlerdir (Firdaus vd., 2011; Frank, 2011). Deniz suyundaki Zr/Hf değerler; kondritler, kıtasal karasal kayalar ve tatlı su kaynaklarına göre daha yüksektir ve bu da Zr-Hf element çiftlerinde bir farklılaşmanın olduğunu işaret etmektedir (Godfrey ve Field, 2008). Dünyanın farklı alanlarında gözlenen alkalın göl sularında gözlenen REE' nin davranışları hakkında yeterince veriye rastlanmamıştır (Johannesson ve Lyons, 1994). Bununla birlikte, asit volkanik göllerdeki

REE' lerin davranışları konusunda birçok araştırmacı tarafından (Ayers, 2012; Colvin vd., 2013; Varekamp, 2015) önemli veriler elde edilmiş olmasına rağmen, bu göllerdeki çözünmüş Zr ve Hf'nin jeokimyası hakkında hala yeterince veri bulunmamaktadır (Inguaggiato vd., 2015, 2016). Van Gölü çevresinde çok sayıda alkalın göl ve farklı sistemlere bağlı olarak gelişmiş çok sayıda sıcak su kaynağının bulunması nedeniyle, bu bölgenin farklı özelliklere sahip sulardaki REE, Zr ve Hf'nin jeokimyasal davranışını incelemek için ideal bir doğal sistem olduğu düşünülmektedir. Bu amaçla, yöredeki hem pH aralığı 7.95 ile 9.91 arasında değişen alkalın göl suları, hem de sıcaklıkları 20.6 ila 67.4 °C ve pH'ı 5.84 ile 7.3 arasında değişen sıcak su kaynaklarının anyon, katyon, iz elementler, Zr, Hf ve REE bileşenleri analiz edilerek, bu sulardaki Zr, Hf ve REE davranışları kapsamlı olarak incelenmektedir.

1.2. Nadir Toprak Elementlerinin Su Jeokimyası

Nadir toprak elementleri periyodik cetvelde lantanitler olarak f-bloğuna ait olup, genellikle hafif (La, Ce, Pr, Nd, Pm), orta (Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) ve ağır (Ho, Er, Tm, Yb, Lu) nadir toprak elementleri olmak üzere 3 gruba ayrılmış 15 elementten oluşan bir gruptur. Prometyum (Pm) bu çalışmanın odağı dışındaki radyoaktif bir lantanittir. Harici elektronik konfigürasyon, bu elementlere oldukça benzer kimyasal özellikler kazandıran iç 4f orbitallerinin dolmasıyla La'dan Lu'ya değişir. Bununla birlikte, çekirdeğe en yakın 4f orbitalinin aşamalı olarak doldurulması, atom sayısını artıran iyonik yarıçapın kademeli olarak azalmasından oluşan, "Lantan Büzülmesi" olarak bilinen bir olguyu tetiklemektedir (Shannon, 1976). Bu seride birbirini takip eden iki metalin yarıçapları arasındaki fark ($\sim 0.01 \text{ \AA}$), diğer periyotlarda bulunan metaller arasındaki farktan daha azdır. Soldan sağa doğru ilerlerken baş kuantum sayısı sabit kalırken f orbitallerine elektron girmektedir. F orbitallerindeki elektronların perdeleme etkisi zayıf olduğundan, atom numarası arttıkça

etkin çekirdek yükü de artmaktadır. Etkin çekirdek yükünün artması da yarıçapı azaltmaktadır. Lantanitlerde soldan sağa doğru ilerlerken metallerin yarıçaplarındaki farkın küçük olduğundan, lantanitlerin özellikleri birbirine benzerlik göstermektedir. Doğal sularda, lantanitler, üç değerlikli oksidasyon durumuyla çözelti halinde baskın halde iken, +4 değerlikli Ce ve +2 değerlikli Eu, sırasıyla oksitlenmiş durumda ve aşırı indirgenmiş durumda ortaya çıkmaktadır. Y, f-elektronlarına sahip olmamasına rağmen, ağır REE'ye dahil edilir, çünkü Ho ile karşılaştırıldığında benzer iyonik yarıçap ve aynı oksidasyon durumuyla (+3) karakterize edilir. Bazen bazı REE normalleştirilmiş eğrilerinde veya REE dağılım katsayıları dizileri, Rafine Spin Eşleştirme enerji teorisine göre açıklanan tetrad adı verilen dört farklı eğriye bölünebilir (Reisfeld ve Jorgensen, 1977; Jorgensen, 1979).

REE, farklı inorganik bileşiklere sahip karbonat, hidroksit, sülfat, flor, klor ve fosfat gibi güçlü kompleksler oluşturur (Wood vd., 2003). REE'nin inorganik bileşikleri yüksek stabilite sabiti nedeniyle, sadece küçük bir REE yüzdesi serbest hidratlı iyonlar (REE^{3+}) olarak çözelti içinde gözlenmektedir (Wood, 1990; Luo ve Byrne, 2004). REE kompleksleri ve bollukları, komplekslerin stabilite sabitine ve çözeltideki anyon bileşiklerinin nispi konsantrasyonuna bağlıdır. Karbonat, florür, fosfat ve hidroksit içeren üç değerlikli REE komplekslerinin stabilite sabitleri REE serisi boyunca artarken, REE komplekslerinin klorür içeren stabilite sabitleri REE serisi boyunca azalır (Wood, 1990; Luo ve Byrne, 2004). Özellikle klorür bileşikleri, 200 °C'nin altındaki sıcaklıklarda REE ile zayıf kompleksler oluşturur, REE-klorür kompleksi stabilitesi sıcaklıkla artar (Wood vd., 2003). SO_4^{2-} ligandlı REE komplekslerinin sabitleri, neredeyse düz bir dağılım ve hafif bir şişkinlik etkisi gösteren geniş bir aralıkta değişmez (Johannesson vd., 1996). Neredeyse nötr pH'lı (deniz suyu dahil) sudaki REE esas olarak karbonat kompleksleri $[REE (CO_3)]^+$

ve $[\text{REE}(\text{CO}_3)_2]^-$ tarafından yönetilmekte olup, güçlü asitli sularda karbonat bileşiklerinin rolü önemsizdir (Byrne vd., 2002).

Aynı yük ve benzer iyonik yarıçapa sahip (sırasıyla 1.019 ve 1.015 Å), Y ve Ho birincil işlemler sırasında aynı grup elementlerle lantanid grubunun diğer elementlerine benzer davranış sergilerler. Sonuç olarak, kayalardaki Y/Ho imzası kondritik değere yakındır (Jochum vd., 1988). Aksine, bu durum sulu çözeltiler içeren ikincil işlemler sırasında bu değerden sapmaktadır.

Saf silikat eriyiğinin katılaşması sırasında, bu elementler, esas olarak lantanid büzülmesinden dolayı düzgün normalleştirilmiş eğrileri gösteren CHARGE ve RADIUS kontrollüdür (CHARAC). Çoğunlukla REE, yüksek oranda evrimleşmiş magmaların (>70 SiO₂) katılaşması sırasında ve sulu çözeltide düzensiz normalize edilmiş eğriler gösterir. Bu da, REE'nin dağılımının sadece yük ve iyon yarıçapına bağlı olmadığını, diğer işlemlerin REE dağılımını etkilediğini göstermektedir (Bau, 1996).

1.3. Nadir Toprak Elementlerinin Normalizasyonu

Bütün elementler Oddo Harkinslerin etkisi ile tanımlanır, burada garip atomik numaralandırılmış elementlerin kozmik bolluğu, komşu elementlere göre daha düşüktür. REE, Oddo Harkins etkisinden etkilenen elementlerin mükemmel bir örneğidir. Eğer REE bolluğu atom numarasına karşı çizilirse, Oddo Harkins etkisi gösterilir. Bu etkiden kaçınmanın ortak yolu, REE'yi doğal malzemelere normalleştirmektir. En yaygın kullanılan standart malzemeler şunlardır: Post Avustralya Şeylleri (PAAS), Üst Kıtasal Kabuk (ÜKK) ve ortalama kondritlerdir (Piper vd., 2013). ÜKK ve PAAS, REE serisi boyunca azalan benzer bir REE dağılımı gösterir. Aksine, REE'nin ortalama kondrit içindeki dağılımı, ÜKK ve PAAS'a göre farklıdır ve 2 büyüklük derecesine kadar daha

düşük REE konsantrasyonu gösterir. Dahası, PAAS ve ÜKK ortalama kondrite göre daha yüksek LREEE / MREE ve LREE / HREE oranlarına sahiptir. REE'nin normalleşmesi, REE'nin fraksiyonlanmasını oluşturan farklı fazları içeren işlemleri değerlendirmek için REE modellerini karşılaştırmak için kullanılır. Son yıllarda, volkan-hidrotermal akışkanlarda çözünmüş olan REE, akışkanlar ve ana kayalar arasındaki su-kaya etkileşimi süreçlerini değerlendirmek için yerel kayalara normalleşmeye başlamıştır (Varekamp vd., 2015).

1.4. Zr ve Hf' un Su Jeokimyası

Zr ve Hf periyodik cetvelin IVB grubuna ait geçiş metallere aittir. Bu elementler aynı oksidasyon değerlerine (+4) ve benzer iyon yarıçapına (Zr 0.84 ve Hf 0.83 Å) sahiptirler. Zr ve Hf'nin çözelti içindeki davranışları konusunda (REE'ye kıyasla) çok az bilgi vardır. Nötre yakın sularda, bu elementlerin kompleksleşmesinde hidroksil grupları $Zr(OH)_4$, $Hf(OH)_4$, $Zr(OH)_5^-$, $Hf(OH)_5^-$ hakimdir (Byrne, 2002). Üstelik de $Zr(OH)_4$ ve $Hf(OH)_5^-$ kompleksleri, florür ve klorür bileşikli Zr- ve Hf- kompleksleri (Pershina vd., 2002; Monroy vd., 2010) hidrotermal ortamlarda stabil olsa bile, nötre yakın sularda baskın olan türlerdir (Censi vd., 2014a,b). Bununla birlikte, yüksek asidik pH'lı ortamlarda Zr ve Hf kompleksleri hakkında çok az bilgi olmasına karşın, doğal deniz ve kara sularında ise bu durum tamamen farklıdır. Saf silikat eriyiğinin katılaşması sırasında, Zr ve Hf, Y ve Ho genellikle, yük ve yarıçap ile kontrol edilir. Zr/Hf oranları $SiO_2 < 70\%$ olan kayalarda, kondrite yakın oranlardadır (≈ 36.6 ; Jochum vd., 1986), sulu çözelti içerisinde ise çöktürülmüş süper-kondritik oranlar saptanmıştır (Firdaus vd., 2011). Katı-sıvı işlemlerde, iyonik yarıçap ve yük, kompleksleşme olayları nedeniyle Zr-Hf farklılaşmasını etkilememektedir (Bau, 1996)

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Bu bölüm iki kısımdan oluşmaktadır. İlk bölümde Van ve çevresinde gerçekleştirilen bölgesel çalışmalar, diğerinde ise dünyada farklı bölge ve ortamlarda yapılmış olan Zr, Hf ve REE' nin jeokimyası ve davranışları üzerine olan çalışmalar özetlenecektir.

2.1. Bölgesel Çalışmalar

İnceleme alanı ve yakın çevresinde genel jeoloji, hidrojeoloji, depremsellik ve Van Gölü ve çevresinin çevre kirliliğini konu alan çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalara ait bulgular aşağıda özetlenmeye çalışılmıştır.

Özkaymak (2003), Van bölgesi ve çevresi üzerinde hâkim olan etkin aktif tektonizmayı ortaya çıkaran veriler elde edildiği belirtmiştir. Van Gölü havzası jeodinamik evrelerinin tüm oluşum mekanizmaları incelenerek bu oluşumları meydana getirecek mevcut yapısal unsurlar bölgedeki aktif tektoniği karakterize eden faylar, çatlaklar, yelpazeler ve teraslar detaylı bir şekilde incelenmiştir. Çalışma da Van ve çevresinde son yıllarda küçük ve orta şiddetli çok sayıda deprem meydana geldiğinden dolayı tüm bu depremlerin oluşum mekanizmalarını anlayabilmek için tarihsel ve aletsel döneme ait bilgilerden faydalanılarak depremlerin zaman içerisindeki dağılımları incelenerek bölgede kuzey-güney sıkışmalarının etkin olduğunu, bölgenin doğrultu atımlı fayların hakim olduğu Karlıova eklemi batısı ile karşılaştırıldığında çok daha sıkışmalı bir tektonik rejime sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Özler (2005), Van Gevaş-Gürpınar ve Güzelsu karst kaynakları üzerinde yapmış olduğu hidrojeolojik çalışmalar sonucunda, bu kaynakların orojenik yapıların etkisiyle gelişen kırık, foliasyon, eklem, çatlak ve fay sistemlerine bağlı olarak oluştuğunu iddia etmiştir. Bölgedeki en önemli fayın GD-KB istikametindeki doğrultu atımlı Şamran fayı

olduğunu ve bu fayın karst sistemi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu belirtmiştir. Bu alanda bölgedeki en büyük debiye sahip olan Şamran kaynağı çıkış yapmaktadır. Bu kaynağın dışında irili ufaklı 59 kaynak daha bulunmaktadır. Bu kaynaklar yüzeysel akımların %92'sini oluşturmaktadır ve yıllık ortalama debisi $9.96 \text{ m}^3/\text{s}$ civarındadır. Bölgede ortalama yıllık yağış miktarı 336-650 mm arasında değişmekte olup, yarı kurak bir bölgede gözlenen alanda derin karstın gelişimini engellemiştir. İnceleme alanından beslenen kaynakların debi değişimlerinin az olması, karstlaşmanın iyi derecede gelişmediğini kanıtlamaktadır.

Çiftçi vd. (2008), evsel ve sanayi atıklarından kaynaklanan kirlilik ile tarımsal kirlenme çalışma dışında tutulmuş, jeolojik çevre üzerinde durulmuştur. Bu bağlamda Van Gölü ve çevresinde bulunan maden işletmeleri, endüstriyel hammadde ocakları, işletmeye konu olmamış mineralizasyon bölgeleri, doğal radyasyon kirliliği ve jeotermal sahalardan kaynaklanan çevresel etkiler incelenmiştir. Bölgedeki özgün jeokimyasal bileşim, Van kapalı havzasındaki kalabalık insan yerleşimleri ve sanayileşme nedeniyle giderek değişmekte olan Van Gölü'nün insan kaynaklı kirleticiler mi yoksa uzun dönemler boyunca hangi jeokimyasal riskler altında olduğu bu çalışma da incelenmiş, bu değişimde havzanın jeolojik yapısının rolü de tartışılmıştır. Bu çalışmada Van Gölü kapalı havzasındaki maden yataklarının lokasyon haritaları tekrar incelenerek güncellenmiş, maden işletme tesisleri ve jeolojik lokasyonlardan meydana gelen kirleticilerin Van Gölü'ne olan etkileri incelenmiş ve değerlendirilmiştir. Bölgedeki bu doğal mineralizasyon ve alterasyon alanlarının ortaya konulmasında uzaktan algılama teknikleri kullanılmış ve bu bölgelerdeki erozyon potansiyeli sayısal eğim haritaları kullanılarak tartışılmış ve sonuç olarak; Van Gölü kapalı havzasında yürütülen kum-çakıl, pomza, taş ocağı, maden

işletmesi gibi tüm faaliyetlerin doğal erozyonu hızlandığı, bunun da kimyasal kirliliğin yanı sıra göle taşınan malzemedeki artışa neden olduğunu belirtmişlerdir.

Batur vd. (2008), Van Gölü'nde su seviyesinin yıllar bazında arttığını ve bu yükselmenin, göl civarında sosyo-ekonomik faaliyetlerin azalmasına ve gerilemesine ve böylece Van Gölü civarının doğal afet bölgesi ilan edilmesine, 1655 m kotu altının yerleşime kapatılmasına ve 1652 m kotunun altındaki özel mülkiyetin kamulaştırılmasına neden olduğu vurgulanmıştır. Van Gölü, kapalı bir havzadır ve bu nedenle göldeki su seviyesi doğrudan havzaya hakim hidrometeorolojik değişkenlerin etkileşimine ve rejimine bağlı olarak değiştiği söylenmiştir. Bu çalışma da belirtilen bu hidrometeorolojik değişkenlerin, rastgele bir yapıya sahip olduğu için daha önce gözlenen sulak dönemler gelecekte de tekrarlanabilir su seviyesinin tekrar artabileceği belirtilmiştir. Bu çalışmada, Tatvan'da ölçülen 1944-2007 periyoduna ait yıllık ortalama su seviyeleri dikkate alınarak çoklu regresyon analizi yöntemi ile su seviyesi modellenmeye çalışılmıştır. Yapılan bu çalışma da; Van gölü kotunun 2007 su yılı kotuna yakın kotlarda iken 1988 yılında gözlenmiş 775 mm'lik alansal yağış düşmesi durumunda 1 yılda 1996'daki seviyesine yükselebileceği belirtilmiş, daha önceki yıllarda gözlenmiş ardışık 4 yıllık yüksek yağış ve düşük buharlaşma periyotları gelecekte de tekrarlandığı düşünüldüğünde su seviyesi özel mülkiyetin kamulaştırıldığı 1652 m kotuna rahatlıkla yükselebileceği belirtilmiştir. Yapılan bu çalışma da hem geçmişte hem bugün Van Gölü'nde görülen su seviyesi yükselmesi problemi gelecekte de büyük ihtimalle tekrarlanacağı vurgulanmış ve bu problemin nedenini ve çözümünü belirlemede bu çalışma da belirtildiği gibi büyük veri problemleri ile karşılaşıldığı, Van gölü ve çevresi ile ilgili daha ayrıntılı çalışmalar yapılabilmesi için bir an önce göl üzerinde ölçüm ağıının kurulması ve gölün drenaj alanındaki

hidrometeorolojik ölçüm ağının geliştirilerek, göl giriş akımlarının daha iyi kontrol edilmesi gerektiği belirtilmiştir.

Haktanır vd. (2008), Van Gölü Havzasında, kayıt süresi 15 ile 27 yıl arasında değişen 5 adet akım rasat istasyonu kurulmuş ve bu bağlam da ölçülmüş yıllık taşkın pikleri (YTP) serilerine, ve kayıt süreleri 15 ile 45 yıl arasında değişen 4 adet yağış rasat istasyonunda ölçülüp 14 ardışık standart süreli yıllık yağmur pikleri (YYP) serilerine istatistiksel frekans analizi uygulanarak çalışma oluşturulmuştur. YTP frekans analizinde, parametreleri, MOM, MO, OAM, ve KBOAM yöntemleriyle hesaplanan, Gumbel, LN3, GED, P3, ve LP3 dağılımları alınmakta, ve Ki-kare, Kolmogorov- Smirnov, ve olasılık çizgisi korelasyon katsayısı uygunluk testlerinin üçünün ağırlıklı olarak değerlendirilmesi yapılarak en uygun ilk beş dağılımdan istenenler ile şiddet-süretekkerrür eğrilerinin çizildiği belirtilmiştir.

Özler (2008), Van gölünün doğusunda yer alan Van ova akiferinin 11 km genişliğinde, 14 km uzunluğunda olup yaklaşık 90 km² lik bir yüzey alanına sahip olduğu belirtilmiştir. Akiferin üzerinde Van ili yerleşimi bulunduğu ve Pliyo-Kuvaterner yaşlı Van gölü formasyonundan oluşan akiferin bir kıyı ovası akiferi niteliğinde olduğu belirtilmiştir. Van akiferinin alt akifer ve üst akifer olmak üzere iki kısımdan oluştuğunu ve akiferin toplam kalınlığı 150 m olduğu belirtilmiştir. Bu Van akiferini çevreleyen 480 km² lik havza için hazırlanan su bütçesine göre, yıllık toplam yağış miktarı 135 milyon m³ olduğunu, havzayı 7 derenin drene ettiği ve yıllık toplam akım miktarı 41 milyon m³ olduğu ve yine havzada ki buharlaşma-terleme miktarı ise 87 milyon m³ olduğu belirtilmiştir. Van gölü havzasında 33 kuyudan düzenli olarak numune alınmış ve 3 ayda bir yapılan ölçümlere göre, yeraltısuyu akım yönü doğudan batıya doğru olduğu ve yeraltısı seviyesi ise topografyaya paralel olarak azaldığı tespit edilmiştir. Bölge de yeraltısuyu en yüksek seviyesine Mart-

Nisan aylarında, en düşük seviyesine ise Temmuz-Ağustos aylarında ulaşıldığı bahsedilmiş ve bölge de bulunan 46 kuyudan düzenli olarak üç ayda bir su numuneleri toplanarak analiz edilmiştir. Yapılan çalışma da buna göre yeraltısuyu sıcaklığı 10-15 °C arasında değişen soğuk sular olduğu TDS değeri 300- 800 mg/l arasında değişen tatlı sular sınıfına dahil edildiği belirtilmiş, yine bu suların pH değeri 7-9.8 arasında değişen alkali sular sınıfında yer aldığı tespit edilmiştir. Yeraltısularının genellikle Mg-HCO₃ tipi sular olduğu akifer tuzlanma ve kirlenme tehditi altında olduğu ve Van gölünden Van akiferine doğru tuzlusu girişimi başladığı belirtilmiştir.

Elkatmış (2008), yapılan bu çalışma da denizden yüksekliği 1725 metre olan ve etrafı dağlarla çevrili olan Van'ın iklim özelliğinin karasal iklim tipi gösterse de ortasında küçük bir deniz karakteri gösteren Van Gölü'nün bulunması iklimin yumuşak geçmesine sebep olduğu vurgulamış, kış döneminde gölün ılık olması hava sıcaklığını yumuşatması ile beraber yazın gölün havayı serinletme özeliğine sahip olduğunu belirtmiştir. Uzun yıllar yapılan çalışmalar da rasat değerlerine göre aylık sıcaklık ortalamasının 8.8 °C de olduğu ve sıcaklık değerleri bakımından en yüksek değerler Temmuz ayında ölçüldüğü bu güne kadar maksimum değer olarak 27.07.1966 yılında 39.6 °C olarak ölçüldüğü belirtilmiştir. En düşük sıcaklık değeri ise 19.01.1964 de-28.9 °C olarak Ocak ayında ölçüldüğü belirtilmiştir. Van ilinde yağışlı gün ortalamasında 80-90 gün arasında olduğu ve yıllık yağış miktarı toplamı 380-700 mm arasında olduğu belirtilmiş, İlkbahar ve yaz aylarında sıcaklıklarda görülen yükselmeler sağanak yağışlara sebep olduğu belirtilmiştir. Van ve çevresinde kış dönemi olarak Ocak, Şubat ve Aralık ayında görüldüğü ve Van gölü çevresinde bulunan yerleşim yerleri Doğu Anadolu bölgesinin diğer yerlerine nazaran daha yumuşak geçtiği belirtilmiş, bölge de sıcaklığın sıfır derecenin altında olduğu donlu günler sayısı yıllık ortalaması 132 gün olduğundan bahsedilmektedir. Van bölgesinin güneşlenme

bakımından farklı bir öneme sahip olduğu, Van ilinde yılın 120 günü güneşli, 200 günü ise bulutlu ve 45 günü kapalı olmasının yanı sıra güneşlenme şiddeti 381.87 kalori/dakika/santimetre karelik değeri ile yurdumuzda Anamur'dan sonra en iyi güneş almaktaki sıralaması ile 2.sırada yer aldığı ve bu özeliği ile yaz turizmi ve Yenilenebilir Enerji elde edilmesine uygun şartları taşıdığı belirtilmiştir.

Şorman (2008), Ülkemizin en büyük sodalı gölü olan Van Gölü'nün su bütçesi belirlenmesinin 1999 ve 2000 yılları itibari ile yapıldığı ve bu sonuçların 1993-98 yılları için yapılan su bütçesi değerleri ile karşılaştırıldığı belirtilmiştir. Yapılan bu çalışma da geniş tabanlı bir literatür incelemesi yapılmış olup Van gölü üzerinde kurulan meteorolojik istasyon sayesinde bilgisayar ortamında saklanan veriler ile veri bankası oluşturulduğu belirtilmiştir. Yapılan bu çalışma da enerji denklemlerinin kullanılması ile hesaplanan gölün gerçek buharlaşma değerleri, Van ilinde yapılan ölçümler ve tavan buharlaşma değerleri ile karşılaştırılmış ve göl için alınabilecek önlemler belirtilmiştir.

Akyüz (2008), Van Gölü'nün su seviyesi ve çevresindeki diğer göllere ait su seviyeleri ve çevredeki meteorolojik istasyonlara ait yağış ve hava sıcaklığı verileriyle olan ilişkileri incelenmeye çalışılmıştır. Devlet Su İşleri (DSİ) tarafından ölçülen; 25-04 Erçek Göl Gözlem, 25-09 Nazik Göl Gözlem, 25-19 Aygır Göl Gözlem, 25-23/36 Van Göl Gözlem ve Elektrik İşleri Etüt İdaresi (EİE) tarafından ölçülen 2501 Van Tatvan 2508 Van 2510 Van Güzelkonak Göl Gözlem istasyonlarına ait günlük göl su seviyeleri, 2505 Bendimahi Çayı, 2507 Süfrezor Deresi, 2509 Hoşap Suyu, 2511 Güzelsu günlük akım verileri ve Devlet Meteoroloji İşleri (DMI) tarafından ölçülen Van, Van-Bahçesaray, Van-Başkale, Van Çaldıran, Van-Erçiş, Van-Gürpınar, Van-Muradiye, Van-Özalp, Bitlis-Tatvan istasyonlarına ait günlük toplam yağış ve günlük ortalama sıcaklık verileri kullanılmış bu istasyonlara ait göl su seviyelerinin kendi aralarındaki korelasyonları incelenmeye

alışılmıştır. Bu alışma da gl su seviyeleri ile hava sıcaklığı arasında güçlü bir ilişkinin olduğu tespit edildiğini belirtilmiştir.

Teltik vd. (2008), Van Gölü su seviyesinin son dönemlerde gözlenen 2 m civarındaki artışın, göldeki seviye değişimlerinin çok yönlü bir şekilde incelenmesine çalışılmış ve bu çalışmalar yapılırken, mevcut yöntemler kullanılması ile birlikte alternatif tahmin yöntemleri için arayışlar bařlandđı belirtilmiştir. Bu çalışmada, daha önceki yıllarda çalışılan (1943–2007 yılları arasında) Tatvan istasyonunda yapılan Van Gölü su seviyesinin aylık verilerine dayanan bir model belirlenmeye çalışılmış ve daha önceki çalışmalardan farklı olarak eldeki verinin tamamına tek bir eğilim çizgisi uydurmak yerine zaman serisinin önce İTÜ İnşaat Fakültesi’nde geliştirilen SEGMENTER adlı bilgisayar yazılımı ile homojen dönemlere ayrılmış ve her döneme ait eğilim çizgileri belirlenerek, verideki eğilim giderilmiş ve böylece yapılan gl su seviyesi tahminlerinin daha iyi anlaşılabilir seviyeye geldiği vurgulanmıştır.

Cengiz (2008), yapılan bu çalışma da Van Gölü seviye kayıtlarının analizi, geçmiş ve gelecekteki gllerin karakteriştiği ile bölgenin iklimi hakkında önemli bilgi verebileceği belirtilmiştir. Bu sebeple Van gölü seviye ölçümleri ve ölçüm kayıtları, su kaynaklarının planlanması, projelendirilmesi ve idaresi açısından önemli olduğu belirtilmiş ve bu alışma Türkiye’nin coğrafik olarak değişik bölgelerine yayılmış altı büyük göl seviyesinde tamamlanmıştır. Bu altı gl seviyesinin aylık ortalama serilerine dalgacık dönüşümü uygulanmış, sürekli dalgacık dönüşümünün global spektrumları, analiz edilen gl seviyelerinin periyodik yapı karakterleri açığa çıkarılarak farklı iklim bölgelerinde, aynı periyodik yapıya sahip göller belirlenmiştir.

Spendlingwimmer vd. (2008), Van Gölü Bölgesinin uluslararası başarılı bir turizm uğrağı konumuna getirmek için turizm alt yapı tesislerinin kurulması ve geliştirilmesi, Van

Gölü Bölgesinin ticari faaliyetlerin artması ve doğal ve tarihsel değerlerinin ortaya konulması, ekoturizm, sağlık ve spor yönleriyle turist çekmede de büyük önem taşımakta olduğu belirtilmiştir. Belirlenen bu amaçlara ulaşmak için, İl yönetiminin çok iyi olması gerektiği bu bağlamda örneğin, şehir su sağlama ve atık su işleme sistemi, Van Gölü ve derelerin ekosistem yönetiminin en önce çalışılması gerektiği belirtilmiştir. Ayrıca yapılan bu çalışma da kamuoyunun çevre duyarlılığını arttırmak için su tasarrufu ve halkın alışagelmış davranışsal değişikliklerini bilinçlendirme gerektiği belirtilmiştir.

Özgökçe vd. (2008), yapılan bu çalışma da Dünyanın en büyük sodalı gölü olan Van Gölü'nün kirliliği üzerine çalışılmıştır. Van Gölü kıyısı ile çevresinde bir milyon insan on farklı yerleşim biriminde yaşamakta oldukları tüm bu insanların atıklarının ya direkt veya dolaylı olarak Van Gölü'ne boşalttığı belirtilmiştir. Çalışma da beş yıllık periyotta Van Gölü kıyısında katı atık kirleticileri 8 başlıkta toplanmış ve kirleticilerin kirletme boyutları fotoğraflanarak Van Gölü'nün makro düzeyde kirlilik boyutu belirlenmeye çalışılmıştır. Çalışmada Van Gölü kıyısına en fazla katı atıklar; Van il merkezi, Erciş (Van), Tatvan (Bitlis), Gevaş (Van), Ahlat (Bitlis), Adilcevaz (Bitlis)'den geldiği tespit edilmiş ve şimdiden gölün kıyısında katı atık kirliliği gözle görülür düzeye ulaştığı ve katı atıkların bu şekilde atılması sonucunda on yıla kadar Van Gölü'nün taşıma kapasitesinin çok üstüne çıkabileceği tespit edilmiştir.

Kılıçel vd. (2008a.), yapılan bu çalışmada, Van ve çevresinin şehir çöplerinin döküldüğü alanlardaki toprakların bazı ağır metal içerikleri incelenmiş ve bunun sonuçları ortaya koyulmaya çalışılmıştır. Van şehir çöplüğünün döküldüğü bölgede daha önceden belirlenen ölçüm merkezlerinin 15-20 cm derinliklerinden alınan toprak numuneleri, kurutma, öğütme ve eleme işlemlerinden sonra 1'er gram tartılmış ve elde edilen çözeltilerin ağır metal içerikleri alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi metodu ile

incelenmeye çalışılmıştır. Yapılan bu çalışma da çıkan değerler, yerkabuğundaki orana göre karşılaştırılarak ortalama konsantrasyon değerleri, kontrol örneğine göre; Zn, Cu, Cd, Co, Mn, Cr, Ca ve Fe konsantrasyonları yüksek olup Ni ise çok yüksek olduğu yer kabuğundaki orana göre; sadece Cd, Ni ve Ca konsantrasyonları yüksek diğer elementler ise normal sınırlar içerisinde olduğu belirtilmiş bu çöp alanının atık suları toprağa ve Sihke Göletine aktığı tespit edilmiş olup bu Sihke Göletinin suyu ise sulama suyu olarak kullanıldığı bunun da Van Gölü' ne ulaştığını belirtmişlerdir.

Kılıçel vd. (2008b.), yapılan bu çalışma da gelişen ve değişen teknoloji ile beraber çevre kirliliği oluştuğu ve bu da insan yaşamını ve doğayı tehdit eden en büyük tehlikeyi doğurduğu belirtilmiştir. Bu kirlilik sonucu zehirli atıkların sürekli olarak akarsulara, göllere ve denizlere karışması, suların önemli ölçüde kirlenmesine sebep olduğunu ve bu sularda oluşan ağır metal kirliliği, canlılara ya doğrudan doğruya içme suyu olarak veya gıda yolu ile ulaştığı belirtilmiştir. Yapılan bu çalışmada, canlılarda ortaya çıkan pek çok hastalıkların sebebinin ekolojik faktörlerin sebep olduğu belirtilip bu sebeple Van ve çevresinden geçerek Van Gölü'ne ulaşan akarsuların ve bu akarsuların geçtiği yerlerde bıraktıkları çamurların bazı ağır metal içeriklerinin tayini için seçilen merkezlerden su ve toprak numuneleri alınmıştır. Alınan bu su ve toprak örnekleri uygun metotlar (Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi) ile ölçülmüş ve bulunan değerler, standart ve kabul edilebilen değerler ile karşılaştırılmış ve sonucunda Pb, Co ve Cu konsantrasyonları yüksek, Cd, Zn, Mn, Cr, Ni ve Fe konsantrasyonları ise normal değerlerde veya normal değerlerin altında bulunmuştur. Toprak örneklerinin ortalama değerlerine göre ise, Cd, Pb, Cu, Cr ve Ni konsantrasyonları yüksek; Co, Zn ve Mn konsantrasyonları normal değerler içerisinde bulunmuş, sularda ve topraklarda araştırılan elementlerin bir kısmının toksik etki gösterebilecek seviyeye ulaştığını belirtmişlerdir.

Özgökçe ve Ünal (2008), yapılan bu çalışma da Van Gölü çevresinde yayılım gösteren bazı bitkilerin erozyon, sel ve taşkınların önlenmesindeki önemi incelenmeye çalışılmıştır. Bölgede genişçe bir dağılım gösteren derin odunsu köklü, yastık formundaki, çok yıllık bitkilerin yanında, göle akan tatlı su yatak ve ağızlarındaki bitkiler incelenmiştir. Van Gölü'nün kıyı kesimlerinin ortalama yüzey eğiminin % 25'in üzerinde olup burdaki toprağın ana kaya üzerinde tutulmasını sağlayan ve yöre halkı tarafından yakacak amaçlı veya hayvan yemi olarak kullanılan bitkiler incelenmeye çalışılmış, pek çok bitkinin bahsedilen sebeplerle yoğun olarak söküldüğü ve bu alanın korumasız hale geldiği belirlenmiştir. Van Gölünün bu eşsiz ortamının ve renginin devam edebilmesi için bu kıyı kesimlerdeki bitki florasının korunması gerektiğini belirtmişlerdir.

Okuldaş ve Üner (2013), yapılan bu çalışma da Bitlis-Zagros Kenet Kuşağı'nın kuzeyinde bulunan Van Gölü Havzasının Gec Pliyosen'de oluşmuş ve Kuvaterner'de etkili olan volkanizma ile son şeklini aldığını bölge de aktif tektonik yapısal unsur olan D-B uzanımlı, bindirme karakterindeki Alakoy Fayının, Van şehir merkezine 20 km uzaklıkta olduğu belirtilmiştir. Bölgede 23 Ekim 2011 tarihinde 7.1 ve 5.6 (Mw) büyüklüğünde meydana gelen depremlerin en çok hasar gören ve deprem sonrası artçı sarsıntıların en fazla gözleendiği hat üzerinde bulunan bu fay, morfolojik veriler yardımıyla 25 km boyunca takip edilebildiği akarsu kanalı kenarındaki teraslar, drenaj sistemindeki kesilme izleri, fay üzerinde gelişmiş yelpazeler ve topografyadaki ani eğim kırılmaları gibi jeomorfolojik veriler yardımıyla belirlenebildiği belirtilmiştir. Bu çalışma da Alaköy Fayı'nın daha önceki çalışmalarda bulunmayan fay düzlemi ölçümleri ilk defa yapılmış ve jeomorfolojik veriler yardımıyla fayın güncel etkinliği ve bölgesel önemi incelenmiş ve tüm bu tektonik yapıların detaylı tartışılması amaçlandığını belirtmişlerdir.

Çolakoğlu vd. (2013), bu çalışma kapsamında, Doğu Anadolu bölgesi Van-Özalp arasında yüzeyleyen okyanusal litosfer ve dalma-batma zonu karmaşığı arasında yüzeyleyen tüm kayaçların özellikleri, jeolojik ilişkileri ve geçirmiş oldukları jeolojik evrimlerin incelendiğini belirtilmiş ve Neotetis güney kolunda Geç Maastrichtiyen sonunda yay-ardı tipi bir okyanusal kabuğun oluşmaya devam ettiğini belirtmişlerdir.

Selçuk ve Zorer (2017), yapılan bu çalışma Van-Başkale Bölgesi, Basra Havzasında yapılmıştır. Çalışma da bölgede geçmişten günümüze var olmuş pek çok medeniyetin ve halen devam eden yaşamsal faaliyetleri belirleyen en önemli faktörlerden birinin bölgenin jeoloji ile jeomorfolojisi olduğu bahsedilmiş bu bağlamda Başkale bölgesinin farklı farklı süreçlerle gelişmiş hem tektonik hem de volkanik kökenli pek çok jeolojik miras unsurunu taşıdığı belirtilmiştir. Bu öğelerden en önemlisinin de çökelme süreçlerine bağlı olarak aktif olarak gelişen sırt ve teras tipi travertenlerden oluştuğu ve bunlarında bölge jeolojisi ve stratigrafisi içerisindeki konumları ile eski medeniyetlere ev sahipliği yapmış olan kültürel miras öğelerini oluşturduğunu belirtmişlerdir.

Doğan (2018), yapılan bu çalışmada, Van Gölü'nün doğusunda yer alan Erçek Gölü havzasının doğu kesiminin Özalp'e doğru oluk morfolojisinden oluştuğu, bu havzanın hem Oligo-Miyosen, hem de Plio-Kuvaterner yaşlı birimlerle örtülü olduğu belirtilmiştir. Çalışma da havzanın kuzeyinde genel olarak D-B doğrultulu kuzeye eğimli ters fayların meydana geldiği, güneyde ise kıvrım eksenleri, D-B'dan kuzeye doğru en fazla 30° lik açı ile sapma gösterdiği belirtilmiş ve tüm bu yapısal unsurların içinde az da olsa normal fayların bulunduğunu ve bu normal fayların bölgenin K-G sıkışması sonucu aktif tektonik evrimi süresince oluştuğu belirtilmiştir.

2.2. Zr, Hf ve REE İle İlgili Çalışmalar

Bu çalışmada nadir toprak elementleri (REE), itriyum-holmium (Y-Ho) ve zirkonyum hafniyum (Zr-Hf) element çiftlerinin davranışları üzerinde durulmaktadır. Doğal ortamlarda, Y ve REE'ler (Ce ve Eu hariç) yalnızca üç değerlikli oksidasyon durumunda meydana gelir oysa, Zr ve Hf dört değerlidir. Ayrıca, Y (1.11) ve REE'ler (La: 1.08, Gd: 1.11, Lu: 1.11) ve Zr (1.22) ve Hf (1.23) sırasıyla çok benzer elektronativite özelliği göstermektedir (Little ve Jones 1960). REE'lerin etkili iyonik yarıçapları sistematik olarak La'dan Lu'ya, yani artan atom sayısı ile azalır (Shannon, 1976). REE'lerin CHARGE ve Radius- kontrollü (CHARAC) davranışları her zaman düz normalleştirilmiş REE kalıpları üretmelidir, oysa düzensiz kalıplar (Ce ve Eu ile ilgili anomaliler hariç), CHARAC dışı davranışlar gösterebilmektedir. Oktahedral koordinasyonda Y (III), Ho (III), Zr (IV) ve Hf (IV) sırasıyla 1.019, 1.015, 0.84 ve 0.83 Å[°] luk iyonik yarıçaplar göstermektedir (Shannon 1976). Bu nedenle, Y-Ho ve Zr-Hf element çiftleri jeokimyasal olarak ikiz çiftler olarak tanımlanır ve Y/Ho ve Zr/Hf oranlarının önemli bir kısmı CHARAC olmayan iz element davranışı sergilemektedir. Burada kullanıldığı şekliyle “CHARAC olmayan” terimi, mutlaka yük ve yarıçap etkilerinin ihmal edilebilir olduğu anlamına gelmemektedir (Bau, 1996).

Bu kapsamda dünyanın farklı bölgelerinde ve farklı ortamlarında Zr, Hf ve REE zenginleşmeleri ve bunların davranışlarının incelenmesi üzerine pek çok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmaların bazıları aşağıda sıralanmıştır; Inguaggiato vd. (2016), Specchio di Venere Gölü ve Pantelleria Adası'nda dolaşan CO₂' ce zengin sulardaki Zr, Hf ve REE davranışlarını incelemişlerdir. Gölde toplam çözünmüş REE konsantrasyonları 2.77 ve 12.07 nmolL⁻¹ arasında saptanmıştır. CO₂ bakımından zengin sulardaki ana REE kompleksleri, pH'ın bir fonksiyonu olarak [REE (CO₃)₂]⁻ ve [REECO₃]⁺ kompleksleri

şeklinde gözlenmiştir. Post Avustralya Şeyl (PAAS)'lerine göre normalize edilen REE analizleri, bölgedeki kaynak ve kuyulardan alınmış CO₂ bakımından zengin sulara ağır REE (HREE) zenginleşmeleri gözlenirken, 'Specchio di Venere' Gölü sularında ise orta REE (MREE) zenginleşmeleri gözlenmiştir (Inguaggiato vd.2016). Bölgedeki su örnekleri, PAAS'a göre normalleştirildiğinde (LREE/HREE)_n ve (MREE/HREE)_n konsantrasyon oranları 1'den küçüktür ve bu sulara yoğun su-kaya etkileşimi nedeniyle pozitif Eu anomalileri gözlenmiştir. Eh değerlerinin bir fonksiyonu olarak Ce anomalileri, göl sularında, CO₂ bakımından zengin sulara göre daha yüksek değerlerde saptanmıştır. Y/Ho ve Zr/Hf mol oranları incelenen sulara (göl suyu hariç), yerel kayalara göre daha yüksek değerler (35.4 - 77.9 ve 76.3 – 299) bulunmuştur. Zr ve Y'ye göre daha yüksek Hf ve Ho kullanımdan dolayı, otojenik faz çökeliminde Y/Ho ve Zr/Hf oranlarında önemli artışlar gözlenmiştir. Göl suyundaki REE trendi, çökelme tozunda ve çöl ortamının etkisi ile çoğunlukla Fe ve Mn-oksit-hidroksitler ve kil mineralleri içeren kurak ortamlardaki kayalara benzer bir REE eğrisi göstermektedir. Benzer şekilde, "Specchio di Venere" Gölü'ndeki Y/Ho ve Zr/Hf oranları 35.4 ve 76.3 arasında olup, tipik bir çöl görüntüsü verileri sunmaktadır. Bu veriler, "Specchio di Venere" Gölü'nün en sığ su katmanı seviyesindeki demir oksit-hidroksit ve filosilikatların varlığı ile birleştiğinde, Sahra Çölü'nden gelen toz etkisini varlığını doğrulamaktadır.

Censi vd. (2015), Pantelleria Adası termal sistemindeki (Orta Akdeniz) Venere Göl sularının yüksek seviyede çözünmüş SiO₂ içeren deniz suyu ve hidrotermal sıvıların karışımından oluştuğunu belirtmiştir. Gölün termal kaynaklara yakın bölgesinde, yüksek bakteri aktivitesi etkisi ile silisli stromatolitler oluşurken, Ca-karbonatlar ve mikrobiyal çökeller gölde geniş bir alanda dağınık bir alanda görülmektedir. Göl sularında çözünmüş REE spesifikasyonu olarak [REE (CO₃)₂]⁻, [REE (CO₃)]⁺ ve [REE (H₃SiO₄)]²⁺

kompleksleri hakimdir. Aksine, en bol bulunan Zr ve Hf türleri hidroksil ve florür kompleksleri şeklinde gözlenmektedir. Zr, Hf ve REE, 'nin Venere göl sularındaki davranışı, amorf silika, karbonatlar ve bakteri aktivitesinin etkisiyle çökeltme gerçekleştirilmektedir. Stromatolitlerde kondrite göre normalleşmiş REE paternleri, pozitif La anomalileri, süper kondritik Y/Ho oranları ve negatif Eu anomalileri ile karakterize edilmektedir. Eu'nün tüketilmesi aynı zamanda "kondritik" Y/Ho imzası ile ilişkili olan mikrobiyal matlarda da bulunmaktadır. Zr ve Hf çözünmüş fazda ve silisli/karbonatlıçökellerde farklı şekilde davranmaktadır. Hf, amorf silika yüzeylere kolayca tutunurken, Zr ise, tercihen, ağır REE'nin davranışına benzer şekilde mikrobiyal hücre yüzeylerinde bağlanmaktadır. Sonuç olarak, Zr-Hf ilişkisi, mineral fazları ve bakteriyel aktivite ile oluşan bileşikler arasındaki arayüz işlemlerini yansıttığını göstermektedir.

Inguaggiato (2015), Nevado del Ruiz yanardağ sisteminin termal sularında, REE, Zr ve Hf un jeokimyasal davranışlarını incelemiştir. Bu termal sular geniş bir pH aralığını (1.0 ile 8.8) etmektedir. Asidik sular, farklı Cl/ SO₄ oranlarına sahip, sülfat ağırlıklı sular olup, bu sulardaki REE, Zr ve Hf'un sulu faz içindeki dağılımını pH ve iyonik kompleksler tarafından kontrol edildiği tespit edilmiştir. Sulu fazın pH'ı ise, REE, Zr, Hf konsantrasyonu ile Ce (seryum) dağılımını önemli oranda etkileyen, otojenik Fe ve Al oksit-hidroksitlerin çökeltmesini yönettiğini ifade edilmiştir. Asitli sularda, alunit ve jarositin çökeltmesi, REE dağılımını değiştirerek, çözeltiden LREE'yi uzaklaştırmıştır. Y-Ho ve Zr-Hf ikiz çiftleri, güçlü asitli sularda, pH'ı nötre yakın olan pH'lı sulara göre farklı davranışlar sergilemektedir. Y ve Ho ise, süper kondritik oranlara sahip nötre yakın sularda Zr ve Hf gibi davranmaktadır. Yukarıdaki ikiz çiftleri, otojenik partiküllerin (Fe-, Al-oksihidroksitler) yüzeyine eş-çökeltme veya adsorpsiyona karşı duyarlı olduklarını

göstermiş, Y ve Zr'a göre daha fazla Ho ve Hf atılması önererek süper kondritik değerlere yol açmıştır. Asidik sularda, ikiz çiftlerin farklı davranış sergilemeleri sonucunda, kondritik Y/Ho ve yarı kondritik Zr/Hf oranlarını ortaya çıkmasına neden olmuştur. İlk kez bu çalışma kapsamında, Zr ve Hf'un farklı asidik sulardaki davranışlarını daha iyi anlamak için doğal asidik sıvılarda çalışılmıştır. Zr/Hf mol oranı, pH <3.6 olan sularda 4.75 ile 49.29 arasında değişmektedir. Güçlü asitik sularda, Zr ve Hf'nin farklılaşması, subkondritik Zr/Hf oranlarına sahip komplekslerin oluşumunu işaret eden, majör anyon içeriğinin (Cl ve SO₄) bir fonksiyonu olarak değiştiği ortaya konmuştur.

Hidrotermal aktivitelerden etkilenen Specchio di Venere (Pantelleria Adası) gibi alkali göller, kireçlenmiş mikrobik ürünleri barındıran tipik jeolojik ortamlardır. Bu çalışma, hidrokimyasal, mineralojik ve izotopik veriler kullanılarak, göldeki karbonat çökelimini denetleyen, biyotik ve abiyotik süreçler arasındaki ayrımlara odaklanmıştır. Hidrokimyasal analizler, gölün, aragonit bakımından yaklaşık 10 kat fazla doymuş olduğunu ve mevsimsel olarak hidro-manyezit süper doygunluğa ulaştığını göstermektedir. Mikroskobik gözlemler, mikroorganizmalara doğrudan bağlı olmaktan ziyade gözenekler içinde yayılmış olan mikrobiyal topluluklar ve aragonitik çökeltilerden oluşan organo-tortul lamine yapıları işaret etmektedir. Oksijen izotop verilerine göre, buharlaşan sudan otojenik karbonat kristalleşmesinin baskın çökeltme süreci olduğunu kabul edilmiştir. Bu hususlar, Specchio di Venere gölünde karbonat çökelinin esas olarak inorganik nitelikte olduğunu, ancak biyolojik olarak etkilenen işlemlerin mikrobiyal işlemlerin de küçük de olsa bir rolünün olduğu vurgulanmıştır (Cangemi vd., 2016).

Censi vd. (2017) Ölü Deniz Fay sistemi üzerindeki gözlenen suların bileşimi ile Eh' ın geniş bir aralığında Zr, Hf ve REE' nin jeokimyasını incelemiştir. İncelenen suların fiziko-kimyasal karakterleri, ilk kez, REE dışında, Zr ve Hf jeokimyasal davranışları, geniş bir Eh

aralığı, sıcaklık, tuzluluk ve pH koşullarında incelenmesine fırsat vermiştir. Bu çalışmanın sonuçları, doğal sulardaki çözülmüş Zr ve Hf dağılımının, Fe-oksit-hidroksitlerin veya piritin birikmesini sağladığından dolayı güçlü şekilde redoks koşulları tarafından kontrol edildiği saptanmıştır. Fe-oksit/hidroksitlerce doygun veya aşırı doygun oksitleyici sularda, süperkondritik Zr/Hf değerleri ölçülmüştür. Aksine, $E_h < 0$ değerinin ölçüldüğü sularda, kondritik Zr/Hf değerleri bulunmuştur. Süperkondritik Zr/Hf değerleri, piritte göre doygun indirgeyici koşullar altındaki Fe-oksit-hidroksitlerin üzerine doğru yönlendirilen Hf'un etkisiyle oluşmuştur. Redoks şartları Ce ve Eu anomalilerinin bolluğunu etkilemektedir. Oksitlenmiş suları, CeO_2 olarak Fe-oksit-hidroksit üzerine püskürtülen oksidatif Ce gibi negatif Ce anomalisi göstermektedir. İndirgen sular ise, model hesaplamalardan görüldüğü üzere, bu sularda Eu^{3+} 'e göre daha yüksek Eu^{2+} konsantrasyonları, bu suların pozitif Eu anomalisi göstermesine neden olmuştur. REE serilerinde üç değerli komşularına göre Eu^{2+} nun daha yüksek duraylılığı, yukarıdaki pozitif Eu anomali değerlerini de açıklamaktadır. Çalışılan suların PAAS'a göre normalize edilmiş REE eğrisinden de anlaşıldığı üzere, MREE zenginleşmesi karbonat veya jips çözülmesine bağlı olarak da oluşabilmektedir (Censi vd., 2017).

Raso vd. (2013), deniz suyunda Zr, Hf, Y ve REE'lerin eş zamanlı olarak belirlenmesi konulu çalışmasında, yüksek tuzlu ve düşük Zr, Hf, Y ve REE konsantrasyonlu deniz suyundaki iz element içeriklerinin belirlenmesinin ana problemlerden birisi olduğunu ifade etmiştir. Burada, kesin ve doğru sonuçlar elde etmek için doğal olarak oluşan Lantanitler, Zr ve Hf araştırmanın en doğru yol olduğunu belirtilmiştir. ICP-MS, düşük dedeksiyon limitli, hem yüksek, hem de düşük çözünürlükteki tüm elementlerin eş zamanlı analizini sayısal olarak analiz etme avantajı sunmaktadır. Deniz suyunda Zr, Hf ve REE gibi iz element analiz yapmak için, dört kutuplu (quadru pole) ICP-MS ile ölçümler

yapılabilmektedir. Burada Zr, Hf ve REE içeriklerinin eş zamanlı nicel geri kazanımlarını sağlamak için demir oksitlerler üzerine ortak çökeltme içeren yeni bir analitik yöntem uygulanmıştır. Yöntemin geçerliliği, bir dizi ortak çökeltme deneyi ve çeşitli kalite kontrol parametrelerinin uygulanması sonucunda değerlendirilerek, deniz suyu için Y, REE, Hf ve Zr için ilk referans materyal olan NASS-6 rapor edilmiştir.

Censi vd. (2014a), Palermo çevresinde şarap imalinde kullanılan *Vitis vinifera* üzümlerinin kök, gövde ve toprak bölümlerindeki REE'nin jeokimyasal davranışları incelenmiştir. Sonuçlar köklerde Sm-Ho gibi REE'ler toplanırken, bitkinin üst kısımlarında ise Eu zenginleşmelerinin görüldüğünü ifade etmiştir. Kökteki MREE birikmesinin, bu bölgelerde oluşan yüzey kompleksleşmesinden kaynaklandığı öne sürülmüştür. Pozitif Eu anomalisi, Eu^{3+} 'in bitki sıvılarında ve birçok biyolojik süreçte Ca^{2+} yerine stabil organik kompleksler oluşturabildiğini göstermektedir. Bu da bitki içerisinde hareket halinde gözlenen sıvılarda Eu^{2+} 'nin indirgeyici özelliği nedeniyle bitki çeperlerine tutunması şeklinde açıklanmaktadır. Tetrad etkisi teorisine göre ise REE'nin jeokimyasal davranışının değerlendirilmesi, topraktan gelen REE'lerin kök dokularına veya mineral yüzeylerine süpürüldüğünü, oysaki *Vitis vinifera* 'nın üst bölümlerindeki davranışlarının çözünmüş kompleksleşme şeklinde ortaya çıkmasını desteklediği görülmektedir.

Censi vd., (2014b), Doğu Akdeniz'deki (Thetis, Kryos, Medee ve Tyro) hipersalin ve anoksik derin deniz havzalarından toplanan tortular, mineralojik dokuları, REE, Zr ve Hf içerikleri bakımından incelenmiştir. Bu örneklerde iki ana mineralojik fraksiyon tanımlanmıştır; 1) bir detritik kökenli fraksiyon kuvars, alçıtaşı ve düşük Mg kalsit biyoklastları, 2) halit, dolomit, yüksek-Mg kalsitten oluşan bir başka otojenik fraksiyon ve nadir bischofit. Medee ve Tyro sedimanlarında, PAAS'a göre normalize edilmiş REE modeline göre MREE bakımından kuvvetli zenginleşme görülmüştür. Halbuki Thetis ve

Tyro havzalarında, suda çözünür fraksiyonun uzaklaştırılmasından sonra kalıntıda pozitif Gd anomalisi gözlenmiştir. Araştırılan tüm havzalarda, Y/Ho oranı kondritik değerlere yakın değerlerde gözlenmiştir. Hâlbuki Zr/Hf oranı, hafifçe yarı kondritikten, süperkondritik değerlere kadar değişmektedir. Subkondritik Y/Ho ve Zr/Hf değerleri temel olarak mikrobiyal kökenli olan yüksek Mg karbonatlarda bulunmuştur. Zr/Hf ve Y-Ho farklılaşmaları sedimentlerdeki mikrobiyal aktiviteden etkilenmektedir. Sonuç olarak, eşzamanlı Y-Ho ve Zr-Hf fraksiyonlarının, denizel sedimanlarda uygun bir mikrobiyal aktivite izleyicisi olduğu ortaya konmuştur.

Oliveria vd., (2019), Aeolian takım adalarının en güneyinde gözlenen Vulcano akiferinde Oksijen ve döteryum izotop bileşimi ile birlikte ana ve nadir toprak elementlerinin jeokimyasal davranışları incelenmiştir. Özellikle, La Fossa kraterinin yakınında bulunan kuyular, volkanik-hidrotermal sıvılardan güçlü şekilde etkilenmiş, taze kayalardakine benzer şekilde REE davranışları göstermiştir. Volkanik alanlarda bulunan diğer kuyulardan alınmış örnekler ise, hidrotermal olarak ileri arjillik fasiyesinde alterasyona uğrayarak, ağır REE bakımından zenginleşmişlerdir ve dolayısıyla da bazı REE bakımından da tüketilmeye maruz kalmıştır. Ayrıca, hidrotermal akışkanlarla etkileşimin farklı derecesi, REE kompleksleşmesinin ana bileşimini belirleyerek, hidrotermal dolaşımdan doğrudan etkilenen kuyularda karbonat (CO_3^{2-}), daha uzak mesafelerde ise sülfatca (SO_4^{2-}) zengin bileşenler baskın olarak gözlenmiştir (Oliveria vd., 2019).

3. BÖLGESEL JEOLJİ

Çalışma alanı Doğu Anadolu Bölgesi'nde Van Gölü ve çevresinde yer almaktadır (Şekil 3.1). Van Gölü ve çevresi, Arap ve Avrasya levhaları arasındaki Geç Miyosen dönemindeki çarpışma ürünü olan Doğu Anadolu Platosu üzerinde yer almaktadır (Şengör ve Kidd, 1979; Şengör ve Yılmaz, 1981; Keskin ve diğ., 1998; Keskin, 2005). Van Gölü bölgesi, güneyinde Bitlis Masifine ait Metamorfik kayaçlar, doğusunda ise Yüksekova Karmaşığı, Ofiyolitik Kayaçlar ve Kırkgeçit Formasyonu, batı ve kuzey kesimde ise genç volkanik kayaçlar yüzeyleme vermektedir (Şekil 3.2). Ayrıca, Nemrut, Süphan ve Tendürek volkanları ile Van gölü çevresinde güncel gölssel çökelleri de gözlenmektedir (Saroğlu ve Yılmaz, 1986). Çalışma alanının genelleştirilmiş stratigrafik sütun kesitine bakıldığında, en yaşlı birimler Bitlis Metamorfik Masifine ait başlıca şist, gnays, mermer ve kuvarsit birimlerinden oluşmaktadır (Yılmaz vd., 1981). Bitlis Metamorfitlerinin orta ve düşük dereceden yüksek dereceye kadar metamorfizmaya uğramış kayaçlardan oluştuğu iddia edilmektedir (Keskin, 2005) ve Doğu Toros Orojenik Kuşağı, KB-GD doğrultusu boyunca genişleyen bir kuşakta ortaya çıktığı belirtilmiştir (Keskin, 2005). Savcı ve Yöndem (1979), Bitlis Metamorfitleri'ni Devoniyen-Kretase yaşlı birimleri Alt Birlik ve açık sarı renkli şist, kuvarsit, mermer, kristalize kireçtaşı, metatüf ve kalkışist türü kayaçları da Üst Birlik diye iki bölüme ayırmıştır. Alt Birlik genellikle tabanda yer almaktadır ve başlıca kalkışist, mikaşist, kırmızı renkli biyotit gnays ve lökograditden oluşurken (Şekil 3.3 ve 3.4), Üst Birlik ise mavi renkli kireçtaşı-mermer-dolomit (Şekil 3.5), sarı renkli dolomitik kireçtaşı ve beyaz renkli meta tüflerden oluşmaktadır. Bitlis Metamorfitleri Çatak vadisi boyunca mikaşist ve amfibol şist birimleri yüzeyleme verirken, yoğun bir şistli kayaçların yanında yer yer amfibolit ve kuvarsit zonları bu şistler içerisinde gözlenmektedir. Mikaşistler, yer yer granat ve biyotit şistlerin egemen olduğu bir zona

doğru geçiş gösterir. Bahçesaray Bölgesi'nde ise yeşilşist ve fillit birimleri de bölgede yüzeyleme vermektedir ve bu birimler içerisinde kalşist-kuvarsit mercekleri sıkça gözlenmektedir. Bitlis Metamorfitleri, bölgede yüzeyleme veren Yüksekova Karmaşığı'na ait kayaçlar ile yer yer tektonik dokanak oluşturmaktadır (Şekil 3.6).

Şekil 3.1. Çalışma alanı lokasyon haritası. 1: Çukur termal, 2: Nemrut termal, 3: Gülsühan termal, 4: Taşkapı termal, 5: Hasanabdal termal, 6: Çaldıran termal, 7: Çaybağı termal, 8: Dereiçi termal, 9: Zereni termal, 10: Nemrut Kaldera Gölü, 11: Van Gölü Tatvan, 12: Nazik Gölü, 13: Haçlı Gölü, 14: Sodalı Gölü, 15, Van Gölü Erciş, 16: Erçek Gölü.

çökellerden oluşmaktadır. Bu birim üzerine tektonik dokanakla spilitik bazalt, kireçtaşı, granit, granodiyorit, tuf, şeyl ve filiş türü kayalardan oluşan Yüksekova Karmaşığı' gelmektedir (Perinçek, 1989). Gevaş Ofiyolitleri serpantinleşmiş peridotitler, lerzolit ve harzburgit türü kayalar, yeşil renkli gabrolar, listvenitler, tabakalı diyabazlar, bazaltlar ve örtü konumundaki radyolarit türü kayalardan oluşmaktadır (Yılmaz vd., 1981). Bölgede, ofiyolitik dizilim ve düşey konumu, yöredeki yoğun tektonizmaya rağmen ilksel halini korumuştur. Ancak, bölgedeki yoğun tektonizma, bu kayaların yerleşme öncesi ve sonrasında tektonik hareketlerin etkisiyle, yatay ve düşey yönde bozunmaya uğramasına neden olmuştur. Ancak bu deformasyonlar ofiyolitik istifin dizilimini ve konumunu çok fazla etkilememiştir. Gevaş'ın doğusunda bulunan ofiyolitik seriye ait diyabaz daykları, pelajik sedimanların altında serpantinlerin üzerinde konumlanmıştır. Diyabazlar bu birimlerle faylıdır. Bu birim genel olarak düşük dereceli metamorfizma etkisi göstermektedir (Üner, 2003).

Yüksekova Karmaşığı'nın en yaygın olarak gözleendiği yer olan Yüksekova ve çevresi olması nedeniyle, bu formasyona 'Yüksekova Karmaşığı' adı verilmiştir (Perinçek, 1979). Van Gölü doğu ve güneyinde gözlenen bu birim literatürde Yüksekova Karmaşığı olarak bilinmekte olup diyabaz, gabro, bazaltik yastık lavlar, serpantinit, radyolarit, mikritik kireçtaşı seviyelerinden oluşmaktadır. Radyolaritler, kırmızı renkli, bol çatlaklı, çok kıvrımlı, çatlaklar kalsit ve silis grubu mineraller tarafından doldurulmuş şekilde izlenmektedir. Mikritik kireçtaşları ise kırmızımsı renkli, volkanik kayalarla ara katkılı ve grift yapıda gözlenmektedir. Kristalize kireçtaşları oldukça iri kalsit kristallerinden oluşmaktadır ve arazide mermerleşmiş şekilde volkanik birimlerin arasında mega bloklar şeklinde gözlenmektedir. Bazalt ve spilitler, yastık yapılı ve yer yer kloritleşmiş ve epidotlaşmış şekilde izlenmektedir. Bölgede diyorit ve gabro bileşimli derinlik kayalar da

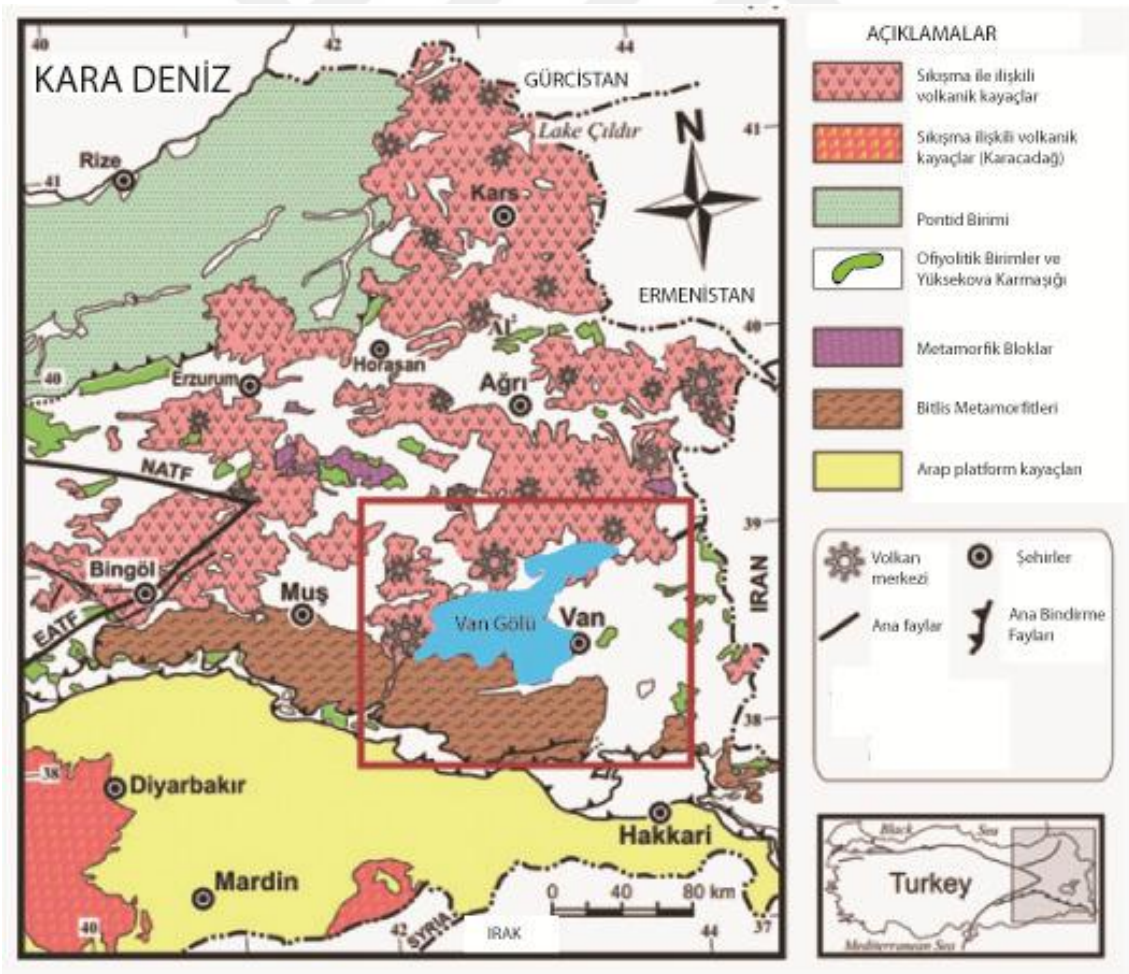
sıklıkla gözlenmektedir (Şekil 3.6 ve 3.7). Bu kayaçlar yer yer yüzeysel alterasyonlardan oldukça fazla etkilendiği gözlenmektedir (Şekil 3.8) (Yılmaz ve Yiğitbaş, 1991). Paleosen-Geç Oligosen yaşlı fliş dizileri, kuzey doğru dalıma sahip tektonik dilimler şeklindedir. Bu fliş kayaçları, kuzeyden güneye daha genç bir kuşak şeklinde uzanmaktadır ve aynı güzergâh boyunca sığlaşmaktadır (Şengör vd., 2003). Van Gölü doğusunda, Yüksekova Karmaşığını kırıntılı sedimanter kayaçlardan oluşan Kırkgeçit Formasyonu tarafından açısal uyumsuzlukla üzerlenmektedir (Aksoy, 1988; Çiftçi vd., 2008). Yüksekova Karmaşığı, Van ve Hakkâri bölgesinde 150-180 km genişliğinde KB-GD doğrultulu bir hat boyunca uzanmaktadır. Kuzeyde ve güneyde Bitlis-Pütürge mikro-kıtası arasında yer alan kuzeye doğru dalımlı devasa bir yitim kompleksinin kalıntısını oluşturmaktadır. Karmaşığa ait kayaçların Geç Kretase döneminde olduğu düşünülmektedir (Şengör vd., 2003). Allokon bir birim olan Yüksekova Karmaşığı; spilitik bazalt, kireçtaşı, daha az oranda granit, granodiyorit, diyorit, tuf, şeyl, çamurtaşı, çakıltası ve fliş fasiyesindeki birimlerle temsil edilmektedir (Perinçek, 1989). Birim, açık kırmızı, krem renkli planktonik fosilli kireçtaşları ile volkanitler aralanmalı şekilde yer almaktadır. Van Gölü doğusunda ve güney kıyılarında mostra veren karmaşık Çatak-Narlı ve Özalp-Kazlıgöl civarında yüzeylemektedir. Bu kayaçlar, açık sarı renkli, laminalı ve ince-orta tabakalı kireçtaşı ve şeyl ile başlayıp, orta tabakalı kireçtaşına geçmektedir. Üstte ise, yine laminalı ve ince tabakalı, yeşil, kırmızı, bordo renkli seviyeler gelmektedir. Birim, diyabaz ve türevlerini de içermektedir. Çatak ilçesi civarında mostra veren Jura yaşlı kayaçlar, altta gri renkli, orta kalın tabakalı, erime boşluklu, kornişler oluşturan özellikleri ile kolayca tanınmaktadır. Üste doğru ise koyu renkli fosilli kireçtaşına geçmektedir.

Doğu Anadolu'da özellikle Van ve Hakkâri yörelerinde geniş yayılım sunan Kırkgeçit Formasyonu ilk kez TPAO jeologları tarafından Van ili kuzeyinde Kırkgeçit köyü

civarında tanımlanmıştır (Perinçek, 1979). Litolojik özellikleri bir derin deniz-şelf kompleksi özelliğinde olan Kırkgeçit Formasyonu'nun tortulları kıtasal bir kabuk üzerinde gelişmiş yay gerisi bir havzada depolanmıştır (Özkul, 1988). Kırkgeçit Formasyonu'nda yapılan fasiyes analizleri sonucunda, derin deniz yelpazesinin iç, orta ve dış bölümleri ile yamaç, havza düzlüğü, karbonat şelfi ve şelf önü karbonat fasiyesleri ayırt edilmiştir (Özkul ve Kerey, 1996). Yanal ve düşey yönde çok sık litolojik farklılıklar gösteren Kırkgeçit Formasyonu, polijenik, heterojen, alacalı renkli, orta ve kalın tabakalı taban konglomeraları ile başlamaktadır (Perinçek, 1979; Avşar 1989; Turan ve Bingöl, 1991). Daha sonra killi-kumlu kireçtaşları, kumtaşı, kilitaşı ve birimin üst kısmında beyaz, sarımsı ve bej renkli, bol fosilli, düzenli tabakalı kireçtaşlarıyla devam etmektedir (Perinçek, 1979; Avşar, 1989). Van ve çevresinde ise genellikle Van Gölü doğusunda ve Erçek gölü çevresinde geniş yüzeylemeler sunmaktadır. Kırkgeçit Formasyonu'nun litolojik özellikleri, planktonik/bentik foraminifer oranı ve ostrakodların ortam belirleyici özellikleri Kırkgeçit Formasyonu' nun inceleme alanında derin denizel bir ortamda çökeldiğini göstermektedir (İdliblioğlu, 2008).

Kuvaterner volkanitleri, bölgedeki kompresyonel çarpışma stresi ile oluşmuş ve Neojen ve Kuvaterner sırasında patlayan çarpışma ile ilgili volkanik ürünlerdir. Van Gölü çevresindeki havzanın batısındaki ve kuzeyindeki Nemrut, Süphan ve Tendürek volkanlarına ait olan bu volkanik birimler, gölsel çökeller üzerine uyumsuz olarak gelmektedir. Bölgenin yarısından fazlası genç volkanik birimlerle kaplıdır (Şekil 3.9) ve 1 km'den daha fazla olan kalınlığa ve 11 my'dan günümüze kadar değişen yaşlara sahiptir (Keskin, 2005). Bölgedeki litosferik çarpışma nedeniyle volkanik kayaların bileşimi bazaltlardan riyolitlere kadar değişmektedir. Kuzeyde Erzurum-Kars Platosu ve güneyde Muş-Nemrut-Tendürek volkanlarının lav kimyası K-G yönünde belirgin farklılıklar

göstermektedir. Van Gölü'nün batısındaki ve kuzeyindeki Nemrut-Süphan-Tendurek volkanları karakteristik olarak hafif alkalidir ve $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ve SiO_2 bakımından da zengindir (Pearce vd., 1990). Van Gölü, maksimum 451 m derinliğe ve 607 km^3 hacme sahip, dünyanın en büyük soda göllerinden biridir (Kempe vd., 1978). Van Gölü'nün oluşumu ve yaşı ile ilgili yapılan ilk çalışmalarda, göl, 100.000 yıl önce Nemrut Yanardağı'ndan çıkan lavların nehir sistemini bloke ederek oluştuğunu ortaya koymuştur (Blumenthal vd., 1964; Wong ve Finckh, 1978). Nemrut Yanardağı'nın magma odasının çökmesinden dolayı derinleştiği vurgulanmaktadır (Degens vd., 1984). Bölgede yakın zamanda yapılan bir çalışma gölün en az 500.000 yıl önce oluştuğunu iddia etmektedir (Üner vd., 2010).



Şekil 3.2. Van Gölü bölgesinin basitleştirilmiş jeoloji haritası (Keskin, 2005'den değiştirilerek).



Şekil 3.3: Bitlis Metamorfitleleri'ne ait kalkşıstler (Van-Çatak yol yarması).



Şekil 3.4. Bitlis Metamorfitleleri'ne ait mikaşıstler (Van-Çatak yol yarması).



Şekil 3.5: Bitlis Metamorfitleri'ne ait mermelerin görüntüsü (Başkale-Yüksekova yolu).



Şekil 3.6: Bitlis Metamorfitleri-Yüksekova Karmaşığı dokanağı (Van-Bahşesaray yol yarması)



Şekil 3.7: Yüksekova Karmaşığı'na ait diyoritik kayaçlar (Başkale-Yüksekova yol yarması).



Şekil 3.8: Yüksekova Karmaşığı'na ait subvolkanik kayaçlar (Başkale-Yüksekova yolu).



Şekil 3.9: Taşkapı termal (Erciş) ve genç volkanitlerin görüntüsü.

4. MATERYAL VE METOD

4.1. Örnekleme ve Analitik Yöntemler

Çalışma alanı Van Gölü ve çevresinde yer almaktadır (Şekil 3.1). Saha çalışması ve örnekleme işlemleri Kasım 2018 tarihinde gerçekleştirilmiştir. Bölgedeki göl ve termal suları incelemek için Van gölü ve çevresindeki farklı alanlardan on altı örnek toplanmıştır. Bu örneklerin 7'si göl suyu ve 9'u ise termal su örnekleridir. Sıcak su örnekleri alınan yerlerin resimleri ise Şekil 4.1-4.8 arasında verilmiştir. Çalışma alanındaki her numune için konumlar, koordinatlar ve yöredeki yaygın jeolojik birimler Tablo 4.1'de verilmiştir. Göl suları, göl yüzeyinin 15 ila 20 cm arasındaki derinliklerden alınmıştır. Hem göl sularının hem de termal suların fiziko-kimyasal parametreleri (pH, Eh, sıcaklık ve elektriksel iletkenlik), Multiparameter pH/ORP/EC/TDS/Tuzluluk/DO/Sıcaklık ölçer aleti kullanılarak sahada ölçülmüştür. Tüm su numuneleri, 0.45 µm MILLIPORE selüloz asetat filtrelerden 2500 mL'lik plastik şişelere doldurulmuştur ve daha sonra ana katyon ve iz elementlerini analiz etmek için sahada nitrik asit (HNO_3) eklenerek pH 2' nin altına düşürülmüştür. Ayrıca, çalışma alanında fiziko kimyasal parametreler ölçüldükten sonra, çalışma alanındaki her bölgeden ana anyonların analizlerini yapabilmek için 2500 mL'lik diğer bir plastik şişe de su örneği ile doldurulmuştur.

Su örnekleri içerisindeki ana elementler Dionex ICS 1100 kromatografi ile analiz edilmiştir. Katyonlar (Na, K, Mg ve Ca) için Dionex CS-12A sütunu, anyonlar (F, Cl, Br, NO_2 , NO_3 ve SO_4) için ise Dionex AS14A sütunu kullanılmıştır. Alkalinite, 0.1 M ile titrasyon yoluyla belirlenmiştir. REE, Zr ve Hf' yi içeren iz elementler, bir Micromist nebulizör, bir Scott çift geçişli sprej odası, bir üç kanallı peristaltik pompa, bir otomatik örnekleyici (ASX-500, Poliatomik kütlelerin ve izobarik izotopların girişimlerini gidermek için Cetacve bir Octopole Reaksiyon Sistemi ORS). Öncelikle, kütle spektrometresi, çoklu

elementli standart bir çözelti ile kalibre edilmiş, daha sonra ise 11 kalibrasyon noktalı bir eğri elde etmek için 10 kez seyreltilmiştir. Bu işlemler günlük olarak duyarlılık farklılıklarını görmek için en az 5 kez tekrar edilmiştir. Altmış saniye boyunca % 0.5 HCl ve % 2 HNO₃ çözeltisi ve ayrıca % 2'lik HNO₃ çözeltisi kullanılarak karıştırılmıştır. Analizin doğruluğu, her standart ve numuneden 5 defa ölçüm yapılmış, eğer % ± 10 değerlerin fazlası veya eksigi elemine edilmiştir. Verilerin doğruluğu her bir analitik evre için standart referans materyalleri (Spectrapure Standards SW1 ve 2, SLRS4, NIST 1643e, Environment Canada TM 24.3 ve TM 61.2) analiz edilerek değerlendirilmiştir. Yüksek konsantrasyonlarda ($> 1 \text{ mg / l}$) Fe, Al ve Si sırasıyla 259.940 nm, 396.152 nm ve 251.611 nm dalga boyunda ICP-OES Horiba Ultima 2 ile analiz edilmiştir. Taramalı Elektronik Mikroskopi (SEM) gözlemleri ve X-RAY analizleri ile su örneklerinde filtrasyon işlemlerinde üstte kalan katı maddelerin doğası hakkında bilgi edinmek için gerçekleştirilmiştir. Örnekler üzerinde nokta ve taramalı analizler, bir EDS sistemi OXFORD ISIS Link ve Si (Li) PENTAFET ile donatılmış LEO 440 SEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.1. Çukur (Güroymak-Bitlis) termal suya ait kaplıca havuzunun görüntüsü.



Şekil 4.2. Nemrut Gölü (Tatvan) kenarında termal su çıkışının görüntüsü.



Şekil 4.3. Gülsühan (Tatvan) termal suyu çıkış görüntüsü.



Şekil 4.4. Taşkapı (Erciş) termal su havuzu.



Şekil 4.5. Hasanabdal (Erciş) termal su çıkış noktası



Şekil 4.6. Çaybağı (Özalp) termal su çıkış noktası



Şekil 4.7. Dereiçi (Başkale) termal su çıkış noktası ve traverten havuzları.



Şekil 4.8. Zereni (Başkale) sıcak su çıkış havuzu

Tablo 4.1. Çalışma alanındaki lokasyonlar, koordinatlar ve her bir lokasyon için yaygın jeolojik birimler.

Lokasyon	Örnek No	Enlem (E)	Boylam (N)	Rakım (m)	Yaygın Jeolojik Birimler
Nemrut Gölü	VNML	42.228141°	38.622713°	2247	Trakit, riylit, obsidyen, ignimbrit, piroklastik, bazaltik lav (Karaoğlu vd., 2005)
Van Gölü Ercis	VEL	43.455283°	38.998650°	1646	Serpantin, bazik volkanik kayaç, akışkan lavlar, piroklastik kayaç (Ciftçi vd., 2008)
Van Gölü Tatvan	VTL	42.335946°	38.522108°	1646	Trakit, riylit, obsidyen, ignimbrit, piroklastik, basaltik lav (Karaoğlu ve diğ., 2005)
Sodali Gölü	VSL	42.949790°	38.815135°	1650	Nemrut ignimbrit ve ilişkili piroklastik kayaçlar (Karaoğlu vd., 2005)
Nazik Gölü	VNL	42.294044°	38.851595°	1816	Akışkan lavlar, piroklastik, ignimbrit (Ulusoy vd., 2008)
Haçlı Gölü	VHL	42.313751°	39.007644°	972	Bazalt, andezit, dasit, genç volkanik kayaçlar (Kocyiğit vd., 2001)
Erçek Gölü	VERL	43.529575°	38.647267°	1803	Serpantin, gabro, split, bazalt, aglomera, kireçtaşı, kumtaşı, kıltaşı (Aksoy, 1988)
Çaybağı Termal	VSCT	44.163767°	38.516854°	2070	Peridotit, tabakalı gabro, dayklar, yastık lavlar, radyolarit ve kireçtaşı blokları (Yılmaz vd., 1993)
Dereici (Başkale) Termal	VBDT	43.951429°	37.837588°	2260	Mermer, şist, amfibolit, kireçtaşı, bazalt, tuf (Selcuk ve Zorer, 2017)
Zereni (Başkale) Termal	VBZT	44.089012°	37.798427°	2180	Gnays, şist, kuvarsit ve mermerler (Selcuk ve Zorer, 2017)
Hasan Apdal (Erciş) Termal	VEHT	43.387833°	39.225442°	1890	Metamorfik kayaçlar , granodiyorit, kireçtaşı resifleri, ignimbrit, lav (Bilgin vd., 2012)
Gülsühan (Tatvan) Termal	VGT	42.394129°	38.590908°	1648	Trakit, riylit, obsidyen, ignimbrit, piroklastik, bazaltik akışkan lav (Karaoğlu vd., 2005)
Çaldıran Termal	VCT	43.863407°	39.120158°	2050	Serpantin, bazik volkanik akışkan lavlar, piroklastik kayaçlar (Çiftci vd., 2008)
Çukur (Guroymak) Termal	VGCT	42.026667°	38.654808°	1480	Metamorfik birimler, ignimbrite ve ilişkili piroklastik kayaçlar (Karaoglu vd., 2005)
Nemrut Termal	VNMT	42.245715°	38.624768°	2250	Trakit, riylit, obsidyen, ignimbrit, piroklastik, bazaltik lavlar (Karaoğlu vd., 2005)
Taşkapı (Erciş) Termal	VETT	43.429904°	39.270251°	1930	Metamorfik birimler , granodiyorit, kireçtaşı resifleri, ignimbrit, lav (Bilgin vd., 2012)

4.2. Sularda Zr, Hf ve REE Analizleri

Van gölü ve çevresindeki göl ve termal sularda REE, Zr ve Hf konsantrasyonunu belirlemek için toplanan su örnekleri Raso vd. (2013) tarafından açıklanan yöntemler dahilinde laboratuvarında analiz edilmiştir. Her su numunesine (1 litre) 1 mg Fe eklenmiş ve daha sonra katı $\text{Fe}(\text{OH})_3$ üzerine REE'yi çöktirmek için 8 ve 8.5 arasında bir pH'a ulaşmak için amonyak ultra saf çözeltisi eklenmiştir. Muamele edilen çözelti 3 saat çalkalanmış ve 48 saat sonra çözeltideki çöktürülen katıyı toplamak için 0.45 μm gözenekliliğe sahip Millipore membranlarınca süzölmüştür. Bir sonraki adım $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 'ü 5 ml 6M HCL ultra saf çözeltide filtrede çözöndürmek olmuştur. Son adım da numune analizi öncesi ICP-MS içine sokulmasını sağlamak için çözeltiyi 1/5 oranda ultra saf su ile seyreltilmiştir. Ayrıca hazırlanan örneklerin demir konsantrasyonu, eklenen demirin geri kazanılmasını kontrol etmek için her bir çözelti için ICP-OES ile analiz edilmiştir. Zr, Hf ve REE gibi iz elementler ise mikromist nebulizer ekipmanlı quadra ICP-MS' de (Katanya-İtalya) analiz edilmiştir.

4.3. Türleştirmeye Hesaplamaları ve Doygunluk İndeksleri

Doygunluk İndisleri (SI) ve elementlerin sudaki türleştirmeye analizleri PHREEQC yazılım paketi (versiyon 3.0.6; Parkhurst ve Appelo, 2010) kullanılarak hesaplanmıştır. Simölasyonlar, veri tabanı kullanılarak yapılmıştır

4.4. REE Anomalilerini Belirleme Denklemi

Sularda Ce (Seryum) ve Eu (Öropyum) anomalileri, Alibo ve Nozaki (1999)' nin önerdiği denklem kullanılarak, referans materyalin normalize edilen komşu elementlere göre oranı hesaplanmıştır:

$$\text{REE}_n / \text{REE}_n^* = 2 \times (\text{REE})_n / [(\text{REE})_{n-1} + (\text{REE})_{n+1}]$$

$(\text{REE})_n$, anomaliyi hesaplamak için seçilen elementin konsantrasyonu, $(\text{REE})_{n-1}$ ve $(\text{REE})_{n+1}$, sırasıyla REE serisi boyunca önceki ve sonraki elementi temsil etmektedir.

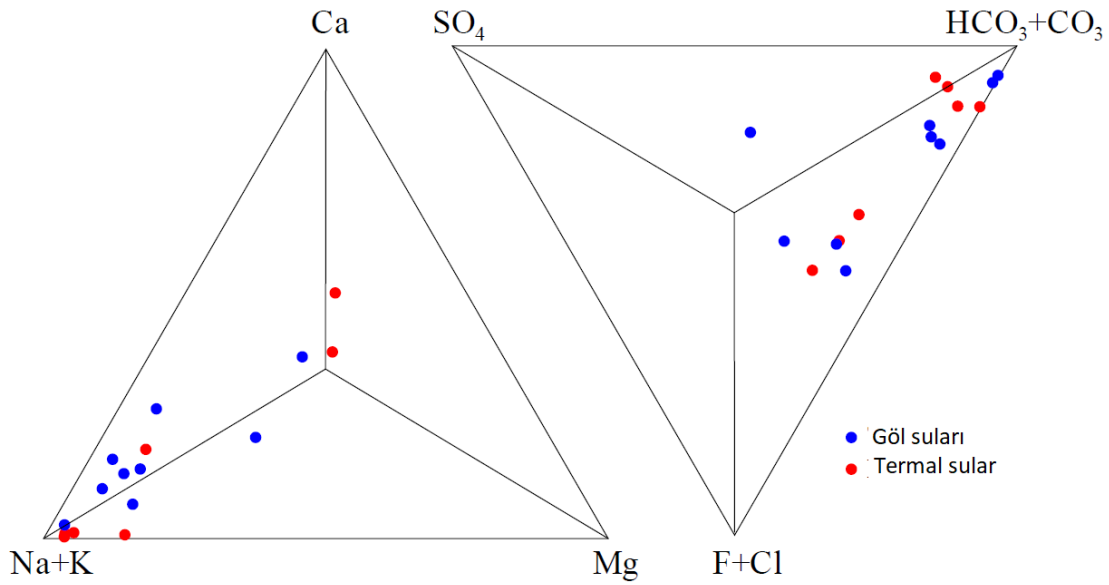
5. BULGULAR

5.1. Suların Fiziko-Kimyasal Özellikleri ve Ana Element Bileşimi

Çalışılan örnekleme alanlarındaki ana elementlerin sıcaklık, pH, Eh ve elektrik kondüktivite (EC) değerleri Tablo 5.1’de verilmiştir. pH değerleri göl sularında 7.95 ila 9.91 ve termal sularda 5.84 ila 7.30 arasında değişmektedir. Eh değerleri göllerde ağırlıklı olarak negatif -0,288 ila 0,012 V, termal sularda ise her zaman pozitif, 0,013 ile 0,172 V arasında değişmektedir. En yüksek Eh değerleri Dereiçi-Başkale bölgesinde gözlenirken, en düşük Eh ise Erçek Gölü’nde ölçülmüştür. Elektriksel kondüktivite (EC) değerleri ise göl suları için 190-26600 $\mu\text{S/cm}$, termal sular için ise 2480-29050 $\mu\text{S/cm}$ arasında değişmektedir (Tablo 5.1). Sıcak sular arasında en yüksek EC değerleri Dereiçi-Başkale termal sahasında, ikinci olarak Çaybağı-Özalp sıcak su kaynağında görülmektedir.

Termal suların kompozisyonunun genel olarak alkali elementler ile Ca^{+2} bileşenleri arasında kaldığı görülürken sadece bazı termal sular Mg^{+2} köşesine doğru sınırlı bir kayma göstermektedir (Şekil 5.1). Aksine, göl suları tercihen alkali element köşesine yakın bir yere yoğunlaşmaktadır. Sadece iki göl ve bir termal su ise daha büyük Ca^{+2} ve Mg^{+2} zenginleşmesi göstermektedir. Dolayısıyla bu örnekler de Ca^{+2} ve Mg^{+2} köşelerine daha yakın alanda görülmektedir (Şekil 5.1). Bazı göl ve termal su örnekleri, genellikle çözünmüş karbonat $(\text{HCO}_3+\text{CO}_3)^{-1}$ türlerinde zenginleşirken, diğer bazı örnekler ise $\text{Cl}^{-1} + \text{F}^{-1}$ köşesine doğru olan alana yakın bir bölgede bulunduğu gözlenmektedir, benzer şekilde sadece bir örnek ise SO_4^{-2} köşesine doğru bir alanda görülmektedir. Dolayısıyla bu durum, çalışılmış su örneklerinde en hâkim anyon türlerinin $(\text{HCO}_3+\text{CO}_3)^{-1}$ olduğu görülürken, yer yer bazı alanlarda ikincil baskın anyonun bazen $\text{Cl}^{-1} + \text{F}^{-1}$, bazen de SO_4^{-2} olduğu açıkça görülmektedir (Şekil 5.1). Van gölünün hem Tatvan hem de Erciş çevresindeki suların ana katyon Na ve anyonu ve $(\text{HCO}_3+\text{CO}_3)^{-1}$ iken yer yer $\text{Cl}^{-1} + \text{F}^{-1}$ açısından da zenginleşmeler gözlenmektedir. Erçek

Gölü'nün ise anyon ve katyon bileşimi bakımından Van Gölü'ne benzer bir bileşime sahip olduğu görülmektedir (Tablo 5.1). Termal suların anyon ve katyon bileşimine bakıldığında ise, tıpkı göl sularına benzer şekilde baskın katyon ve anyonlar Na^{+1} ve $(\text{HCO}_3+\text{CO}_3)^{-1}$ 'dir. Ancak yer yer bazı anyon ve katyonların farklı bölgelerdeki sularda değişimler sunduğu görülmektedir. Örneğin, Gülsühan termal'de $(\text{HCO}_3+\text{CO}_3)^{-1}$ in yanında $\text{Cl}^{-1} + \text{F}^{-1}$ ile SO_4^{-2} konsantrasyonların oldukça yüksek, Çaybağı termal ise sıcak sular arasında en yüksek $(\text{HCO}_3+\text{CO}_3)^{-1}$ içeriğine ve en yüksek F^{-1} içeriğine sahip su olarak dikkat çekmiştir (Tablo 5.1) Benzer şekilde Zereni-Başkale kaplıcasının ise diğer sıcak sulardan farklı olarak yüksek oranda NO_3^{-1} ve NO^{-1} içerdiği gözlenmiştir (Tablo 5.1)



Şekil 5.1: Çalışma alanındaki suların anyon ve katyon dağılımına göre sınıflandırılması

5.2. Zr, Hf ve Diğer İz Elementler

Çalışma alanında gözlenen göl ve termal su kaynaklarında başlıca Hf, Zr (ppt olarak) ve diğer iz element (ppb olarak) analizleri Tablo 5.2’ de verilmiştir. Göl sularında Zr konsantrasyonu 237.3 ppt ortalama ile 7.2-415.8 ppt arasında değişmektedir. Termal sularda ise 61.9 ppt ortalama ile 3.0- 130 ppt arasında değişmektedir. Bu sonuçlardan da görüldüğü gibi Zr içerikleri göl suyu örneklerinde oldukça yüksek oranda gözlenirken, termal sularda bu oran oldukça düşük oranda görülmektedir. Ancak özellikle Çukur ve Hasanabdal termal sularındaki Zr konsantrasyonları diğer termal suların ortalamalarının çok üzerinde yer almaktadır. Çalışma alanındaki hem göl hem de termal su örneklerinde Hf içeriği ortalama olarak 3.1 ppt iken, göl sularında ortalama 5.2 ppt, termal sularda ise ortalama olarak 1.4 ppt bulunmaktadır (Tablo 5.2). Çalışılmış tüm su örnekleri düşünüldüğünde, Hafniyum özellikle göl suları içerisinde Van Gölü’nün Tatvan tarafı, Haçlı ve Sodalı göllerinde yüksek oranlarda gözlenmektedir. Bu değerlerden de görüldüğü gibi termal sulardaki konsantrasyonlar göllerde bulunanlardan daha düşüktür. Çalışma alanındaki göl ve termal suların Zr/Hf oranları (göl suları:42.84, termal sular: 41.98 olup ortalama:42.36) birbirine çok yakın değerlere sahip olduğu görülmektedir (Tablo 5.2). Jochum vd. (1986), Dünya genelinde okyanus ortası sırt ve okyanus adası bazaltlarını temsil eden 69 bazalt örneğinin ortalama 36.6 ± 2.9 Zr/Hf oranlarına sahip olduğunu belirlemiştir. Çalışma alanına ait su örneklerinin ortalama Zr/Hf değeri (42.36), Jochum vd. (1986) tarafından belirlenen kabuksal malzeme ve kondritler için belirlenen değerden daha yüksek olduğu ve Jochum vd. (1986)’ in eğrisin aynı şekilde takip ettiği görülmüştür (Şekil 5.2).

Çalışma alanı göl ve termal sularda Zr ve Hf dışında, çok sayıda iz element (Be, Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, Tl ve Pb) analiz sonuçları

Tablo 5.2’ de verilmiştir. Bu analiz sonuçlarına bakıldığında, analiz edilen elementlerin çoğunun çok düşük miktarlarda olduğu görülmektedir. Ancak, özellikle bazı göl ve bazı termal sulardaki oldukça yüksek As içeriği dikkat çekmektedir. Göl suları içerisinde Van Gölü’nün Erciş yakınlarından alınan örneklerde 236 ppb, Erçek Gölü’nde ise 133 ppb As gözlenmiştir. Diğer göllerde ise As içeriğinin çok düşük miktarlarda olduğu saptanmıştır. Termal sular içerisinde ki en yüksek arsenik konsantrasyonu, Taşkapı (Erciş) termal suyunda 523 ppb olarak analiz edilmiştir (Tablo 5.2). Çalışılmış termal kaynaklardan Çaldıran’ da 77 ppb, Gülsuhan’ da ise 63.6 ppb, diğer kaynaklarda ise 30 ppb’ nin altında arsenik içeriğine rastlanmıştır. Bu göl ve termal sulardaki arsenik miktarının Dünya Sağlık Örgütü (WHO, 2004) tarafından içme ve sulama suları için belirlenen 10 µg/L üst limitinin oldukça üzerinde olması nedeniyle bu suların içme ve sulama suyu olarak kullanılmaması gerekmektedir. Olasılıkla Van Gölü Erciş kesimi ile Taşkapı termal sulardaki yüksek orandaki arseniğin, yöredeki genç volkanik kayaların alterasyonu sonucunda, bünyelerindeki arseniğin yüzeysel-yeraltı sularına karışması sonucu oluşmuş olmalıdır. Daha sonra As içeriği yüksek olan bu yüzey ve yeraltı suları, Van Gölü’nün kuzey kesimine taşınarak, gölde yüksek oranda arseniğin toplanmasına neden olmuştur. Çalışılan sular içerisinde, özellikle termal sular içerisinde mangan ortalama olarak 189 ppb, demir ise 95 ppb olarak ölçülmüştür. Nikel miktarı ise Nemrut termal suyunda 581 ppb, Sodalı Göl’de ise 212 ppb olarak bulunmuştur (Tablo 5.2). Bu elementlerin dışında, diğer elementlerde önemli bir zenginleşmenin olmadığı görülmektedir.

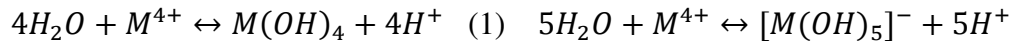
Tablo 5.1: Çalışma alanındaki göl ve termal suların fiziko-kimyasal parametreleri, anyon ve katyon analiz sonuçları.

Örnek Yerleri	Örnek No	T	pH	Eh	EC	F ⁻¹	C ⁻¹	Br ⁻¹	NO ⁻¹	NO ₃ ⁻¹	SO ₄ ⁻²	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ⁻	Na ⁺¹	K ⁺¹	Mg ⁺²	Ca ⁺²
		°C		mV	µS/cm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Nemrut Gölü	VNML	8,3	7,95	12	490	4,14	19		0,01	0,45	12,71	310	0,65	97	9	7	22
Sodali Gölü	VSL	8,1	9,62	-124	3410	1,89	324	2,8	0,54	13,38	12,2	3291	323	1346	192	127	11
Van-Erciş G.	VEL	10,8	9,76	-236	26600	14,03	5701	18	-	50,5	2244	6871	931	7566	394	149	25
Van-Tatvan G.	VTL	11,8	9,75	-154	16480	9,74	5519	16	-	17,27	2178	9155	1212	8369	447	156	79
Nazik Gölü	VNL	8,6	8,8	-52	250	0,75	10	-	0,06	1,94	15,48	197	2,93	22	9	16	31
Haçlı Gölü	VHL	7,6	8,8	-44	190	0,4	5,3	-	-	1,59	14,25	129	1,91	11	6	9	27
Erçek Gölü	VERL	9,8	9,91	-288	23280	8,97	3963	25	-	74,79	1677	7823	1497	6998	112	188	78
Çaybağı Termal	VSCT	62,8	7,3	13	17980	12,28	765	-	-	80	479,7	6359	2,99	2908	168	39	77
Dereici Termal	VBDT	20,6	5,84	172	29050		470	-	-	46,21	114,7	3072	0,05	519	47	221	496
Zereni Termal	VBZT	41	6,34	113	13450	7,66	1866	11	17,7	464,3		2823	0,15	2005	142	69	219
Hasanabdal T.	VEHT	64,7	6,44	97	9450	4,09	910	2,3	-	18,11	198,1	1602	0,10	984	89	28	184
Gülsühan Termal	VGT	36,8	7,12	22	14640	10,51	2740	136	-	32,05	1079	5588	1,73	3479	158	287	270
Çaldıran Termal	VCT	63,5	6,16	127	4230	5,13	319	2,1	-	13,67	140,8	2299	0,08	666	176	41	266
Çukur Termal	VGCT	36,7	6,01	158	3200	2,472	72	-	1,58	7,39	5,79	2054	0,05	398	59	119	150
Nemrut Termal	VNMT	50,8	6,08	132	2480	6,45	44	-	1,99	5,31	5,45	1185	0,03	366	37	20	57
Taşkapı Termal	VETT	67,4	6,52	43	4560	2,495	675	2,1	-	8,51	489,4	1135	0,09	791	80	59	137

5.3. Zr ve Hf Türleştirme Hesaplamaları

Burada, Zr ve Hf hidroksil komplekslerinin sulu fazdaki stabilitesi, klasik termodinamik yaklaşımlarla değerlendirilmiştir. Zr ve Hf hidroksil kompleksleri, düşük metal iyon konsantrasyonlarında polimerize olmadığından dolayı (Persina vd., 2002), Zr ve Hf türleri esas olarak $[Zr(OH)_4]^0$ ve $[Hf(OH)_5]^-$ kompleksleri tarafından temsil edilir.

Bu kompleksler aşağıdaki reaksiyonlar ile oluşur;



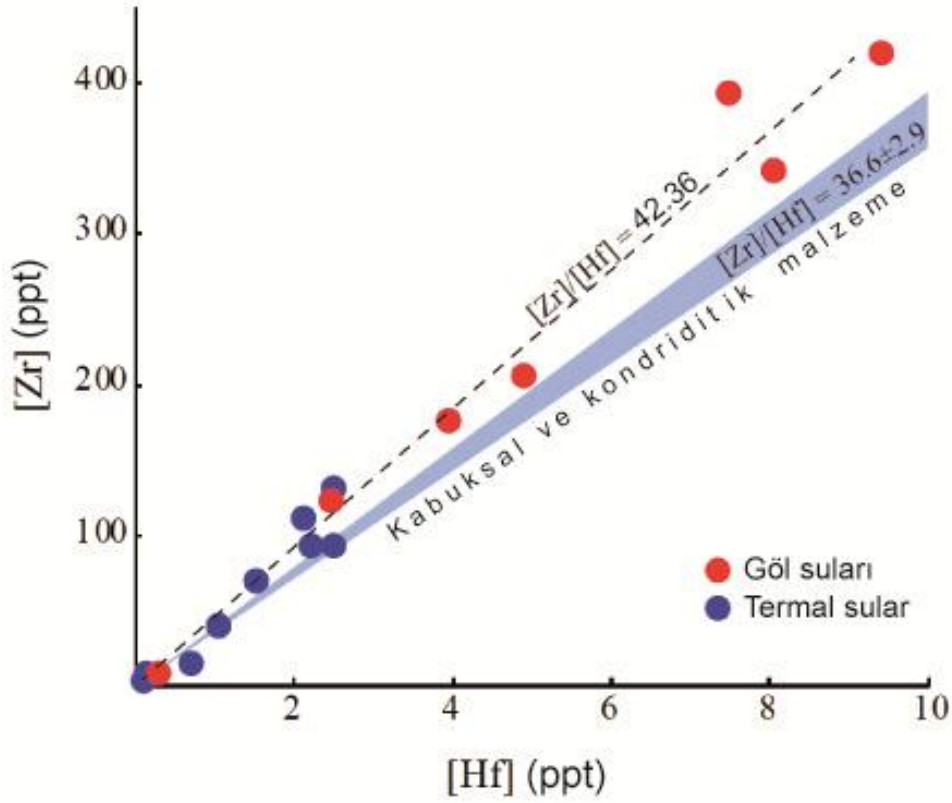
M^{4+} yerine Zr^{4+} veya Hf^{4+} gelebilmektedir. İlgili stabilite sabitleri aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\beta_4 = \frac{a_{M(OH)_4} a_{[H^+]^4}}{a_{M^{4+}} a_{H_2O}}$$

$$\beta_5 = \frac{a_{[M(OH)_5]^-} a_{[H^+]^5}}{a_{M^{4+}} a_{H_2O}}$$

Tablo 5.2: Çalışma alanındaki göl ve termal sulardaki Hf, Zr ve diğer iz element analiz sonuçları.

	Hf	Zr	Be	Al	V	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	Pb	Zr/Hf	Y/Ho	pCa	pMg	Ca/Mg
	ppt	ppt	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb					
Nemrut G.	2,5	121,2	0,13	5,05	1,56	0,76	20,4	0,02	46,8	1,90	-	27,4	5,50	3,53	0,02	0,10	0,31	-	0,13	49,11	50,44	3,25	3,56	2,03
Sodalı Gölü	7,2	392,6	-	-	4,94	0,55	54,7	0,10	211	8,41	-	21,5	9,48	3,34	0,04		0,66	-	0,33	54,39	47,92	3,55	2,28	0,05
Van –Ercis	4,0	175	0,01	14,72	6,04	16,90	29,4	0,50	1,99	46	3,1	236	12,28	3,32	0,07	0,17	1,04	-	0,10	44,30	59,57	3,21	2,21	0,10
Van-Tatvan	9,4	419,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	44,72	48,68	2,70	2,19	0,31
Nazik Gölü	5,2	204,5	0,01	2,26	3,32	0,10	-	0,06	1,55	1,94	-	9,15	3,70	3,68	0,01	0,07	0,18	0,1	0,07	39,18	43,06	3,12	3,19	1,19
Haçlı Gölü	8,0	340,8	0,01	20,63	1,67	1,85	29,8	0,13	2,73	1,45	-	3,15	3,09	3,87	0,02	0,58	0,25	-	0,16	42,44	27,44	3,17	3,45	1,89
Ercek Gölü	0,3	7,2	0,01	10,69	19,84	6,02	19,2	1,00	2,58	51,8	-	133	10,75	4,34	0,07	0,38	0,66	-	0,29	25,75	49,04	2,71	2,11	0,25
Çaybağı T.	0,1	3,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	36,65	28,14	2,72	2,80	1,21
Dereici T.	0,7	13,8	-	2,25	1,83	0,71	2,4	0,41	0,64	3,76	-	23,4	0,15	3,25	0,04	0,09	1,36	62	0,25	20,35	69,26	1,91	2,04	1,36
Zereni T.	1,1	38,9	0,01	16,50	2,68	2,39	15,2	0,22	8,42	18	5,2	0,88	0,33	3,50	0,02	0,33	0,08	64	0,26	37,05	83,30	2,26	2,55	1,92
Hasanabdal	2,1	110,9	0,42	7,08	1,28	254,2	13,3	0,10	-	4,64	-	28,1	2,27	2,99	0,01	0,16	2,02	86	0,05	52,92	39,65	2,34	2,93	3,93
Gülsühan T.	2,5	92,3	1,74	0,52	1,82	546,2	77	0,41	0,43	18,8	3,8	63,6	18,8	4,17	0,66	0,02	0,13	25	0,09	36,90	32,52	2,17	1,93	0,57
Caldıran T.	1,5	68,4	1,73	-	2,12	203,6	164	0,11	74,2	4,55	21,7	77,0	-	0,98	0,06	-	5,29	49	1,53	45,60	62,95	2,18	2,77	3,95
Çukur T.	2,5	130	0,11	1,13	1,89	147,7	6,99	0,25	0,15	2,82		10,2	0,77	3,54	0,02	0,59	0,06	-	0,18	52,00	38,17	2,43	2,31	0,76
Nemrut T.	2,3	92,5	2,35	-	10,39	133,7	467	0,22	581	6,51	17,8	19,6	4,67	5,90	0,32	-	0,38	-	1,01	39,96	-	2,85	3,09	1,75
Taşkapı T.	0,1	7,4	0,09	1,65	2,87	226,7	10,8	0,60	1,54	3,99		523	0,53	3,05	0,03	0,15	7,37	37	0,06	56,38	54,73	2,47	2,62	1,42



Şekil 5.2. Çalışma alanındaki sularda Zr ve Hf değişimi (Jochum vd., 1986).

LLNL veri tabanında rapor edilen Log ζ_4 değerleri, sadece $[\text{Zr}(\text{OH})_4]^0$ (Log $\zeta_4 = -2.19 \pm 1.7$) oluşumunda kullanılmış ve termodinamik veri eksikliğinden dolayı $[\text{Zr}(\text{OH})_4]^0$ kompleksinin oluşumuna yol açan tepkime ihmal edilmiştir.

Log ζ_5 değerleri, $[\text{Zr}(\text{OH})_5]^-$ ve $[\text{Hf}(\text{OH})_5]^-$ oluşumu için sırasıyla -16 ve -17.2 'dir. Bu değerler Baes ve Mesmer (1976) tarafından Zr ve Hf türleri için hesaplanmıştır. $[\text{Zr}(\text{OH})_5]^-$ kompleksinin oluşumu esnasında olanlar, deneyler sırasında CO_2 kontaminasyonundan etkilendiği düşünülmüştür (Pouchon vd., 2001). $[\text{Zr}(\text{OH})_3]^+$ türlerinin oluşumu LLNL veri tabanında dikkate alınsa da, $[\text{Zr}(\text{OH})_3]^+$ kararlılık alanı çok küçük olduğu için ilgili Log β_3 değeri yeterli görülmemiştir. Bu düşünce ve referans verilere göre, ilk koordinasyon kabuğundaki 4 hidroksil grubundan daha fazla Zr türlerinin ortaya çıkması, pH nötr'den alkaliye doğru değiştiğinde imkânsız hale gelmektedir

(Pouchon vd., 2001; Ekberg vd., 2004; Brown vd., 2005). Hf kompleksleri ile ilgili veriler literatürde oldukça az olmasına karşın, çok çeşitli doğal koşullarda oluşabilen en önemli sulu Zr ve Hf türlerin $[Zr (OH)_4]^0$ ve $[Hf (OH)_5]^-$ formunun olması gerektiği öne sürülmüştür (Veyland vd., 2000; Byrne, 2002),

5.4. REE Konsantrasyonları

REE'nin jeokimyasal davranışı hakkındaki jeokimyasal hususlar genellikle normalize konsantrasyonların yorumlanmasına dayanır. Aşağıdaki formüle göre hesaplanır:

$$[REE]_{sn} = \frac{[REE]_{sa}}{[REE]_{PAAS}}$$

$[REE]_{sa}$ çalışılan numunelerde ölçülen her REE serisi elementin konsantrasyonudur ve $[REE]_{PAAS}$, PAAS'ta ölçülen aynı elementin konsantrasyonudur. REE serisi boyunca bir elementin bir miktar zenginleşmesi veya tüketilmesi, bundan sonra sırasıyla pozitif veya negatif "anomali" olarak tanımlanması aşağıdaki gibi değerlendirilebilir:

$$\frac{REE_i}{REE_i^*} = \frac{2 \times [REE_i]_{sn}}{[REE_{(i+1)}]_{sn} + [REE_{(i-1)}]_{sn}}$$

REE_i , REE serisi boyunca genel bir REE elementi iken, $REE_{(i+1)}$ ve $REE_{(i-1)}$, dizi boyunca önceki ve sonraki elementleri temsil eder (Alibo ve Nozaki, 1999).

Toplam REE miktarı göl suları için 840 ile 7731 ppb ve termal sular için ise 25.76-2307 ppb arasında değişmektedir (Tablo 5.3). Y/Ho oranları, kondritikten süper kondritik değerlere kadar, göllerde 27.44 - 59.57 arasında, termal sularda 28.14 - 83.30 arasında değişmektedir. La/Yb oranları ise göl sularında ortalama 0.44 civarında olup, sadece Haçlı Gölü hariç (2.65) hariç birden düşüktür. Termal suların La/Yb oranları ortalama 0.63'dür ve sadece Hasanabdal ve Çaybağı termal suları birden daha büyüktür (Tablo 5.3).

İncelenen numunelerin Post Avustralya Şeyl (PAAS)'lerine göre (McLennan, 1989'e göre) normalize edilmiş grafik Şekil 5.3 ve 5.4'de verilmiştir. Burada göl sularına ait

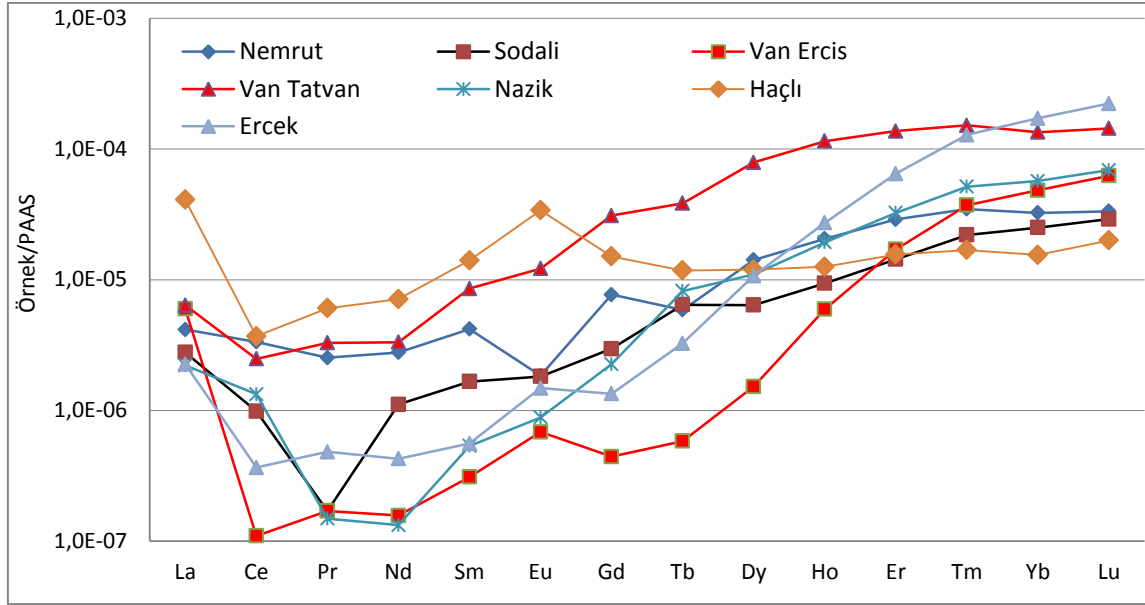
normalize değerlere bakıldığında (Şekil 5.3), ağır REE' de seri boyunca ilerleyen, Ho'dan Lu'ya doğru bir zenginleşmeyi temsil etmektedir. Aksine, termal sular hafif bir orta REE (MREE, Sm'den Dy'ye) ve ardından oldukça düz bir ağır REE davranışı göstermektedir (Şekil 5.4). Her iki örnekte de hafif REE (LREE, La'dan Nd'ye) MREE ve HREE'ye göre tüketilmeyi işaret etmektedir. Şeyl' e göre normalize edilmiş üçgen diyagramda, REE dağılımının yüzde olarak daha açık şekilde görülmektedir (Şekil 5.5). Burada, incelenen suların neredeyse tamamı HREE ile MREE arasında yer almaktadır. Bu şekilde göl suları daha çok HREE' ye yakın kısımlarda zenginleştiği, termal suların ise kısmen HREE ile MREE arasında dağılım gösterdiği görülmektedir. Bu şekil üzerinde, sadece iki termal ve bir göl kaynaklı toplamda üç su numunesi LREE köşesine doğru hafif bir kayma göstermektedir (Şekil 5.5).

Ayrıca Şeyl'e göre normalize edilmiş REE grafiğinde hem göl hem de termal sulara ait bazı örnekler, La zenginleşmeleri göstermektedir (Şekil 5.3 ve 5.4). Çalışılmış göl suları genellikle pozitif Ce anomalisine sahip iken, sadece Nemrut ve Nazik gölleri hafif pozitif Ce anomalisi göstermiştir (Tablo 5.3). Burada, termal suların yüksek La anomalisine sahip olmaları, doğal olarak Ce'un negatif anomali göstermesine neden olmuştur (Şekil 5.3 ve 5.4). Çalışılmış termal sularda ise Taşkapı termal suyu hariç, tüm örneklerin belirgin bir şekilde negatif Ce anomalisi göstermektedir (Şekil 5.4). Ce/Ce* ve Pr/Pr* diyagramında ise, çalışılmış örneklerden bir tane termal su, bir tane de göl suyu örneklerinin pozitif Ce anomali alanı üzerinde yer aldığı, sadece bir örneğin ise şekil alanının dışında kaldığı görülmüştür (Şekil 5.6). Ayrıca göl sularının sadece üç tanesi pozitif Eu anomalisi gösterirken, termal suların hepsi kuvvetli bir pozitif Eu anomalisi göstermektedir (Tablo 5.3). Ce/Ce* ve Pr/Pr* anomali değerlerine ait grafikte (Bau ve Dulski, 1996), Pr/Pr* değerleri hem göl hem de termal sular için hem pozitif hem de negatif anomali göstermiştir (Şekil 5.6).

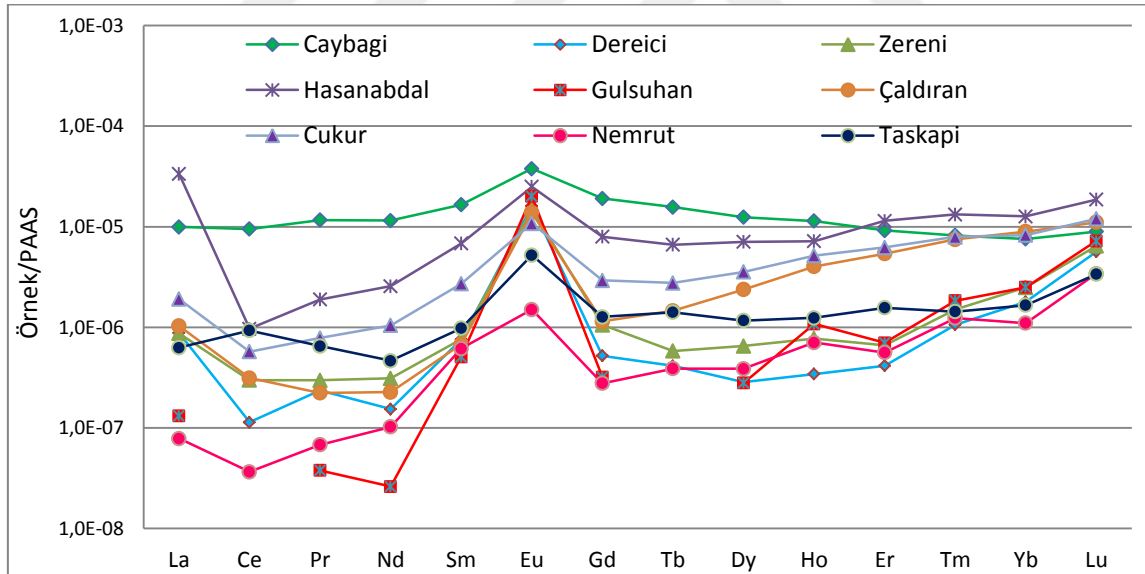
Çalışılmış su örneklerindeki MREE/MREE* değerleri, $MREE/MREE^* = \frac{2 \cdot (Sm_n + Gd_n + Dy_n/3)}{(La_n + Pr_n + Nd_n)/3 + (Ho_n + Er_n + Tm_n + Yb_n + Lu_n)/5}$ formülü kullanılarak hesaplanmıştır. Buna göre, göl sularında 4 örnek 1'in altında değerlere sahip iken, üç örnek ise 1'in üzerinde değerler vermiştir. Termal suların MREE/MREE* değerleri ise 1'in çok üzerindedir ve tüm termal su örneklerinin ortalaması 13.6'dır. Bu durum da göl örneklerinde MREE açısından bir fakirleşmeyi gösterirken, termal örneklerde ise tersine bir MREE zenginleşmesini işaret etmektedir.

Tablo 5.3: Çalışma alanındaki göl ve termal sularındaki nadir toprak elementleri analiz sonuçları (Analizler ppb olarak verilmiştir).

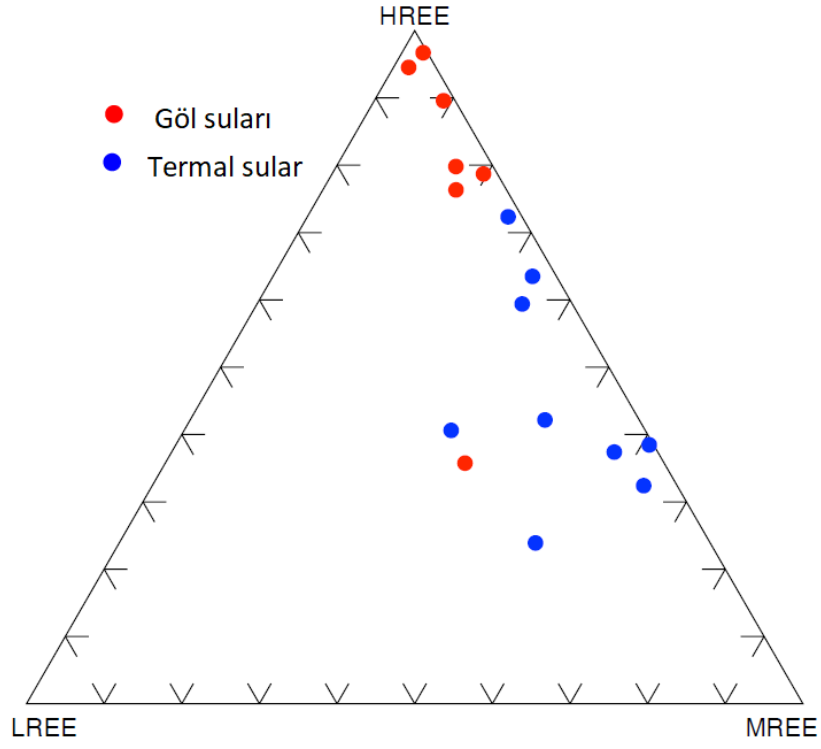
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE	Y/Ho	La/Yb	La/Sm	Gd/Yb	Pr/Pr*	Ce/Ce*	Eu/Eu*	MREE/ MREE*
<u>Nemrut G.</u>	1027	159	266	22,4	94,1	23,2	2	35,8	4,6	66,3	20,4	82,5	14,1	91,7	14,5	1924	50,4	0,13	0,99	0,24	0,83	1	0,31	0,31
<u>Sodalı G.</u>	446	106	78,4	1,5	37,6	9,2	2	13,8	5	30	9,3	40,8	8,9	70,6	12,6	872	47,9	0,11	1,67	0,12	0,16	0,67	0,79	0,79
<u>Van -Erciş</u>	351	228	8,7	1,5	5,3	1,7	0,7	2,1	0,5	7,1	5,9	48,7	15,1	136,5	27,1	840	59,6	0,12	19,3	0,01	1,28	0,04	1,82	1,82
<u>Van-Tatvan G.</u>	5537	244	197	29	112,8	47,5	13,1	144	29,8	369	114	390,8	61,6	379,2	62,3	7731	48,7	0,05	0,74	0,23	1,13	0,51	0,62	0,62
<u>Nazik Gölü</u>	826	84,5	106	1,3	4,5	3	1	10,5	6,4	51,3	19,2	92,6	20,9	160,6	29,9	1417	43,1	0,04	4,14	0,04	0,2	1,13	0,63	0,63
<u>Haçlı Gölü</u>	342	1563	294	53,3	240,6	78,1	36,7	70,4	9,1	55,9	12,5	44,5	6,8	43,6	8,7	2857	27,4	2,65	2,91	0,98	1,12	0,16	2,33	2,33
<u>Ercek Gölü</u>	1325	86	29,1	4,3	14,5	3,1	1,6	6,2	2,5	50	27	185	51,9	485	96	2368	49	0,01	4,05	0,01	1,22	0,27	1,56	1,56
<u>Çaybağı</u>	318	380	756	103	391	92,1	40,8	89,2	12,1	58,3	11,3	26,2	3,3	21,3	3,9	2307	28,1	1,32	0,6	2,53	1,11	0,88	2,11	2,11
<u>Dereici</u>	24	33,5	9,1	2,1	5,2	4,2	17,4	2,4	0,3	1,3	0,3	1,2	0,4	5	2,4	109	69,3	0,49	1,16	0,29	1,76	0,2	25,2	25,2
<u>Zereni</u>	64	33,3	23,7	2,6	10,5	4,2	16,2	4,9	0,5	3	0,8	1,9	0,6	7	2,8	176	83,3	0,35	1,14	0,43	0,98	0,51	16,5	16,5
<u>Hasanabdal</u>	282	1278	76,9	16,7	86,8	37,8	27	37,1	5,1	33,1	7,1	32,7	5,4	35,8	8,1	1970	39,7	2,64	4,91	0,63	1,07	0,05	3,38	3,38
<u>Gülsühan</u>	35	5		0,3	0,9	2,8	21,6	1,5	bdl	1,3	1,1	2	0,7	7	3,1	82,2	32,5	0,05	0,26	0,13			48,4	48,4
<u>Çaldıran</u>	251	39,3	24,9	2	7,7	3,8	14,9	5,3	1,1	11,1	4	15,4	3	25,2	4,8	414	63	0,12	1,52	0,13	0,83	0,5	15,1	15,1
<u>Çukur</u>	195	72,8	45,6	6,9	35,4	15	11,7	13,6	2,1	16,7	5,1	17,7	3,2	23,3	5,2	469	38,2	0,23	0,7	0,35	0,97	0,43	3,83	3,83
<u>Nemrut</u>	bdl	3	2,9	0,6	3,5	3,4	1,6	1,3	0,3	1,8	0,7	1,6	0,5	3,1	1,5	25,8		0,07	0,13	0,51	0,98	0,5	3,37	3,37
<u>Taşkapı</u>	67	24	73,9	5,8	15,7	5,4	5,6	5,9	1,1	5,5	1,2	4,5	0,6	4,7	1,5	223	54,7	0,38	0,64	0,76	0,94	1,45	4,66	4,66
PAAS	27	38,2	79,6	8,83	33,9	5,55	1,08	4,66	0,77	4,68	0,99	2,85	0,41	2,82	0,43		49							



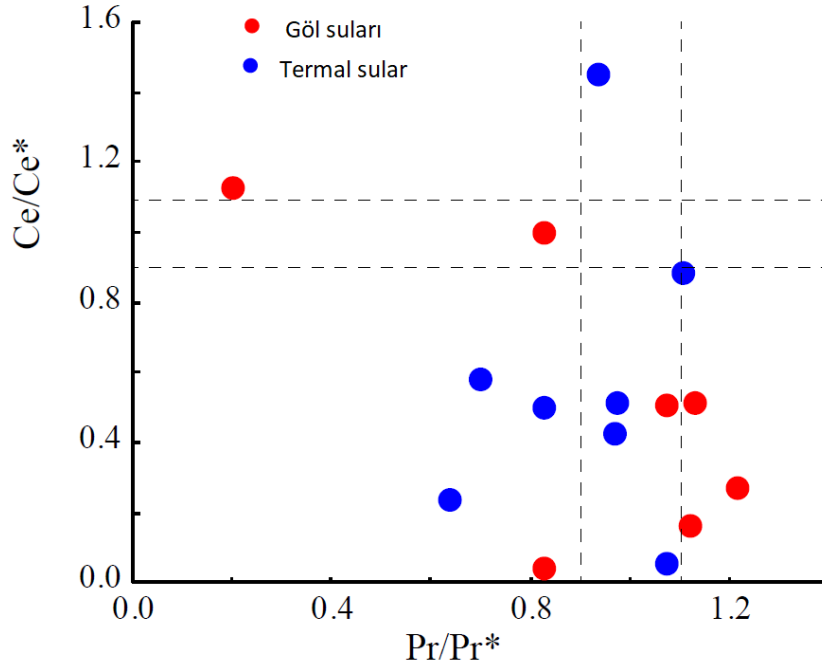
Şekil 5.3. Çalışma alanındaki göl sularının Post Avustralya Şeyl'lerine (PAAS) (Taylor ve McLennan, 1995) göre normalize edilmiş REE grafiği.



Şekil 5.4. Çalışma alanındaki termal sularının Post Avustralya Şeyl'lerine (PAAS) (Taylor ve McLennan, 1995) göre normalize edilmiş REE grafiği.



Şekil 5.5: Şeyl' e göre normalize edilmiş REE dağılımının üçgen diyagramda yüzde olarak gösterilmesi



Şekil 5.6: Ce/Ce^* ile Pr/Pr^* arasındaki değişim diyagramı (Bau ve Dulski, 1996).

5.5. REE Türleştirme Hesaplamaları

İncelenen örneklerin oluştuğu şartlar dikkate alınarak yapılan termodinamik PHREEQC hesaplamalar, çözünmüş REE türlerinin genellikle karbonat kompleksleri tarafından yönetildiğini göstermektedir. Alkali göl sularında en yaygın olan kompleks $[\text{REE}(\text{CO}_3)_2]^-$ 'dır, Halbuki, asitli termal sularda en bol olan kompleks ise $[\text{REE}(\text{CO}_3)]^+$ 'dır. Termodinamik PHREEQC hesaplamalar, Asidik termal sularda, Eu^{3+} 'lü sulu türlerin, önceki çalışmalardan elde edilen bulgularla uyumlu olarak, karbonat $[\text{Eu}(\text{CO}_3)]^+$ ve hidroksil karbonat $[\text{Eu}(\text{OH})\text{CO}_3]^-$ şeklinde oluştuğunu göstermektedir (Moulin vd., 1999). Bu bulgu, sırasıyla $[\text{Eu}(\text{CO}_3)]^+$ ve $[\text{Eu}(\text{OH})\text{CO}_3]^-$ kompleksleri için $10^{7.9}$ ve $10^{15.8}$ olan duraylı değişmez β değerlerini yansıtmaktadır. Moulin vd. (1999)'in ileri sürdüğu gibi, Eu^{3+} 'ün karışık hidroksil-karbonat türlerinin ($[\text{EuOH}(\text{CO}_3)_2]^{-2}$ ve $[\text{REE}(\text{OH})_2\text{CO}_3]^-$) oluşum yeri olarak alkalın göller işaret edilmiştir.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1. Zr ve Hf

Genel olarak göl sularındaki ana element konsantrasyonu, termal kaynakların ana element konsantrasyonundan farklıdır (Şekil 5.1). Bu durum, Zr-Hf farklılaşması üzerine herhangi bir etki sağlamaz, çünkü su analizleri Zr ve Hf değerleri Şekil 5.2’de görüldüğü gibi birbirine çok yakın değerlerde gözlenmektedir. İncelenen sularda gözlenen Zr-Hf farklılaşması belirtileri, farklı havzaları oluşturan kayalardan etkilenmediğini göstermektedir. Bu hipotez, çalışılmış göl ve termal su örneklerindeki $Zr/Hf = 42.36$ olup, kabuğu karakterize eden kayaçlar ve kondirit arasındaki $Zr/Hf = 36.6 \pm 2.9$ eğim farkını da açıklamaktadır (Jochum vd., 1986). Dolayısıyla çalışılmış su örneklerinde Zr açısından kabuksal malzeme ve kondirit değerleri açısından daha yüksek bir zenginleşmeyi işaret etmektedir. Önceki çalışmalar, doğal sularda Zr ve Hf dağılımını yöneten ana işlemlerden birisinin sulu Zr ve Hf komplekslerinin askıda katı madde (Inguaggiato vd., 2016; Merschel vd., 2017; Censi vd., 2019) ve yeni oluşan minerallerin (Godfrey vd., 1996; Koschinsky ve Hein, 2003; Bau ve Koschinsky, 2009; Censi vd., 2014a,b; 2015) yüzeyi ile etkileşime girdiğini işaret etmektedir. Bu mineraller esas olarak, az miktarda çözünür oksit ve hidroksiller içerdiğinden dolayı, yüzey bolluğunu pH’ ın kontrol ettiği ζ potansiyeli gösterir (Kosmulski, 2012), $[Zr(OH)_4]$ ve $[Hf(OH)_5]^-$ türlü etkileşimler sütunsal etkileşimler tarafından gerçekleştirilir.

Örneklerimizde, termodinamik PHREEQC hesaplamaları, sulu fazın her zaman kalsit ve dolomite göre aşırı doymun olduğunu göstermektedir. Daha sonra, yeni oluşan karbonat yüzeyleri ile çözünmüş $[Zr(OH)_4]$ ve $[Hf(OH)_5]^-$ türleri arasındaki etkileşimler sırasında önemli Zr-Hf farklılaşmaları beklenmelidir. İncelenen göl ve termal suların pH değerleri yaklaşık 6 ile 10 arasında değişmesine rağmen, otojenik karbonatların kristalleşmesi, kayda

değer Zr-Hf farklılaşması göstermemektedir (Şekil 5.2). Bu durum, yüzeyin ζ potansiyelinin pH' dan ziyade Ca^{2+} konsantrasyonuna olan güçlü bağımlılığı ile doğrulanmaktadır. Bu belirti, karbonat yüzeyinde elektriksel bir çift tabakanın oluşumu ile tutarlı olduğu gözükmemektedir (Mahrouqui vd., 2017). Bu modele göre, yalnızca iç katmanda doğrudan karbonat yüzeyine H^+ ve OH^- türleri dağılır (hidroliz katmanı) ve pH değişiklikleri yüzey ζ potansiyelinin değerlerini etkiler. Dış katman (yayınımlı katman) yalnızca çözülmüş Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- ve CO_3^{2-} içerir. Bu nedenle, bu katmanın doğrudan çözülmüş havuz ile doğrudan temas halinde olması Ca^{2+} ve Mg^{2+} katyonlarına bağlıdır (Al Mahrouqui vd., 2017).

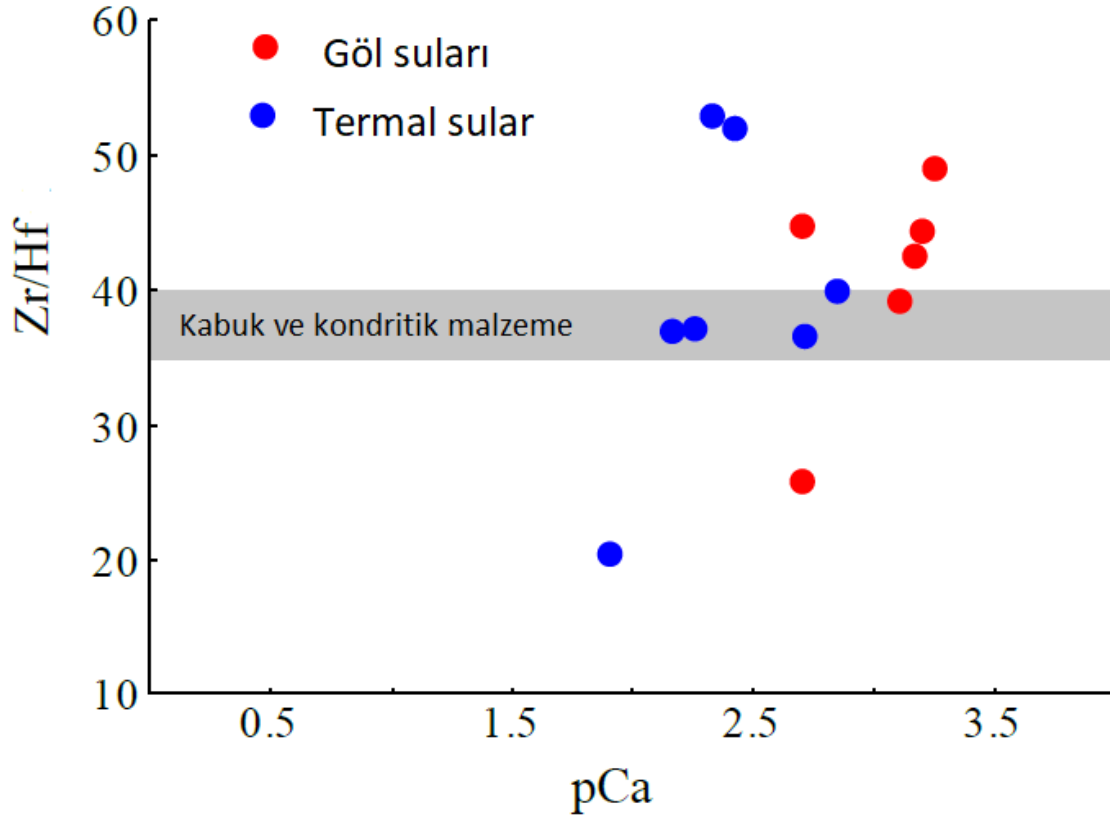
Ca^{2+} konsantrasyonunun pH tanımına benzer şekilde pCa cinsinden tanımlanması:

$$pCa = -\log[Ca^{2+}]$$

Yaygın tabaka, hidroliz katmanı yerine yaygın çözeltisi ile etkileşime girdiğinden dolayı yaygın tabaka ve yığın çözelti ara yüzündeki ζ potansiyeli, pH ile ilişkili olmak yerine pCa ile ilişkili olacaktır. Farklı iyonik kuvvetlerde, alkali koşullar altında kalsit yüzeyine, yüzey yükünün genişliğine ilişkin çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Foxall vd., 1979; Thompson ve Pownall, 1989; Al Mahrouqui vd., 2017). Bu çalışmalar, incelenen sularda ölçülenlere benzer iyonik kuvvet koşulları altında 2 ile 4 arasında değişen pCa gibi kalsit yüzeylerine 24 mV'a kadar pozitif yüzey ζ potansiyel değerleri ortaya koymuştur.

Çalışılmış sularda analiz edilen Ca^{2+} konsantrasyonu, $pCa = -\log[Ca^{2+}]$ formül kullanılarak pCa değerleri hesaplanmıştır. Çalışma alanındaki göl ve termal suların pCa değerleri 1.91 ile 3.55 arasındaki değişmektedir (Şekil 6.1). Bu değerlerden özellikle yüksek pCa değerleri göl sularında termal sulara göre daha yüksek görülmektedir. Bu durumda olasılıkla su içerisinde asılı halde kalan Ca^{2+} ile ilgili olmalıdır. Çalışılan termal ve göl sularında, sulu fazdaki $[Zr(OH)_4]^0$ 'ün yerine $[Hf(OH)_5]^-$ 'in uzaklaştırılmasının gerçekleşmesi için, uygun otojenik karbonatların yüzeyleri üzerinde pozitif ζ potansiyel

değerleri ortaya çıkmaktadır. Bu mekanizma, sulu fazda gözlenen süperkondritik Zr/Hf değerleri ile aynıdır.



Şekil 6.1.Çalışma alanındaki Zr/Hf ve pCa ilişkisi

Ayrışma esnasında, yüksek Ca^{2+} konsantrasyonları havzadaki büyük kayaların çözünmesini işaret etmektedir. Bu kayalarda Zr-Hf farklılaşması, yük ve yarıçap kontrollü olarak ortaya çıkmaktadır (Bau, 1996). Bu katıların çözünmesi, karakteristik bir "kondritik" Zr/Hf değeri olan sulu faza, yeni bir Zr ve Hf eklenmesi gerçekleştirmektedir. Eşzamanlı olarak, kalsit yüzeyini çevreleyen yukarıda bahsedilen elektriksel çift tabaka, bu yüzeyler üzerinde pozitif ζ değerleri ile sonuçlanmaktadır. Bu da, $[\text{Hf}(\text{OH})_5]^-$ 'in, otojenik kalsitin kristalizasyonu sırasında sulu fazdan büyük ölçüde çıkarılmasını sağlamaktadır. Bu nedenle, karbonat kayalarının ayrışmasına neden olan sulu fazın genel Zr/Hf oranı, kalsite göre fazla doymuşsa, tipik "kondritik" değere yakın çıkar ve oranlarda çok fazla değişiklik

göstermez. Bu hipotez, çalışma alanındaki göl ve termal sularda analiz edilen Zr ve Hf konsantrasyonları, kabuk malzemelerine ve kondritlere karşılık gelen değerden çok uzak olmayan $Zr/Hf = 42.36$ eğimli doğrusal bir çizgiyi tanımladığını açıklamaktadır (Şekil 5.2).

6.2 REE Konsantrasyonları

Çalışılmış örneklerde MREE ve LREE'ye göre HREE farklılaşması ile pozitif La anomalisinin saptanması için sıklıkla şöyle göre normalize edilmiş REE modelleri kullanılır (Şekil 5.3 ve 5.4). İncelenen sularda yapılan termodinamik hesaplamalarda, REE'nin en bol sulu türü olarak $[REE(CO_3)_2]^-$ ve $[REECO_3]^+$ kompleksleri gözlenmektedir. Zira, bu komplekslerin stabilite sabitleri, REE serisi boyunca giderek aşamalı şekilde arttığından dolayı (Luo ve Byrne, 2004), normalize edilmiş modellerde MREE ve LREE'ye göre HREE zenginleşmesi Şekil 5.3 ve 5.4 üzerinde açıkça görülmektedir. Diğer taraftan, şöyle göre normalize edilmiş REE paternlerinin doğal sulardaki trendi, bu elementlerin inorganik bileşikleri çözünmüş türlemelerden (Johannesson vd., 2004; Luo ve Byrne, 2004; Schijf ve Byrne, 2004) ve mevcut yüzeylerin çözünmüş REE bileşenlerine karşı ilgisinden kaynaklanmaktadır. Alkali sularda, REE kompleksinin karbonat ve hidroksil komplekslerine olan ilgisi oldukça geçerlidir. Aksine, LREE'nin yüzey reaktivitesi bu elementlerin alkali koşullar altında kararsız olan su-kompleksleri olarak oluşmasından dolayı, çoğunlukla LREE'nin yüzey reaktivitesi ihmal edilebilir olmalıdır (Takahashi vd., 2004). Ancak, gözlemlenmiş La zenginleşmeleri, karbonat veya hidroksil kompleksleri gibi REE kompleksleri tarafından yönlendirilmez. Çünkü bu türler daima REE serisi boyunca aynı yüke sahiptirler. Alternatif olarak, La zenginleşmeleri, bölgesel kayaçların ayrışmasına etkilenmiş, çalışılmış sular LREE bakımından zenginleşmiş olduğundan ilave bir kanıtlar da gösterebilir (Taylor ve McLennan, 1995). Möller ve Bau (1993), 1991 yılında yüzeyden 10 m derinlikten alınmış

Van Gölü'ne ait iki örneği analiz etmiştir. Bu çalışmada, MREE ve LREE ye göre HREE farklılaşmasını gözlemlemiştir ancak ne La zenginleşmesini ne de pozitif La anomalilerini bulamamışlardır (Möller ve Bau, 1993). Örneklerimiz Van Gölü ve çevresindeki farklı göllerin yüzeyininden 15-20 cm derinliğinden toplandığından, normalize değerlerde görülecek olan La zenginleşmesi, atmosferik toz parçacıklarının çözünmesi sonucu oluşabilecek bir La zenginleşme olma ihtimali de göz ardı edilmemelidir. Bu hipotezin dünya genelinde, hem deniz sularında (Greaves vd., 1991; 1994; 1999; Censi vd., 2004; 2007; 2019), hem de kıtasal su havzalarında (Censi vd., 2017) gözlenen atmosferik tozların La'ca zenginleştirilmiş bileşimi ile tutarlı olduğu bilinmektedir. Daha sonra, bu parçacıkların suda çözünmesi sonucunda, La ile zenginleştirilmiş sular, deniz veya göllerin en sık su katmanlarına doğru hareket edecektir ve o katmanları La bakımından zenginleştirecektir (Censi vd., 2004; 2007; 2019).

MREE/MREE* değerlerinin eğilimi, göl sularında bir MREE tükenmesi olduğunu göstermektedir. Bu bulgular da otojenik karbonat kristalizasyonu, sulu fazdaki Hf gibi MREE yi de farklılaştırdığı öne sürülmektedir. Bu hipotez, kristalleşme sırasında MREE'yi parçalayan otojenik karbonatlardaki karakteristik REE dağılımı ile tutarlıdır (Tostevin vd., 2016; Phan vd., 2019). Sulu REE'nin ChaRac dışı işlemlere katılımı, kabuksal malzeme ve kondritlerin etkisi ile daha yüksek Y/Ho değerlerine neden olan Y-Ho farklılaşma derecesini vurgulamaktadır. Buna göre, çalışma alanındaki bir göl ve bir termal sudan oluşan iki örnek, Bau (1996) tarafından tanımlanmış CHARAC alan içine düşecek Y/Ho ve Zr/Hf değerlerine sahip olduğu görülmüştür (Şekil 6.2). CaCO_3 kristalizasyonu sırasında Zr'ye göre Hf farklılaşması ile sonuçlanırsa, o zaman da Y'ye göre Ho farklılaşması gerçekleşir (Qu vd., 2009). Bu işlemin mekanizması daha yakın bir zaman önce, Y ve Ho 'nun katı yüzeylere karşı farklı ilgisi ışığında düzeltilmiştir (Thompson vd.,

KAYNAKLAR

- Aksoy, E.,** 1988. Van ili doğu-kuzeydoğu yöresinin stratigrafisi ve tektoniği. Doktora tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Akyüz, D.E.,** 2008. Van Gölü Su Seviyesinin Veri Madenciliği Metodları ile İncelenmesi, 5. Dünya Su Forumu Bölgesel Hazırlık süreci DSİ yurtiçi bölgesel su toplantıları, Van Gölü Hidrojeolojisi ve kirliliği konferansı bildiri kitabı, 21-22 Ağustos 2018, Van, 177s.
- Alibo, D.S., Nozaki, Y.,** 1999. Rare earth elements in seawater: particle association, shalenormalization, and Ce oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 363–372.
- Al Mahrouqi, D., Vinogradov, J., Jackson, M.D.,** 2017. Zeta potential of artificial and natural calcite in aqueous solution. *Adv. Colloid Interface Sci.* 240, 60e76.
- Aslan, Ş., Gürbüz, B., Çiner, F.,** 2008. Van ilinde tarım ilacı kullanımı ve Van gölüne olası etkilerinin değerlendirilmesi, 5. Dünya Su Forumu Bölgesel Hazırlık süreci DSİ yurtiçi bölgesel su toplantıları, Van Gölü Hidrojeolojisi ve kirliliği konferansı bildiri kitabı, 21-22 Ağustos 2018, Van, 177s.
- Ates, Y., Yakupoğlu, T.** 2012. Assessment of lacustrine/fluviat clays as liners for waste disposal (Lake Van Basin, Turkey). *Environ Earth Sci* 67, 653–663.
- Avşar, N.,** 1983. Elazığ yakın kuzeybatısında stratigrafik ve mikropaleontolojik araştırmalar. Fırat Üniv. Fen Bilimleri Enst., Yüksek Lisans Tezi, Elazığ.
- Avşar, N.** 1989. Elazığ Bölgesindeki Kırkgeçit Formasyonu'nun Nummulites fabianni ve Nummulites perfaratus Zonları. Selçuk Üniversitesi Müh. Mim. Fak. Dergisi, 2, 14-25
- Ayers, G.** 2012. Behaviour of the REE during water rock interaction and alteration processes in volcanic lake systems. Ms thesis, Utrecht University, The Netherlands, 1-108p.
- Baes C. F., Mesmer R. S.** 1976. The Hydrolysis of Cations. John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto

- Baes, C.F.** and Mesmer, R.E. (1976) The hydrolysis of cations. Wiley, NY.
- Batur, E., Kadioğlu, M., Özkaya, M., Saban, M., Akın, İ., Kaya, Y.,** 2008. Van Gölü Su Seviye Modellemesi ve Ekstrem Seviyelerin Tahmini, 5. Dünya Su Forumu Bölgesel Hazırlık süreci DSİ yurtiçi bölgesel su toplantıları, Van Gölü Hidrojeolojisi ve kirliliği konferansı bildiri kitabı, 21-22 Ağustos 2018, Van, 177s.
- Bau, M.,** 1996. Controls on the fractionation of isovalent traceelements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf and lanthanide tetrad effect. Contrib. Miner. Petrol. 123, 323–333.
- Bau, M., Dulski, P.,** 1996. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. Precamb. Res. 79, 37–55.
- Bau, M., Dulski, P.,** 1999. Comparing yttrium and rare earth in hydrothermal fluids from the MidAtlantic Ridge: implications for Y and REE behaviour during near-vent mixing and for the Y/H ratio of Proterozoic Seawater. Chem. Geol. 155, 77-90.
- Bau, M., Koschinsky, A.,** 2009. Oxidative scavenging of cerium on hydrous Fe oxide: Evidence from the distribution of rare earth elements and yttrium between Fe oxides and Mn oxides in hydrogenetic ferromanganese crusts. Geochemical Journal 43, 37-47.
- Bilgin, A., Polat, S., Bilgin, N., Arslan, S.** 2012. Erciş Obsidyenlerinin Mineralojik-Petrografik, Jeokimyasal Özellikleri ve Süs Tasi Olarak Değerlendirilmesi Üzerinde Ön Çalışma. Iğdır Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi 2(2), 85-92.
- Blumenthal MM, Van Der Kaaden G, Vlodavetz VI** 1964. Catalogue of the active volcanoes of the world including Solfatara fields. Part XVII: Turkey and the Caucasus. International Association of Volcanology, p 23.
- Brown P, Curti E, Grambow B, Ekberg C, Mompean F, Perrone J, Illemassene M.,** 2005. Chemical thermodynamics of zirconium (Chemical Thermodynamics Series vol. 8). OECD/Elsevier, Amsterdam
- Byrne, R.H.,** 2002. Inorganic speciation of dissolved elements in seawater: The influence of pH on concentration ratios. Geochemical Transactions 3, 11-16.

- Cangemi, M., Censi, P., Reimer, A., D'Alessandro, W., Hause-Reitner, D., Madonia, D., Oliveri, Y., Pecoraino, G., Reitner, J.** 2016. Carbonate precipitation in the alkaline lake Specchio di Venere (Pantelleria Island, Italy) and the possible role of microbial mats *Appl. Geochem.*, 67, 168-176.
- Cengiz, T.M.**, 2008. Van Gölü Su Seviyelerinin Spektral Analizi ve Diğer Göl Su Seviyeleri ile Karşılaştırılması, 5. Dünya Su Forumu Bölgesel Hazırlık süreci DSİ yurtiçi bölgesel su toplantıları, Van Gölü Hidrojeolojisi ve kirliliği konferansı bildiri kitabı, 21-22 Ağustos 2018, Van, 177s.
- Censi, P., Mazzola, S., Sprovieri, M., Bonanno, A., Patti, B., Punturo, R., Spoto, S. E., Saiano, F.**, 2004. Rare earth elements distribution in seawater and suspended particulate of the central Mediterranean Sea. *Chemistry and Ecology* 20, 323-343.
- Censi P., Larocca D., Aricò P., Sprovieri M., Saiano F., Mazzola S., Ferla P.**, 2007. Effects of alteration of volcanic ashes in seawater. I. Anomalous Y/Ho ratios in coastal waters of the Central mediterranean sea. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 5405-5422.
- Censi, P., Saiano, F., Pisciotta, A., Tuzzolino, N.**, 2014a. Geochemical behaviour of rare earths in *Vitis vinifera* grafted onto different root stocks and growing on several soils. *Sci.Total Environ.* 473–474, 597–608.
- Censi, P., Saiano, F., Zuddas, P., Nicosia, A., Mazzola, S., Raso, M.**, 2014b. Authigenic phase formation and microbial activity control Zr, Hf, and rare earth element distributions in deep-sea brine sediments. *Biogeosciences* 11 (4), 1125–1136.
- Censi, P., Cangemi, M., Brusca, L., Madonia, P., Saiano, F., Zuddas, P.**, 2015. The behavior of rare-earth elements, Zr and Hf during biologically-mediated deposition of silica-stromatolites and carbonate-rich microbial mats. *Gondwana Res.* 27, 209–215.
- Censi, P., Raso, M., Yechieli, Y., Ginat, H., Saiano, F., Zuddas, P., Brusca, L., D'Alessandro, W., Inguaggiato, C.**, 2017. Geochemistry of Zr, Hf and REE in a wide spectrum of Eh and water composition: the case of Dead Sea Fault system (Israel). *Geochemistry, Geo-physics, Geosystems* 18, 1–14.

- Censi, P.,** Raso, M., Saiano, F., Zuddas, P., Oliveri, E. 2019. Zr/Hf ratio and REE behaviour: A coupled indication of lithogenic input in marginal basins and deep-sea brines. Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography 164, 216-223
- Colvin, A., Rose, W. I., Varekamp, J. C., Palma, J. L., Escobar, D., Gutierrez, E., Montalvo, F., Maclean, A.** 2013. Crater lake evolution at Santa Ana Volcano (El Salvador) following the 2005 eruption. The Geological Society of America Special Paper, 498, 23-44.
- Çiftçi, Y., Işık, M.A., Alkevi, T., Yeşilova, Ç.,** 2008. Van Gölü havzasının çevre jeolojisi, Jeoloji Mühendisliği Dergisi, 32 (2), 45-77 (in Turkish).
- Çolakoğlu, A.R., Göncüoğlu, M.C., Günay, K., Çakır, Ü.,** 2013. Van-Özalp Bölgesi Melanjlarının Jeolojisi ve GD Anadolu Kenet Kuşakları İçindeki Konumu, 19. Uluslararası Petrol ve Doğalgaz Kongresi, 15-17 Mayıs, IPETGAS, Ankara.
- Degens, E. T., Wong, H. K., Kempe, S., Kurtman, F.,** 1984. A geological study of Lake Van, eastern Turkey. *Geologische Rundschau*, 73-2, 701–734.
- Doğan, B.,** 2018. Active tectonics of Erçek Lake Basin and lithostratigraphy of basin deposits (Van,Turkey), Balıkesir Üniversitesi FBE Dergisi, Cilt 20, Sayı1.
- DPT,** 2001. Metal madenleri alt komisyonu ileri teknoloji hammadde çalışma grubu. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı. Ankara 75s.
- Ekberg C, Kallvenius G, Albinsson Y, Brown PL.,** 2004. *J Sol Chem* 33, 47–79.
- Elkatmış, M.N.** 2008. Van İlinin Meteorolojik Faktörler Açısından İklim Özellikleri, 5. Dünya Su Forumu Bölgesel Hazırlık süreci DSİ yurtiçi bölgesel su toplantıları, Van Gölü Hidrojeolojisi ve kirliliği konferansı bildiri kitabı, 21-22 Ağustos 2018, Van, 177s.
- Firdaus, M.L., Minami, T., Norisuye, K., Sohrin, Y.,** 2011. Strong elemental fractionation of Zr-Hf and Nb-Ta across the Pacific Ocean. *Nat. Geosci.* 4, 227-230.

- Foxall, T., Peterson, G.C. Rendall, H.M. Smith Charge, A.L.,** 1979 Determination at calcium salt/aqueous solution interface J Chem Soc Faraday Trans 1, 75, 1034-1039pp.
- Frank, M.,** 2011. Oceanography: Chemical twins, separated. Nat. Geosci. 4, 220-221.
- Godfrey, L.V., White, W.M., Salters, V.J.M.,** 1996. Dissolved zirconium and hafnium distributions across a shelf break in the northeastern Atlantic Ocean. Geochim. Cosmochim. Acta 60, 3995-4006.
- Godfrey, L. V., Field, M. P.,** 2008. Estuarine distributions of Zr, Hf, and Ag in the Hudson River and the implications for their continental and anthropogenic sources to seawater. Geochem. Geophys. Geosyst. 9, 359-370.
- Godfrey L.V., Zimmermann, B., Lee, D.C., King, R.L., Vervoort, J.D., Sherrell, R.M.,** 2009. Hafnium and neodymium isotope variations in NE Atlantic seawater. Geochemistry, Geophysics, Geosystems 10(8), 1-13.
- Görür, N., Çağatay, N., Zabcı, C., Sakıncı, M., Akkök, R., Şile, H., Örcen, S.,** 2015. Van Gölü'nün Geç Kuvaterner tektonostratigrafik evrimi, MTA Dergisi 151:1-47
- Greaves, M.J., Rudnicki, M., Elderfield, H.,** 1991. Rare earth elements in the Mediterranean Sea and mixing in the Mediterranean outflow. Earth Planet. Sci. Lett. 103, 169-181.
- Greaves, M.J., Statham, P.J., Elderfield, H.,** 1994. Rare earth element mobilization from marine atmospheric dust into seawater. Mar. Chem. 46, 255-260.
- Greaves, M.J., Elderfield, H., Sholkovitz, E.R.,** 1999. Aeolian sources of rare earth elements to the Western Pacific Ocean. Mar. Chem. 68, 31-38
- Jianfei, Y., Xumei, M., Yanxin,**
- Haktanır, T., Çobaner, M., Öztürk, Ö., Kişi, Ö, Ardiçoğlu, M., Uğurlu, A.,** 2008. Van Gölü Havzasında Beş Akarsuyun Yıllık Taşkın Pikleri ve Dört İstasyonun Yıllık Yağmur Pikleri şiddet Analizleri, 5. Dünya Su Forumu Bölgesel Hazırlık süreci DSİ yurtiçi bölgesel su toplantıları, Van Gölü Hidrojeolojisi ve kirliliği konferansı bildiri kitabı, 21-22 Ağustos 2018, Van, 177s.

- Inguaggiato, C., Censi, P., Zuddas, P., Londoño, J.M., Chacón, Z., Alzate, D., Brusca, L., D'Alessandro, W.**, 2015. Geochemistry of REE, Zr and Hf in a wide range of pH and water composition: the Nevado del Ruiz volcano-hydrothermal system (Colombia). *Chem. Geol.* 417, 125–133.
- Inguaggiato, C.**, 2015. Geochemistry of Zr, Hf and REE in extreme water environments: hyperacid, hypersaline and lake water in hydrothermal systems. Università degli Studi di Palermo, Italy. PhD Thesis. 133 p
- Inguaggiato, C., Censi P., Zuddas, P. D'Alessandro, W. Brusca, L. Pecoraino, G. Bellomo S.** 2016, Zirconium-hafnium and rare earth element signatures discriminating the effect of atmospheric fallout from hydrothermal input in volcanic lake water, *Chem. Geol.*, 433,
- İdliblioğlu, D.**, 2008. Elazığ havzası Paleojen istifinin mikropaleontolojik (Planktonik foraminifer ve ostrakodlarının) incelenmesi ve ortamsal yorumu. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 189s
- Jochum K. P., Seufert H. M., Spettel B., Palme H.**, 1986. The solar-system abundances of Nb, Ta, and Y, and the relative abundances of refractory lithophile elements in differentiated planetary bodies. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50, 1173-1183.
- Jochum, K.P., Seufert, H.M., Midinet-Best, S., Rettmann, E., Schonberger, K. ve Zimmer, M.** 1988. Multi-element analysis by isotope dilution-spark source mass spectrometry (ID-SSMS), *Fresenius J. Anal. Chem.*, 331: 104-110.
- Johannesson, K. H., Lyons, B. W.**, 1994 The rare earth elements geochemistry of Mono Lake water and the importance of carbonate complexing. *Limnol. Oceanogr.* 39 (5), 1141-1154.
- Johannesson, K.H., Lyons, W.B., Stetzenbach, K.J., Byrne, R.H.**, 1996. The solubility control of rare earth elements in natural terrestrial waters and the significance of PO_4^{3-} and CO_3^{2-} in limiting dissolved rare earth concentrations: a review of recent information. *Aquat. Geochem.* 1, 157–173.

- Johannesson, K. H., J. Tang, J. M. Daniels, W. J. Bounds, D. J. Burdige** 2004. Rare earth element concentrations and speciation in organic-rich blackwaters of the Great Dismal Swamp, Virginia, USA, *Chem. Geol.*, 209(3-4), 271–294.
- Jørgensen, C. K.** 1979. Theoretical chemistry of rare earths. In: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (eds, Gschneider, K. A. Jr. and L. Eyring), 3, 111-169, North-Holland, Amsterdam.
- Karaoglu, O., Ozdemir, Y., Karabiyikoglu, M., Kose, O., Froger, J.L.,** 2005. Stratigraphy of the volcanic products around Nemrut Caldera: implications for reconstruction of the Caldera Formation. *Turkish Journal of Earth Sciences* 14, 123–143.
- Kempe, S., Khoo, F., Gürleyik, Y.** 1978. Hydrography of Lake Van and its drainage area. In: *The Geology of Lake Üner* vd. 63 Van, E.T. Degens and F. Kurtman (eds.), The Mineral Research and Exploration Institute of Turkey (MTA) Publication No.169, pp. 30-44.
- Keskin, M., Pearce, J.A., Mitchell, J.G.** 1998. Volcano-stratigraphy and geochemistry of collision-related volcanism on the Erzurum-Kars Plateau, North Eastern Turkey, *J. Volc.Geotherm. Res.*, 85 (1-4), 355-404.
- Keskin, M.,** 2005. Domal uplift and volcanism in a collision zone without amantle plume: Evidence from Eastern Anatolia. <http://www.mantleplumes.org/Anatolia.html>.
- Kılıçel, F., Durak, H., Arılık, A.,** 2008a. Van Katı Atık Depolama Alanındaki Toprakların Bazı Ağır Metal İçeriklerinin Tespiti ve Van Gölü Kirliliğine Etkilerinin Araştırılması 5. Dünya Su Forumu Bölgesel Hazırlık süreci DSİ yurtiçi bölgesel su toplantıları, Van Gölü Hidrojeolojisi ve kirliliği konferansı bildiri kitabı, 21-22 Ağustos 2018, Van, 177s.
- Kılıçel, F., Yavuz, G., Talay Pınar, P.,**2008b. Van Şehir Merkezinden geçerek Van Gölü'ne dökülen akarsuların ve bu akarsuların geçtiği yerlerdeki çamurların ağır metal içeriklerinin araştırılması, 5. Dünya Su Forumu Bölgesel Hazırlık süreci DSİ yurtiçi bölgesel su toplantıları, Van Gölü Hidrojeolojisi ve kirliliği konferansı bildiri kitabı, 21-22 Ağustos 2018, Van, 177s.

- Kocyigit, A., Yilmaz, A., Adamia, S., Kuloshvili, S.** 2001. Neotectonics of East Anatolian Plateau(Turkey) and Lesser Caucasus: Implication for tran-sition from thrusting to strike-slip faulting, *Geodin.Acta*,14, 177–195.
- Koschinsky, A., Hein J., R.,** 2003. Uptake of elements from seawater by ferromanganese crusts: solid-phase associations and seawater speciation. *Mar. Geol.* 198, 331–351.
- Kosmulski, M.,** 2012. IEP as a parameter characterizing the pH-dependent surface charging of materials other than metal oxides. *Advances in Colloid and Interface Science* 171-172, 77-86.
- Little, E.J., Jones, M.M.** 1960. A complete table of electronegativities. *J Chem Educ* 37: 231–233
- Luo J. H., and Byrne R. H.** (2004) Carbonate complexation of yttrium and rare earth elements in natural waters. *Geochim.Cosmochim. Acta*68, 691–699.
- Merschel, G., Bau, M., Dantas, E.L.,** 2017. Contrasting impact of organic and inorganic nanoparticles and colloids on the behavior of particle-reactive elements in tropical estuaries: An experimental study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 197, 1-13.
- Mc Lennan, S.M.,** 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes. *Rev. Mineral* 21; 169-200.
- Monroy-Guzman F., Trubert D., Brillard L., Hussonnois M., Constantinescu O. and Le Naour C.,** 2010. Anion Exchange Behaviour of Zr, Hf, Nb, Ta and Pa as Homologues of Rf and Db in Fluoride Medium. *J. Mex. Chem. Soc.*, 54(1), 24-33.
- Moulin C., Wei J., Van Iseghem P., Laszak I., planque G. and Moulin V.,** 1999 Europium complexes investigations in natural waters by time-resolved laser-induced fluorescence. *Analytica Chimica Acta* 396, 253-261.
- Möller, P., Bau, M.,** 1993. Rare-earth patterns with positive cerium anomaly in alkaline waters from Lake Van, Turkey. *Earth Planet. Sci. Lett.* 117, 671–676.
- Okuldaş, C., Üner, S.,** 2013. Alaköy Fayı'nın Jeomorfolojik Özellikleri ve Tektonik Etkinliği (Van Gölü Havzası – Doğu Anadolu), Hacettepe Üniversitesi Yerbilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi Bülteni, Yerbilimleri, 34 (3), 161-176.

- Olivarez, A.M., Owen, R.M., 1989.** REE/Fe variations in hydrothermal sediments: Implications for the REE content of seawater: *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 757-762.
- Oliveria, Y., Cangemia, M., Capasso, G., Saiano, F. 2019.** Pathways and fate of REE in the shallow hydrothermal aquifer of Vulcano island (Italy). *Cheml Geol* 512 121–129.
- Öğün, E., Atalan, E., Özdemir, K., 2008.** Van Şehir Merkezinden Geçerek Van Gölü'ne Dökülen Akarsuların ve Bu Akarsuların Geçtiği Yerlerdeki Çamurların Ağır Metal İçeriklerinin Araştırılması, 5. Dünya Su Forumu Bölgesel Hazırlık süreci DSİ yurtiçi bölgesel su toplantıları, Van Gölü Hidrojeolojisi ve kirliliği konferansı bildiri kitabı, 21-22 Ağustos 2018, Van, 177s.
- Özgökçe, F., Ünal, M., 2008.** Van Gölü çevresinde erozyonu önleyen bitkiler, 5. Dünya Su Forumu Bölgesel Hazırlık süreci DSİ yurtiçi bölgesel su toplantıları, Van Gölü Hidrojeolojisi ve kirliliği konferansı bildiri kitabı, 21-22 Ağustos 2018, Van, 177s.
- Özgökçe, F., Yeğinaltay, B., Erimez, F.N., Koç, İ., Beyaz, İ., Karagöz, S., 2008.** Van Gölü Çevresindeki Yerleşim Yerlerinin Katı Atıklarca Sebep Oldukları Kirliliğin Boyutu ve Sonuçları, 5. Dünya Su Forumu Bölgesel Hazırlık süreci DSİ yurtiçi bölgesel su toplantıları, Van Gölü Hidrojeolojisi ve kirliliği konferansı bildiri kitabı, 21-22 Ağustos 2018, Van, 177s.
- Özkaymak, Ç., 2003.** Van şehri yakın çevresinin aktif tektonik özellikleri, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Basılmamış, 2003.
- Özkul, M., Kerey, İ. E. 1996.** Şelf, Derin-Deniz Kompleksinde Fasiyes Analizleri: Kırkgeçit Formasyonu (Orta Eosen-Oligosen), Baskil, Elazığ. *Turkish Journal of Earth Science, TÜBİTAK*, 5, 57-70.
- Özler, H.M., (2005).** Gevaş-Gülpınar- Güzelsu(Van) havzasındaki karst kaynaklarının hidrojeolojik incelenmesi, *İstanbul Yerbilimleri Dergisi*, Cilt 18 Sayı-1, 63-79.
- Özkul, M., 1988.** Elazığ batısında Kırkgeçit Formasyonu üzerinde sedimantolojik incelemeler. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, 186s (yayımlanmamış).

- Özler, H.M.**, 2008. Van Akiferinin Hidrojeolojisi ve Van Gölünden Sodalı su Girişimi, 5. Dünya Su Forumu Bölgesel Hazırlık süreci DSİ yurtiçi bölgesel su toplantıları, Van Gölü Hidrojeolojisi ve kirliliği konferansı bildiri kitabı, 21-22 Ağustos 2018, Van, 177s
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J.**, 2010. User's Guide to PHREEQC (Version 2.17.5)-A Computer program for Speciation, Batch- Reaction, One-Dimensional Transport and Inverse Geochemical Calculations. Available at: http://www.brr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/index.html.
- Parlak, O., Delaloye, M., Kozlu, H., Höck, V., Çelik, Ö.F.**, 2000. Geochemistry and tectonic setting of the Yüksekova ophiolite from the South-East Anatolian Orogenic Belt. International Earth Sciences Colloquium on the Aegean Region (IESCA-2000), 25-29 September 2000, p.240.
- Pearce, J.A., Bender, J.F. De Long, S.E., Kidd, W.S.F Low, P.J. Guner, Y. Saroglu, F., Yilmaz, Y. Moorbath, S., Mitchell, J.G.** 1990. Genesis of collision volcanism in Eastern Anatolia, Turkey, J. Volcanol. Geotherm. Res.44, 189-229.
- Perincek, D.**, 1979. The Geology of Hazro-Korudağ-Çüngüş-Maden-ErganiHazar-Elazığ-Malatya Area. Guide Book, Türkiye Jeoloji Kurumu yayını, 30s.
- Perincek, D.**, 1989. Hakkari ili ve dolayının stratigrafisi, yapısal özellikleri, petrol imkanları, TPAO Arama Grubu. Rapor No:2545 .127s.
- Perincek, D.**, 1990. Hakkari ili ve dolayının stratigrafisi, GDA Türkiye. TPJD Bülteni 2, 21-68.
- Pershina V., Trubert D., Le Naour C., Kratz J.V.**, 2002.Theoretical predictions of hydrolysis and complex formation of group-4 elements Zr, Hf and Rf in HF and HCl solutions. Radiochim. Acta, 90, 869–877.
- Phan T. T., Hakala J. A., Lopano C. L., Sharma S.** (2019) Rare earth elements and radiogenic strontium isotopes in carbonate minerals reveal diagenetic influence in shales and limestones in the Appalachian Basin. Chem. Geol.509, 194-212.

- Piper, D.Z., Bau, M.,** 2013. Normalized Rare Earth Elements in Water, Sediments, and Wine: Identifying Sources and Environmental Redox Conditions. *Am. J. Analyt. Chem.* 4, 69-83.
- Pouchon, M.A., Curti, E., Degueldre, C., Tobler, L.,** 2001. The influence of carbonate com-plexes on the solubility of zirconia: new experimental data. *Prog. Nucl. Energy* 38,443–446.
- Qu, C., Liu, G. Zhao, Y.** 2009, Experimental study on the fractionation of yttrium from holmium during the coprecipitation with calcium carbonates in seawater solutions, *Geochem. J.*, 43(6), 403–414.
- Reisfeld, R., Jorgensen, C.K.** 1977. *Lasers and Excited States of Rare Earths*, Springer-Verlag. Berlin.
- Raso M, Censi P, Saiano F.** 2013. Simultaneous determinations of zirconium, hafnium, yttrium andlanthanides in seawater according to a co-precipitation technique onto iron-hydroxide.*Talanta* 116, 1085–90.
- Ruberti, E., Castorina, F., Censi, P., Comin-Chiaramonti, P., Gomes, C.B., Antonini, P., Andrade, F.R.D.,** 2002. The geochemistry of the Barra do Itapirapuã carbonatite (Ponta Grossa Arch, Brazil): amultiple stockwork. *J. S. Am. Earth Sci.* 15 (2), 215–228.
- Savcı, H., Yöndem, F.,** 1979, Hizan—Bitlis—Mutki— Meydan dolayının jeoloji incelemesi ve petrol olanaklarının araştırılması: T.P.A.O. Rap. no. 1356, yayınlanmamış.
- Saroglu, F., Yilmaz, Y.,** 1986. Doğu Anadolu’da neotektonik dönemdeki jeolojik evrim ve havza modelleri.. *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*, 107, 73-94.
- Selcuk, A.S., Zorer, H.** 2017, Başkale Bölgesi’nin (Van) Jeolojik ve Jeomorfolojik Ögeleri, *Geological Bulletin of Turkey* 60/1, 77-91.
- Schijf, J., R.H. Byrne** (2004), Determination of SO₄b₁ for yttrium and the rare earth elements at I 5 0.66 m and t 5 258Cimplications for YREE solution speciation in sulfate-rich waters, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68(13), 2825-2837.

- Shannon, R.D.**, 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. A* 32, 751–767.
- Spendlingwimmer, R., Jung, M.M. Kinner, D.P., Schonerklee, D.M.**, 2008. Samran Projesi: Van Gölü Bölgesinin Turizminin Kalkındırılması ve Alt Yapısının İyileştirilmesi, 5. Dünya Su Forumu Bölgesel Hazırlık süreci DSİ yurtiçi bölgesel su toplantıları, Van Gölü Hidrojeolojisi ve kirliliği konferansı bildiri kitabı, 21-22 Ağustos 2018, Van, 177s.
- Şengör, A.M.C., Kidd, W.S.F.**, 1979. Post-collisional tectonics of the Turkish Iranian Plateau and a comparison with Tibet. *Tectonophysics*, 55, 361-376.
- Şengör A.M.C., Yılmaz Y.**, 1981. Tethyan evolution of Turkey: a plate tectonic approach, *Tectonophysics*, 75, 181–241.
- Şengör A.M.C., Özeren S., Genc T., Zor E.** 2003. East Anatolian high plateau as a mantle supported, north-south shortened domal structure. *Geophysical Research Letters*, 30 (24), p. 8045.
- Şorman, Ü.**, 2008. Van Gölü Su Bütçesinin Uzaktan Algılama Tekniklerinin Kullanımıyla Bulunması, 5. Dünya Su Forumu Bölgesel Hazırlık süreci DSİ yurtiçi bölgesel su toplantıları, Van Gölü Hidrojeolojisi ve kirliliği konferansı bildiri kitabı, 21-22 Ağustos 2018, Van, 177s.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M.**, 1995. The geochemical evolution of the continental crust, *Reviews of Geophysics* 33(2), 241-265.
- Teltik, İ., Aksoy, H., Ünal, N.E.**, 2008. Van Gölü Su Seviyesi Stokastik Modelleri, 2008. 5. Dünya Su Forumu Bölgesel Hazırlık süreci DSİ yurtiçi bölgesel su toplantıları, Van Gölü Hidrojeolojisi ve kirliliği konferansı bildiri kitabı, 21-22 Ağustos 2018, Van, 177s.
- Thompson, D.W., Pownall, P.G.**, 1989. Surface electrical-properties of calcite *Colloid Interface Sci*, 131, pp. 74-82.

- Thompson, A., Amistadi, M.K., Chadwick, O.A., Chorover, J.,** 2013. Fractionation of yttrium and holmium during basaltic soil weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 119, 18-30.
- Tostevin, R., Shields, G.A., Tarbuck, G.M., He, T., Clarkson, M.O., Wood, R.A.,** 2016. Effective use of cerium anomalies as a redox proxy in carbonate-dominated marine settings. *Chem. Geol.* 438, 146–162.
- Turan, M., Bingöl, A.F.,** 1991. Kovancılar-Baskil (Elazığ) Arası Bölgenin Tektono-stratigrafik Özellikleri. Ahmet Acar Jeoloji Sempozyumu, Bildiriler, Çukurova Üniversitesi, Adana, 212-227.
- Ulusoy, I., Labazuy, P., Aydar, E., Ersoy, O., Çubukçu, E.,** 2008. Structure of the Nemrut caldera (Eastern Anatolia, Turkey) and associated hydrothermal fluid circulation. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 174, 269–283
- Üner, S.,** 2003. Van Gölü doğusu (Beyüzümü-Göllü dolayı) Pliyo-Kuvaterner yaşlı karasal çökellerin sedimentolojisi. Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van (yayımlanmamış).
- Üner, S., Yesilova, C., Yakupoglu, T., Uner, T.,** 2010. Pekismemiş sedimanlarda depremlerle oluşan deformasyon yapıları (sismitler): Van Gölü Havzası. *Doğu Anadolu. Yerbilimleri* 31 (1), 53–66.
- Varekamp, J.C.,** 2015. The Chemical Composition and Evolution of Volcanic Lakes. In: Rouwet, D., Christenson, B., Tassi, F., Vandemeulebrouck, J. eds, *Volcanic Lakes*, 93-123.
- Veyland, A., Dupont, L., Rimbaud, J., Pierrard, J.-C., Aplincourt, M.,** 2000. Aqueous chemistry of zirconium (IV) in carbonate media. *Helv. Chim. Acta* 83, 414–427.
- Wood, S.A.,** 1990. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium 1. Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters. *Chem. Geol.* 82, 159–186.
- Wood, S.A.,** 2003. The geochemistry of rare earth elements and yttrium in geothermal waters. *Soc. Econ. Geol. Spec. Publ.* 10, 133–158.

- Wood, R.A., Tostevin, R. Shields, G.A. Tarbuck, G.M, He, . T., Clarkson, M.O.,** 2016 Effective use of cerium anomalies as a redox proxy in carbonate-dominated marine settings *Chem. Geol.*, 438 (2016), pp. 146-162.
- Wong, H.K., and Finckh, P.,** 1978. Shallow structures in Lake Van. In: *The Geology of Lake Van*, E.T. Degens and F. Kurtman (eds.), The Mineral Research and Exploration Institute of Turkey (MTA) Publication, No.169, pp. 20-28.
- WHO** (2004). *Guidelines for drinking-water quality Vol. 1. Recommendations.* 3rd ed. Geneva, Switzerland, World Health Organization
- Yilmaz, Y., Dilek, Y. ve Işık, H.,** 1981. Gevas (Van) ofiyolitinin jeolojisi ve sinkinematik bir makaslama zonu. *Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni*, 24, 37-44 (in Turkish).
- Yilmaz, Y. ve Yiğitbaş, E.,** 1991. The different ophiolitic–metamorphic assemblages of SE Anatolia and their significance in the geological evolution of the region. *Proceedings of 8th Petroleum Congress of Turkey*, Turkish Association of Petroleum Geologist, Ankara, Turkey, 128–140.
- Yilmaz Y., Yigitbas E., Genç S.C.** 1993. Ophiolitic and metamorphic assemblages of Southeast Anatolia and their significance in the geological evolution of the orogenic belt. *Tectonics*, 12, 1280-1297.

ÖZGEÇMİŞ

Elazığ' da 01.10.1980 tarihinde doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini aynı ilde tamamladıktan sonra 1999 yılında Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü' nü kazandı. 2003 yılında Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Yatakları Anabilim Dalı' nda yüksek lisansına başladı. 2005 yılında Fırat Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Maden Yatakları ve Jeokimya anabilim dalında araştırma görevlisi olarak göreve başladı. Aynı anabilim dalında 3,5 yıl görev yaptıktan sonra Elazığ Belediyesi'ne geçiş yaptı ve halen bu kurumda yüksek mühendis olarak görev yapmaktadır. 2013 yılında başladığı doktora eğitimi kapsamında bu tez hazırlanmıştır. Evli ve iki çocuk annesidir.

