KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ERZİNCAN ALTIN SAHASI ÖRNEĞİNDE ARSENİĞİN KÖKENİ, TAŞINIMI VE TUTUNUMU

YÜKSEK LİSANS

Maden Müh. Sevgin Görkem ÇELİK

Anabilim Dalı:Jeoloji Mühendisliği
Danışman:Doç.Dr. İrfan YOLCUBAL

KOCAELİ,2011

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ERZİNCAN ALTIN SAHASI ÖRNEĞİNDE ARSENİĞİN KÖKENİ, TAŞINIMI VE TUTUNUMU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Maden Müh. Sevgin Görkem ÇELİK

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 07 OCAK 201
Tezin Savunulduğu Tarih: 21 ŞUBAT 2011

Tez Danışmanı
Doç.Dr. İrfan YOLCUBAL
(.....)

Üye
Doç.Dr. Emin ÇİFTÇİ
(.....)

Üye
Yrd.Doç.Dr. Salim ÖNCEL
(.....)

KOCAELİ, 2011

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Erzincan-İliç-Çöpler mevkiinde bulunan altın madeninde yapılan çalışmaların bölgedeki kayaçlarda mevcut olan arseniğin mobilitesini etkileyip etkilemeyeceğine yönelik olan bu çalışma, Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü'nde Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır.

Çalışmamın başından sonuna kadar desteğini ve emeğini esirgemeyen, bilgi birikiminden faydalanmamı sağlayan tez danışmanım sayın Doç.Dr. İrfan YOLCUBAL'a teşekkürü bir borç bilirim.

Laboratuar çalışmalarında ve analizlerin gerçekleştirilmesinde katkı sağlayan Jeoloji Yüksek Müh. N. Hakan AKYOL'a ve Jeoloji Yüksek Müh. Özge Can ATAŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuar çalışmalarında kullandığım karot numunelerinin temininindeki yardımından dolayı Dr.Ganime Aslı SEZER ÖZÇELİK'e teşekkür ederim. Ayrıca çalışma alanında altın madeni işletmekte olan Anatolian Minerals Şirketi'ne çalışma olanağı vermelerinden dolayı teşekkür ederim.

Çalışmam süresince beni destekleyen eşim Yrd.Doç.Dr. Ömer Faruk ÇELİK'e ve oğlum Yiğit Öncül ÇELİK'e çok teşekkür ederim.

Son olarak manevi desteklerini her zaman yanımda hissetiğim annem ve babam Asiye-Mustafa ÖNCÜL'e, kardeşim Ülkem ÖNCÜL ÜÇYILDIZ'a teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iii
TABLOLAR DİZİNİ v
ÖZET vi
İNGİLİZCE ÖZET vii
BÖLÜM 1. GİRİŞ 1
BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER 5
2.1. Arsenik Kimyası 5
2.2. Arseniğin Sağlık Üzerine Etkileri 13
2.3. İnceleme Alanı 15
2.4. İklim 17
2.5. Hidroloji 18
2.6. Jeoloji 19
2.7. Mineralizasyon 21
2.8. Hidrojeoloji ve Hidrojeokimya 22
2.9. Maden Sahasının Asit Maden Drenajı (AMD) Potansiyeli 23
BÖLÜM 3. MATERYAL VE METHOD 24
3.1.Örnekleme 24
3.2. Örneklerin Karakterizasyonu 25
3.3. Deneysel Çalışmalar 26
3.3.1. Batch geri bırakım (desorpsiyon) deneyleri 26
3.3.2. Liç deneyleri 27
3.4. Analitik Yöntemler 28
BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 30
4.1. Kayaçların Jeokimyası 30
4.1.1. Kayaçların pH ve alkalinitesi 31
4.1.2. Kayaçların elektriksel iletkenliği 32
4.2. Arseniğin Kayaçlardan Desorpsiyonu 33
4.3. Arsenik Liç Testleri 36
KAYNAKLAR 58
ÖZGEÇMİŞ 63

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1: Dünya'da arsenik dağılım haritası 1
Şekil 1.2: Ülkemizin bazı jeotermal sahalarında gözlenen arsenik değerleri 4
Şekil 2.1: Doğada arsenik döngüsü 6
Şekil 2.2: İnorganik arseniğin Eh-pH diyagramı..... 7
Şekil 2.3: Farklı mineral fazların yüzey elektiksel yüklerinin ortamın pH'ına bağlı değişimi 8
Şekil 2.4: Arseniğin fiziksel ortama farklı tutunma mekanizmaları..... 9
Şekil 2.5: Arsenik kirliliğine maruz kalmış yeraltı sularının sınıflandırması 11
Şekil 2.6: Arsenopirit örneğinde yeraltı ortamında arseniğin mobilitesini etkileyen süreçler..... 12
Şekil 2.7: Arsenik zehirlenmesine maruz kalmış insanlarda görülen bazı cilt hastalıklarına örnekler..... 14
Şekil 2.8: İnceleme alanının yer bulduru ve topografya haritası..... 16
Şekil 2.9: Munzur Kireçtaşları'ndan bir görünüm..... 17
Şekil 2.10: Çöpler maden sahasının bölgedeki drenaj ağı ile konumu..... 18
Şekil 2.11: İnceleme alanının jeolojik haritası 20
Şekil 3.1: Maden sahasındaki litolojilerin ortalama arsenik konsantrasyonu dağılımı 24
Şekil 3.2: Örnekleme noktalarının maden sahasını gösteren uydu görüntüsü üzerinde dağılımı 25
Şekil 3.3: Batch deney düzeneği..... 26
Şekil 3.4: Liç deney düzeneği 28
Şekil 4.1: Liç deneylerinde pH, EC, ORP, sülfat ve arsenik konsantrasyonlarının zamana göre değişimi 38
Şekil 4.2: 2 numaralı diyorit örneğinde liç deneyleri boyunca pH, EC, sülfat ve arsenik konsantrasyonlarının zamana göre değişimi. 41
Şekil 4.3: 3 numaralı diyorit örneğinde liç deneyleri boyunca pH, EC, sülfat ve arsenik konsantrasyonlarının zamana göre değişimi. 42
Şekil 4.4: a) 4 numaralı metasediman örneğinde liç deneyleri boyunca pH, EC, sülfat ve arsenik konsantrasyonlarının zamana göre değişimi, b) 4 numaralı metasediman örneğinde tekrar edilen liç deney sonuçları 43
Şekil 4.4 (Devamı): b) 4 numaralı metasediman örneğinde tekrar edilen liç deney sonuçları, a) 4 numaralı metasediman örneğinde liç deneyleri boyunca pH, EC, sülfat ve arsenik konsantrasyonlarının zamana göre değişimi..... 44
Şekil 4.5: a)1 numaralı diyorit örneğinde liç deneyleri boyunca pH, EC, sülfat ve arsenik konsantrasyonlarının zamana göre değişimi, b) 1 numaralı diyorit örneğinde tekrar edilen liç deney sonuçları 47
Şekil 4.5 (Devamı): b) 1 numaralı diyorit örneğinde tekrar edilen liç deney sonuçları, a)1 numaralı diyorit örneğinde liç deneyleri boyunca pH, EC, sülfat ve arsenik konsantrasyonlarının zamana göre değişimi..... 48
Şekil 4.6: 5 numaralı metasediman örneğinde liç deneyleri boyunca pH, EC, sülfat ve arsenik konsantrasyonlarının zamana göre değişimi 49

Şekil 4.7: 6 numaralı mermer örneğinde liç deneyleri boyunca pH, EC, sülfat ve arsenik konsantrasyonlarının zamana göre değişimi 50
Şekil 4.8: 7 numaralı diyorit örneğinde liç deneyleri boyunca pH, EC, sülfat ve arsenik konsantrasyonlarının zamana göre değişimi 53
Şekil 4.9: 9 numaralı diyorit örneğinde liç deneyleri boyunca pH, EC, sülfat ve arsenik konsantrasyonlarının zamana göre değişimi 54
Şekil 4.10: 8 numaralı diyorit örneğinde liç deneyleri boyunca pH, EC, sülfat ve arsenik konsantrasyonlarının zamana göre değişimi 55

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1: Dünya'daki yeraltı sularında yüksek arsenik kirliliği örnekleri 2
Tablo 1.2: Türkiye'deki yeraltı sularında arsenik kirliliği örnekleri 3
Tablo 2.1: Bazı minerallerin bünyesinde bulunan arsenik konsantrasyonları 5
Tablo 2.2: Erzincan ili meteroloji istasyonunda 1940-1998 döneminde kaydedilen sıcaklık ve yağış verileri..... 17
Tablo 3.1: Örnekleme noktalarının koordinatları..... 25
Tablo 4.1: Deneylere tabii tutulan kayaç örneklerinin ana ve iz element içerikleri 30
Tablo 4.2: Çalışma kapsamında incelenen kompozit kayaç örneklerinin pH, EC ve alkalinite değerleri..... 32
Tablo 4.3: Batch desorpsiyon (geri bırakma) deneylerinde su fazında ölçülen arsenik konsantrasyonları..... 33
Tablo 4.4: Liç deneyleri öncesi ve sonrası incelenen örneklerin pH, EC ve alkalinite değerlerinde gözlenen değişimler..... 45

ERZİNCAN ALTIN SAHASI ÖRNEĞİNDE ARSENİĞİN KÖKENİ,TAŞINIMI VE TUTUNUMU

Sevgin Görkem ÇELİK

Anahtar Kelimeler: arsenik, oksidasyon, adsorpsiyon, desorpsiyon, altın madeni, taşınım, liç testi, sülfat, götit, jarosit

Özet: Bu çalışma kapsamında Çöpler bakır-altın porfiri mineralizasyon sahasında arseniğin mobilitesini ve taşınımını etkileyen süreçler değerlendirilmiştir. Bu amaçla sahanın farklı noktalarında açılmış sondajlardan sahadaki mevcut litolojileri ve oksit ve sülfür mineralizasyon zonlarını temsil eden toplam 9 kompozit örnek alınmış ve bu örnekler üzerinde bir dizi laboratuar çalışmaları yürütülmüştür. Bu çalışmalar kapsamında örneklerin jeokimyasal karakterizasyonu yapılmış, arsenik salınımının boyutlarını tespit edebilmek için ise örnekler üzerinde bir dizi batch ve liç testi deneyleri gerçekleştirilmiştir. İncelenen kayaç örneklerinin çoğunluğunda arsenik salınımı içme suları için müsaade edilen limitin üzerinde gerçekleşmiştir. Ancak, sızıntı sularında ölçülen arsenik konsantrasyonları, kayaçların arsenik içeriği ile birlikte değerlendirildiğinde ise genelde düşük düzeylerde kalmıştır. Arseniğin su fazına geçişinde mineral çözünme ve desorpsiyon süreçlerinin kinetiği etkili olmuştur. Özellikle oksit zonundaki örneklerde nötr pH koşullarında arsenik içeren jarosit mineralinin çözünmesi arsenik salınımını arttırmıştır. En yüksek arsenik salınımları, madenin bu zonundan alınan litolojilerde gözlenmiştir. Arseniğin desorpsiyonu başlangıçta hızlı ve daha sonra yavaşlayan bir kinetik sergilemiştir. Arseniğin hızlı desorpsiyonunda, mineral yüzeylerine (Fe-oksit/hidroksit, kil, karbonat) zayıf tutunmuş arsenik fraksiyonunun, ortamın pH'ındaki pozitif yöndeki değişime ve aynı tutunma yüzeyleri için arsenikle yarış eden sülfat iyonlarının varlığına ve konsantrasyonuna bağlı olarak serbest kalması etkili olmuştur. Mineralizasyon sahasının sülfür zonundan alınmış örneklerde, sülfür minerallerinin oksidasyonunun etkileri olan asidite, asit nötralizasyon kapasitesi düşük olan örneklerde gözlenmiştir. Diğer kayaç örneklerinin pH'ı zayıf asidik-nötr bir pH sergilemiştir. Bu örneklerin tümünde yüksek konsantrasyonlarda meydana gelen sülfat salınımları ise arseniğin mobilizasyonunu arttırmıştır.

SOURCE, TRANSPORT AND RETENTION OF ARSENIC IN THE CASE OF ERZİNCAN GOLD MINE

Sevgin Görkem ÇELİK

Key Words: arsenic, oxidation, adsorption, desorption, gold mine, transport, leaching test, sulphate, goethite, jarosite

Abstract: In the scope of this work, mobility of arsenic and the processes controlling its transport were evaluated in Çöpler Copper-Gold Porphyry mineralization. With this goal, nine core samples representing different lithologies and mineralization zones were obtained from different drill locations and depths in the mining area and then a series of laboratory studies were conducted on these samples. In the scope of laboratory works, geochemistry of samples was characterized and then a number of batch experiments and leaching tests were performed to determine the degree of arsenic release from the rock samples. In the majority of rock samples examined, arsenic release occurred above the limits allowed for drinking waters. However, arsenic concentrations measured in the leachates generally remained low when compared to the arsenic contents of the rock samples. Dissolution of arsenic bearing minerals and desorption processes controlled the release of arsenic to the water phase. Especially in the samples obtained from oxide mineralization zone, dissolution of arsenic bearing jarosite increased the arsenic release from the rock samples at neutral pH values. The highest arsenic releases were observed in the lithologies taken from this zone. Desorption of arsenic was initially fast then exhibited much slower kinetics. For the fast desorption rate of arsenic, arsenic fraction that was weakly hold on mineral surfaces (Fe oxides/hydroxides, clay, carbonate) were desorbed based on the positive change in pH, the presence and concentration of sulphate anion. In the samples obtained from sulfide mineralization zone, acidity formed as a result of sulphide minerals oxidation was observed in the samples having low acid neutralizing capacity. pH of remaining rock samples exhibited weak acidic-neutral behavior. In these samples, sulfate release occurred at the high concentrations increased the mobility of arsenic.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Arsenik mineralleri, altın maden sahalarında yaygın olarak rastlanılan mineral türleri arasında yer almaktadır. Ayrışma süreçleri neticesinde ortamın fiziksel ve kimyasal özelliklerine (pH, Eh, kimyasal bileşimi) bağlı olarak çevreye salınan arsenik bileşikleri gerek toprak gerekse yüzey ve yeraltı sularına karışmakta; yüksek toksik etkilerinden dolayı da maruz kalan kitleler üzerinde ciddi sağlık sorunları oluşturmaktadır. İçme sularında arsenik kirliliği dünya çapında birçok ülkede yaygın olarak görülen ve 137 milyon insanın sağlığını etkileyen küresel bir sorun olarak görülmektedir. Bu ülkeler arasında başta Bangladeş olmak üzere Tayvan, İç Moğolistan, Çin, ABD, Meksika, Şili, Arjantin, Bolivya, Yunanistan, Macaristan, Gana ve Hindistan gibi ülkeler yer almaktadır (Şekil 1.1, Tablo 1.1). İçme suları yoluyla 50 µg/l'nin üstünde arseniğe maruz kalan insan sayısı ile ilgili en ciddi vakalar, Bangladeş'te 29 milyon, Hindistan'da 4,5 ila 6 milyon, Çin'de 5,6 milyon, Arjantin'de ise 2 milyon olarak verilmiştir (Ahmed, 2009).

Dünya çapında arsenikçe zengin yeraltı suları genellikle altın oluşumlarıyla ilgili sülfürlü mineralizasyonlar, jeotermal alanlar ve genç alüvyal deltayik ortamlar içerisinde gelişen akiferler (Tablo 1.1) ile ilişkilidir (Smedley ve Kinniburg, 2002).



Şekil 1.1: Dünya'da arsenik dağılım haritası (Smedley ve Kinniburg, 2002).

Tablo 1.1: Dünya'daki yeraltı sularında yüksek arsenik kirliliği örnekleri (http.www.igrac.net/publications/144)

ÜLKE	BÖLGE	KONSANTRASYON µg L^{-1}	KÖKENİ
Bangladeş	Bengal Havzası 150.000 km^2	0.5-2500	Holosen alüvyal/deltayik çökeller. Organik maddece zengin
Çin	Mongolya	1-2400	Holosen alüvyal ve lakustirin çökeller
Hindistan	Batı Bengal (Bengal Havzası) 23000 km^2	10-3200	Holosen alüvyal/deltayik çökeller, organik maddece zengin
Tayvan	Güneybatı ve Kuzeydoğu Kıyıları	0-1820	Siyah şeyl içeren sedimanlar
Vietnam	Mekong Deltası 1000 km^2	1-3050	Holosen alüvyal/deltayik çökeller
Macaristan	Büyük Macaristan Ovası	2-176	Alüvyal Kuvaterner çökeller
USA	San Joaquin Vadisi Tulare Havzası, Kaliforniya	1-2600	Holosen ve daha yaşlı çökeller
Arjantin	Chaco-Pampean Ovası	1-5300	Volkanik kül karışımlı Kuvaterner lös çökeller
Şili	Antofagosta	100-1000	Kuvaterner volkanik kökenli sedimanlar

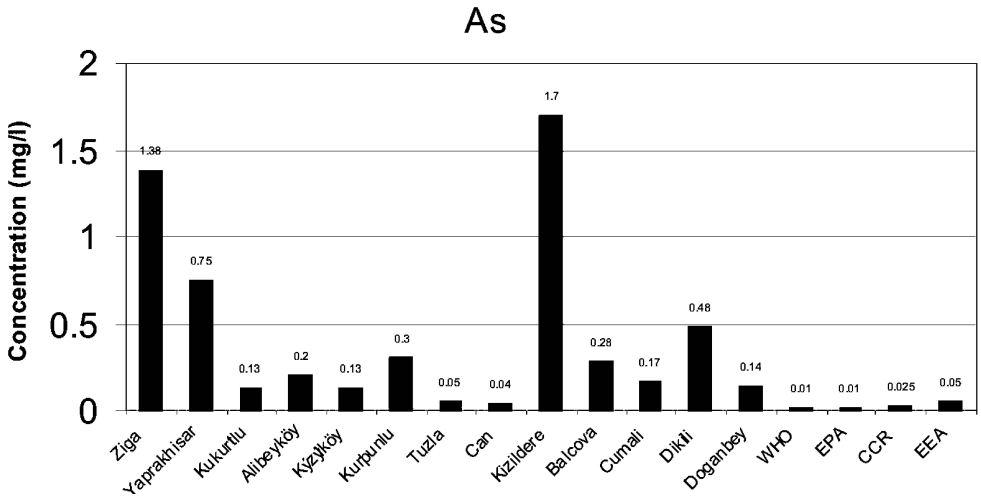
Uluslararası literatürde çok yer almamasına karşın, ülkemiz de jeolojik yapısı nedeniyle yeraltı sularında arsenik kirliliği görülme potansiyeli yüksek olan sayılı ülkeler arasında yer almaktadır. Sağlık Bakanlığı verilerine göre içme sularında arsenik tespit edilen yerleşim yerleri; Niğde, Aksaray, Nevşehir, Kayseri, Kütahya, Van, Kars, İzmir, Soma (Manisa), Şarkışla (Sivas), Babaeski (Kırklareli), Ayvacık (Çanakkale) ve Afyon'dur (Üzeltürk, 2009). Yeraltı sularında görülen arsenik kirliliğinin boyutu ile özellikle ön plan çıkan iller ise Kütahya, İzmir ve Nevşehir'dir. Son yıllarda özellikle bu bölgelerde içme sularında arsenik kirliliği boyutunun ve kaynağının belirlenmesine yönelik çalışmalar artış göstermiştir (Çolak ve diğ., 2003; Doğan ve Doğan, 2007; Kavaf ve Nalbantçılar, 2007; Gemici ve diğ., 2008; Aksoy ve diğ., 2009; Üzeltürk, 2009; Çöl ve Çöl, 2004; Gündüz ve diğ., 2010). Ülkemizde yeraltı sularında görülen arsenik kirliliği kökeni hakkında bilgiler sınırlı olmakla beraber kirliliğin büyük ölçüde jeojenik ve jeotermal kökenle ilgili olduğu bilinmektedir. Örneğin Kütahya İli ve çevresinde yeraltı sularında görülen arsenik kirliliğinde bölgede yaygın olarak görülen bor mineralizasyonun ve jeotermal

alanların etkisi yapılan çalışmalarla ortaya konulmuştur (Çolak ve diğ., 2003; Doğan ve Doğan, 2007; Gemici ve diğ., 2008; Çöl ve Çöl, 2004). Jeotermal alanlarda, gerek doğal gerekse insan kaynaklı (jeotermal deşarjlar, yanlış kuyu açımı vb) etkenlerle jeotermal suların soğuk yeraltı suları ile karışımları akiferlerde gözlenen arsenik kirlenmesinin bir diğer kaynağı olarak gösterilmektedir (Baba ve Armannsson, 2006; Aksoy ve diğ., 2009; Gündüz ve diğ., 2010). Tablo 1.2 ve Şekil 1.2'de bazı illerde yeraltı sularında ve jeotermal sularda gözlenen arsenik değerleri sunulmuştur.

Tablo 1.2: Türkiye'deki yeraltı sularında arsenik kirliliği örnekleri

İller	**Konsantrasyon (µg/L)**	**Türü**	**Kaynak**
İzmir (Balçova)	0,70-170	Yeraltı suyu	Aksoy ve diğ., 2009
Kütahya (Emet)	8900-10700	Yeraltı suyu	Doğan ve Doğan, 2007
Kütahya (Hisarcık)	0-3000 (ort. 460)	Yeraltı suyu	Çöl ve Çöl, 2004
Kütahya (Simav)	0,5-561	Yeraltı suyu	Gündüz ve Şimşek, 2008
Balıkesir (Bigadiç)	30-900	Yeraltı suyu	Gemici ve diğ., 2008
Nevşehir (İnallı)	31-36,4	Yeraltı suyu	Üzeltürk, 2009
Nevşehir (Survermez)	8,7-11,80	Yeraltı suyu	Üzeltürk, 2009
Kütahya (Simav)	100-900	Jeotermal	Doğan ve Doğan, 2007
Kütahya (Gediz)	80-300	Jeotermal	Doğan ve Doğan, 2007
Kütahya (Emet)	170-2130	Jeotermal	Doğan ve Doğan, 2007
Kütahya (Tavşanlı)	120-1250	Jeotermal	Doğan ve Doğan, 2007
İzmir (Balçova)	163-1420	Jeotermal	Aksoy ve diğ., 2009
Kütahya (Örencik)	67-106	Jeotermal	Doğan ve Doğan, 2007

Dünya genelinde madencilik kaynaklı arsenik kirliliği sorunu yeraltı sularında yaygın olarak gözlenmesine karşın, ülkemizde bu hususta önemli bir bilgi eksikliği gözlenmektedir. Arsenikçe zengin mineralizasyonun bulunduğu yataklarda arsenik kirlenmesi risklerini belirleyebilmek için saha koşullarında arseniğin mobilitesini, davranışını etkileyen faktörleri ve arseniğin taşınım mekanizmalarının ortaya konulması öncelikle gerekmektedir. Bu tür çalışmalar maden sahasının etki alanı içerisinde su kaynaklarının korunması ve alınabilecek önlemlerin belirlenmesi için gerekmektedir.



Şekil 1.2: Ülkemizin bazı jeotermal sahalarında sularda gözlenen arsenik değerleri (Baba ve Armannsson, 2006)

Bu çalışma kapsamında İliç-Çöpler (Erzincan) mevkiinde işletilmeye hazırlanan altın madeni örneğinde, arseniğin mobilitesi ve etkileyen unsurlar incelenecek, madencilik faaliyetlerinin arsenik kirliliği açısından yüzey ve yeraltı su kaynaklarına olası etkileri değerlendirilecektir.

BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

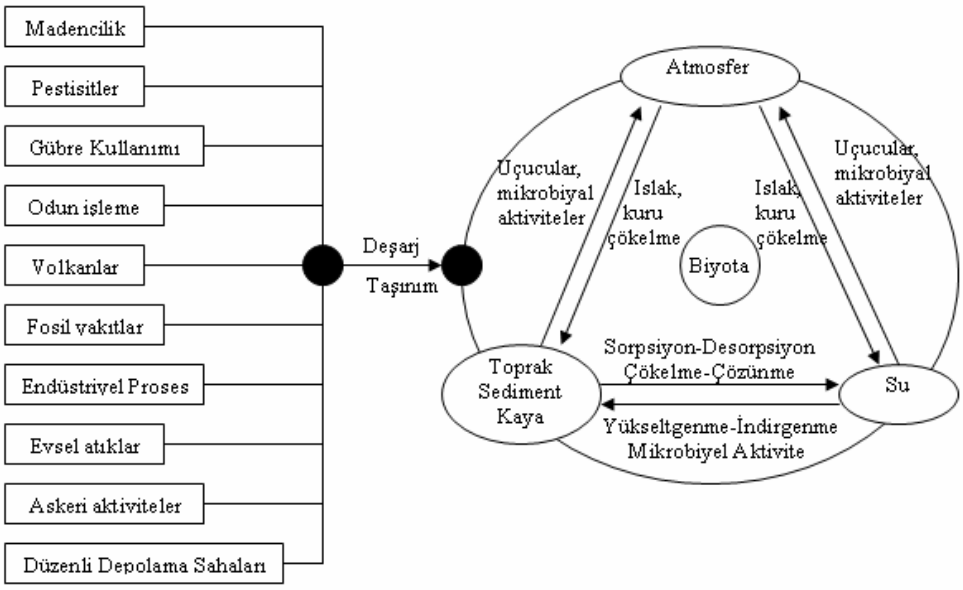
2.1 Arsenik Kimyası

Doğada 200'ün üzerinde mineralin bünyesinde bulunan arsenik metal ile ametal arasında özellik gösteren 20. elementtir ve metaloyit olarak kabul edilir (Tablo 2.1). Bu minerallerden en yaygın olanları arsenopirit, realgar ve orpimenttir. Kalkofil bir element olan arsenik doğada genellikle oksijen, sülfür ve klor ile bileşik halinde bulunur. Bitki ve canlılarda ise karbon ve hidrojen ile bileşik yapar. Yerkabuğunda ortalama arsenik konsantrasyonu 1,5 mg/kg'dır.

Tablo 2.1: Bazı minerallerin bünyesinde bulunan arsenik konsantrasyonları (Appelo ve Heederik, 2006)

MİNERAL	ARSENİK KONSANTRASYONU (mg/kg)
Sülfür Mineralleri	
Pirit (FeS_2)	100-120000
Markazit (FeS_2)	20-276000
Pirofillit [$Al_2[SiO_4O_{10}](OH)_2$]	5-100
Galen (PbS)	5-10000
Sfalerit (ZnS)	5-17000
Kalkopirit ($CuFeS_2$)	10-5000
Oksit Mineralleri	
Hematit (Fe_2O_3)	29000'e kadar
Magnetit (Fe_3O_4)	2,7-41
Demirhidrooksit (FeOOH)	76000'e kadar
Maghemit (Fe_2O_3)	186000'e kadar
Silikat Mineralleri	
Kuvars (SiO_2)	0,4-1,3
Feldspat ($KAlSi_3O_8$ - $NaAlSi_3O_8$ - $CaAl_2Si_2O_8$)	0,1-2,1
Biyotit [$K_2(Mg,Fe)_6[Si_3AlO_{10}]_2(OH, F)_4$]	1.4
Amfibol $X_2Y_5[Z_4O_{11}]_2(OH,F)_2$	1,1-2,3
Olivin $(Fe,Mg)_2SiO_4$	0,08-0,17
Piroksen $XY(Si,Al)_2O_6$	0,05-0,8
Karbonat Mineralleri	
Kalsit ($CaCo_3$)	1-8
Dolomit [$CaMg(CO_3)_2$]	3
Siderit ($FeCO_3$)	3
Sülfat Mineralleri	
Jips/Anhidrit [$CaSO_4,2H_2O$]	1-6
Barit ($BaSO_4$)	1-12
Jarosit [$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$]	34-1000
Diğer Mineraller	
Apatit [$Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$]	1-1000
Halit (NaCl)	3-30
Florit (CaF_2)	2

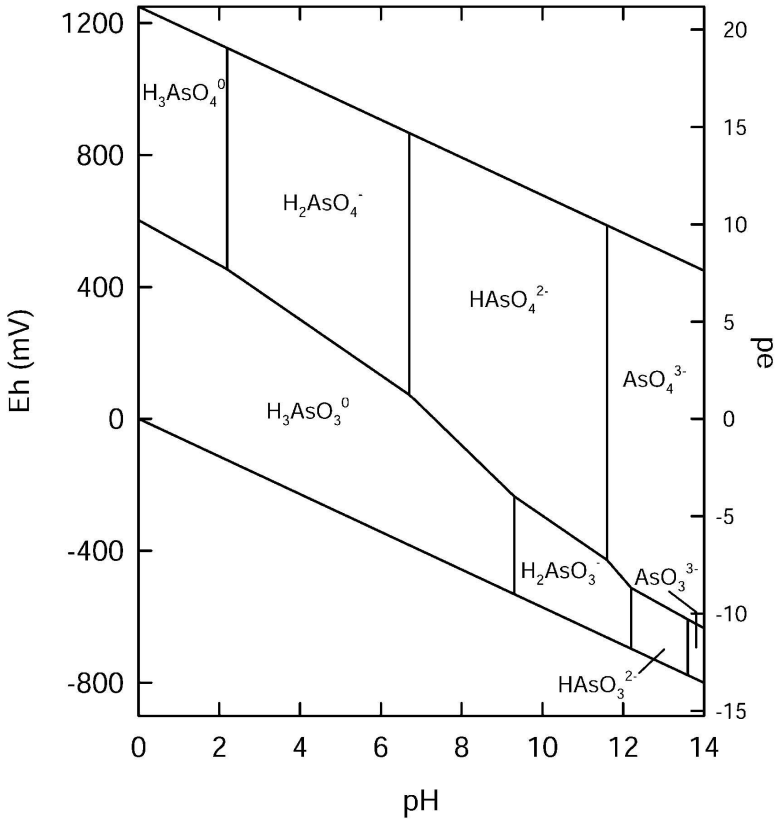
Toprak ve yeraltı sularında rastlanan arsenik hem doğal hem de antropojenik kaynaklardan türemektedir (Françoise ve Alain, 1991; WHO, 2004) (Şekil 2.1). Doğal kaynaklar arasında mineral alterasyonu, su-kayaç etkileşimi, jeotermal süreçler ve volkanik kökenli çökeller yer almaktadır. Arseniğin antropojenik kaynakları da oldukça çeşitlidir. Arsenik içeren endüstriyel üretimler arasında ahşap, kereste koruma işlemleri, kozmetikler, boya işletmeleri, ilaç sanayi, herbisit sanayi, yarı iletken madde üretimi, dericilik, cam üretimi, tıbbi kullanımlar, kağıt ve kağıt hamuru üretimi ve çimento işletmeleri bulunmaktadır. Ayrıca bakır, nikel, altın madenciliği ve cevher tasfiye etme işlemleri, zirai uygulamalar, fosil yakıtların kullanımı ve düzenli depolama sahası sızıntı suları da arseniğin antropojenik kaynakları arasındadır (US.EPA, 2002). Arsenik oluşumuna neden olan en önemli insan aktiviteleri arasında zararlı bitki ve böcekleri yok eden tarım ilaçlarının kullanımı ve madencilik faaliyetleri gelmektedir (Mandal ve Suzuki, 2002; Moore, 2005).



Şekil 2.1: Doğada arsenik döngüsü (Wang ve Mulligan; 2006, Bilici ve Pala, 2009).

Doğada arsenik 3 ana bileşik halinde bulunabilir: İnorganik (As^0, As^{+3}, As^{+5}), organik (di-metil arsenik asit) ve arsen gazı. Bunlardan inorganik arsenik bileşikleri yüzey ve yeraltı sularında en yaygın olarak bulunan arsenik türüdür (US.EPA, 2002). Arsenik çevrede en yaygın olarak iki oksidasyon halinde bulunur: Arsenat As (V) ve

arsenit As (III). Suyun pH ve redoks potansiyeli, arsenik türünü kontrol eden en önemli parametrelerdir. Şekil 2.2'de inorganik arseniğin Eh-pH grafiği görülmektedir. Yükseltgen (oksidatif) ortam koşullarında arsenat bileşikleri ($H_xAsO_4^{3-x}$, x=0-3) yaygın arsenik türü iken (Smedley ve Kinniburgh, 2002), indirgen (redüktif) ortamlarda arsenat bileşikleri daha mobil ve toksik olan arsenit bileşiklerine ($H_xAsO_3^{3-x}$, x=0-3) dönüşür (Bissen ve Frimmel, 2003). Dolayısıyla arsenit daha çok yeraltı suyunda, arsenat ise yüzeysel sularda bulunur (Brookins, 1988; Smedley ve Kinniburgh, 2002).

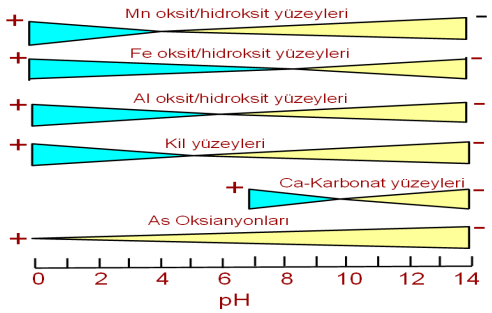


Şekil 2.2: İnorganik arseniğin Eh-pH diyagramı (Brookins, 1988).

Toprak ve yeraltı sularında rastlanan arsenik bileşiklerinin davranışı ve toksisiteleri oksidasyon/redüksiyon, tutunma (sorpsiyon), geri bırakma (desorpsiyon), çözünme, çökelme, mikrobiyal aktivite ya da farklı süreçlerin birlikte rol aldığı birçok mekanizma tarafından denetlenmektedir. Fiziko-kimyasal ve biyolojik bu süreçler fiziksel ortamın özellikleri tarafından kontrol edilmektedir. Bu özellikler arasında fiziksel ortamın tekstürü, mineralojisi (killer, Fe-oksitler ve Mn-oksitler, Al-oksit ve

hidroksitler, organik madde, karbonat mineralleri vb.), adsorpsiyon kapasitesi, Eh, pH, su muhtevası, boşluk suyunda tutunma yüzeyleri için birbirleriyle yarış eden iyonların varlığı, iyonik gücü, mikrobiyal aktivite ve bitki örtüsü gibi bir çok faktör yer almaktadır (Jacob ve diğ., 1970; Masscheleyn ve diğ., 1991; Darland ve Inskeep, 1997; Sadiq, 1997; Smith ve diğ., 1998; Meng ve diğ., 2000; Smedley ve Kinniburgh, 2002; Bissen ve Frimmel, 2003; Williams ve diğ., 2003; Arai ve diğ., 2004; Hua ve Selim, 2006, Yolcubal ve Akyol, 2007).

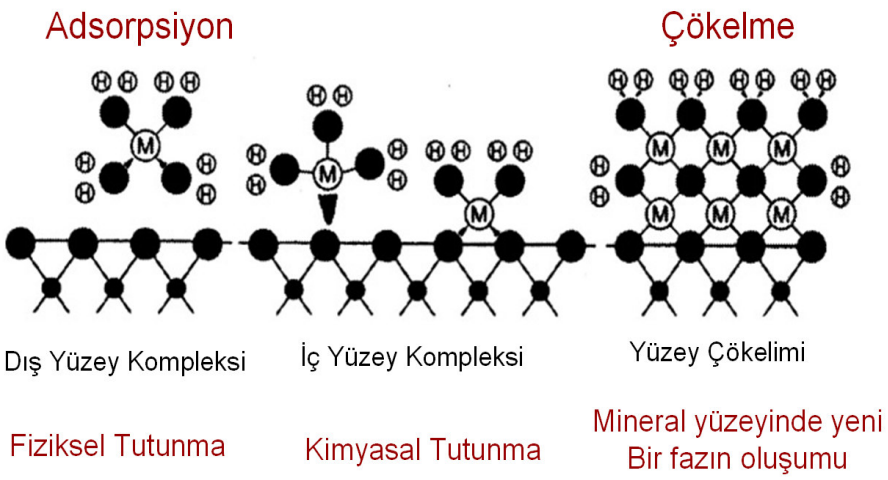
Yukarıda bahsedilen mekanizmalar arasından tutunma-geri bırakma ve oksidasyon/redüksiyon süreçleri arseniğin fiziksel ortamda taşınımını ve mobilitesini kontrol eden en önemli süreçlerdir. Arsenik oksianyonlarının fiziksel ortama adsorpsiyonu ortamın bünyesinde bulunan mineral fazlarının türleri, ortamın pH, Eh, iyonik gücü ve diğer iyonların varlığını genellikle kontrol etmektedir (Sadiq, 1997; Smedley ve Kinniburgh, 2002; Bissen ve Frimmel, 2003). Fiziksel ortamın bünyesinde bulunabilecek değişik mineral fazlarının arseniği tutma isteklilikleri ve gücü farklılık göstermektedir. Bu süreçte ortamın pH'ı, ortamın adsorpsiyon kapasitelerini belirleyen önemli bir faktördür (Masscheleyn ve diğ., 1991). Arseniğin mineral fazlarına tutunumu ortamın pH'ı ile ters orantılıdır ve genellikle ortamın pH'ı arttıkça azalmaktadır (Sadiq, 1997; Smedley ve Kinniburgh, 2002; Violante ve Pigna, 2002; Bissen ve Frimmel, 2003). Bunun başlıca nedeni mineral fazlarının yüzey yüklerinin ortamın pH'ına bağlı olarak değişmesidir (Şekil 2.3). Alkali pH koşullarında, mineral yüzey yüklerinin genellikle negatif yüklü olması, arsenik oksianyonların ortama tutunumunu zayıflatmakta, bu sayede arseniğin su fazına geçişini kolaylaştırmaktadır.



Şekil 2.3: Farklı mineral fazların yüzey elektriksel yüklerinin ortamın pH'ına bağlı değişimi (Sadiq, 1997).

Asidik ortam koşullarında arseniğin fiziksel ortama tutunumu etkilidir. Örneğin kil mineralleri için pH<5 (Manning ve Goldberg, 1996; Sadiq, 1997; Smedley ve Kinniburgh, 2002; Bissen ve Frimmel, 2003), Mn oksit yüzeyleri için pH< 4 (Sadiq, 1997), Al oksit yüzeyleri için pH <6 (Anderson, 1976; Anderson ve Malotky, 1979), Fe-oksit yüzeyleri için ise pH<8' in altında arseniğin fiziksel ortama tutunumu kuvvetlidir (Şekil 2.3). pH 10'un altında pozitif yüke sahip olan karbonat mineral yüzeyleri ise alkalen ortam koşullarında arseniğin ortama tutunumunda etkili olabilir (Sadiq, 1997). Doğal sulu ortamların pH değerlerinin genellikle 6-8,5 arasında yer alması, fiziksel ortamın bünyesinde bulunan Fe-oksit mineral fazlarının ve karbonat minerallerinin arseniğin adsorpsiyonunda etkili bir rol oynadığını göstermektedir (Polemio ve diğ., 1982; Fuller ve diğ., 1993; Fendorf ve diğ., 1997; Sadiq, 1997; Jain ve Loeppert, 2000; O'reilly ve diğ., 2001; Smedley ve Kinniburgh, 2002; Bissen ve Frimmel, 2003; Zhang ve Selim, 2005). Arseniğin Fe-oksit yüzeylerine kuvvetli tutunumu, arseniğin nötr toprak pH' larında mobilitesini oldukça azaltmaktadır.

Arseniğin mineral yüzeylerine tutunmasında elektriksel çekim kuvvetinin yanı sıra kimyasal tutunma ve yüzeyde çökelme gibi süreçler de etkili rol oynamaktadır (Şekil 2.4). Bu süreçler fiziksel tutunma mekanizmasına göre daha etkili olup, arseniğin mobilitesi ve taşınımını ciddi ölçüde sınırlamaktadır.

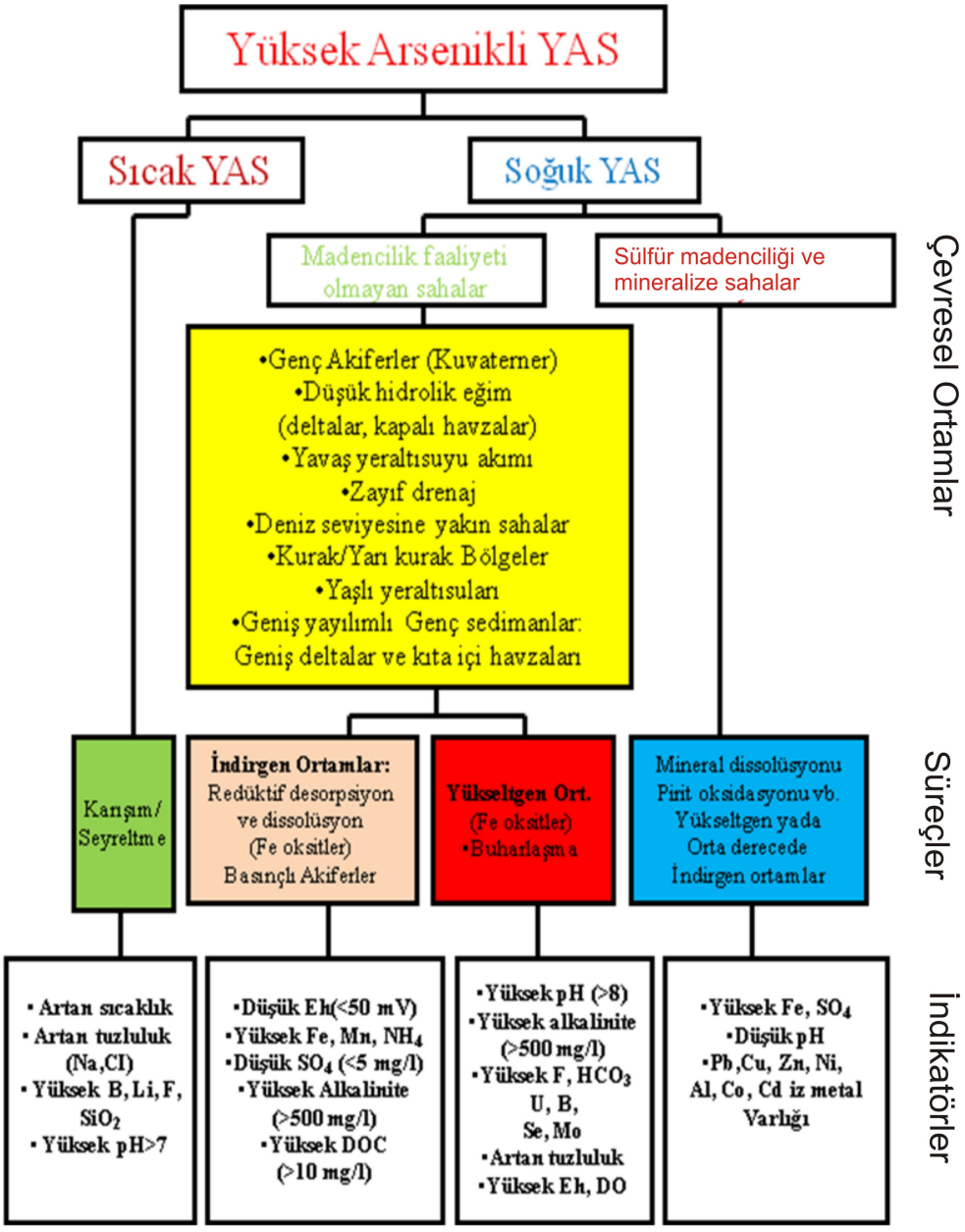


Şekil 2.4: Arseniğin fiziksel ortama farklı tutunma mekanizmaları (Brown, 1990), (M:Metal).

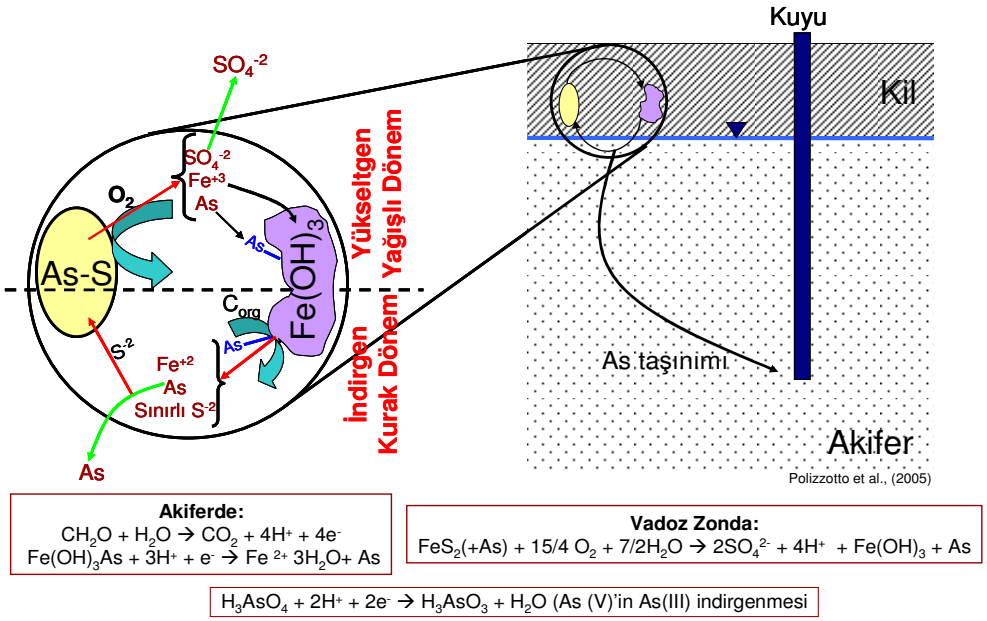
Fiziksel ortamın kimyasal bileşimi ve pH'ı kadar, boşluk suyunda arsenik ile aynı tutunma yüzeyleri için yarış eden fosfat, sülfat ve bikarbonat gibi anyonların varlığı da arseniğin tutunumunu zayıflatmakta ve dolayısıyla mobilitesini arttırmaktadır (Darland ve Inskeep, 1997b; Jain ve Loeppert, 2000; Smith ve diğ., 2002; Violante ve Pigna, 2002; Arai ve diğ., 2004; Radu ve diğ., 2005, Asta ve diğ., 2009). Karbonat iyonlarının bu sürece etkisi fosfat iyonları ile karşılaştırıldığında minimum düzeyde kalmaktadır.

Yeraltı sularında gözlenen yüksek arsenik konsantrasyonlarında, çevresel koşullar, ortamın hidrojeolojisi ve arsenik salınımını denetleyen fizikokimyasal süreçlerin varlığı rol oynamaktadır (Şekil 2.5, 2.6). Madencilik faaliyetlerinin olmadığı sahalarda yeraltı suyunun kirlenmesi büyük oranda akiferin beslenim alanından etkilenmektedir. Akiferin basınçlı karakterde olduğu yada düşük hidrolik eğimler altında yeraltı suyu akımının oldukça yavaş olduğu ve minimal beslenimin gerçekleştiği (kurak/yarı kurak ortamlar) kapalı havza koşulları, arseniğin yeraltı suyunda birikmesine neden olabilir (Smedley ve Kinniburg, 2002). Yeraltı suyu akımının hızlı olduğu ortamlarda ise su fazına geçen arsenik farklı ortamlara taşınabilir. Akiferdeki redoks koşulları arsenik salınımında büyük rol oynamaktadır. İndirgen ortamlarda arseniğin salınımında demirhidroksit yüzeylerine tutunan arseniğin serbest kalması etkili olmaktadır (Şekil 2.5, 2.6). Bu süreç asidik ortam koşullarında meydana gelmektedir. İndirgen ortam koşullarında yeraltı suyunun çözünmüş organik madde içeriğinin yüksek olması, arseniğin redüktif dissolüsyununda gerekli olan asiditeyi sağlamaktadır (Şekil 2.6). Yükseltgen ortam koşullarında demir oksit yüzeylerine tutunan arseniğin salınımı ise yüksek pH (pH>8) koşullarında gerçekleşmektedir.

Sülfür madencilik faaliyetlerinin ya da mineralizasyonunun olduğu sahalarda ise arseniğin çevreye salınımında, arsenik minerallerin çözünmesi (dissolüsyonu) ve oksidasyonu etkili olmaktadır. Bu reaksiyonlar yükseltgen ve orta derecede indirgen ortam koşullarında meydana gelebilir. Arsenik minerallerinin ayrışma oranı, pH, Eh, dane boyutu (yüzey alanı ile ilişkili), sıcaklık, dominant oksidant türü (O_2 ve/yada Fe(III)) ve mikrobiyal aktiviteye bağlıdır (Blowes ve diğ., 2003; Simpson, 2005).



Şekil 2.5: Arsenik kirliliğine maruz kalmış yeraltı sularının sınıflandırması (Smedley ve Kinniburg, 2002)



Şekil 2.6: Arsenopirit örneğinde yeraltı ortamında arseniğin mobilitesi etkileyen süreçler (Polizzotto ve diğ., 2005)

Yükseltgen ortamlarda, nötral pH'larda yaygın arsenik minerallerinin oksidasyon reaksiyonları aşağıda verilmiştir (Lazaro ve diğ., 1997; Blowes ve diğ., 2003; Lengke ve Tempel, 2002). Orpiment ve realgar minerallerinin oksidasyonu 2 aşamalı meydana gelmektedir.

$$FeAsS\ (Arsenopirit) + 13/4\ O_2 + 3/2H_2O \rightarrow Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 2H^+ + HAsO_4^{2-}$$

$$As_2S_3\ (Orpiment) + 6O_2 + 6H_2O \rightarrow H_3AsO_3^0 + 3SO_4^{2-} + 6H^+$$

$$2AsS(Realgar) + 14H_2O \rightarrow 2H_3AsO_3 + 2HSO_4^- + 20\ H^+ + 18e^-$$

$$2H_3AsO_3^0 + O_2 \rightarrow H_2AsO_4^- + HAsO_4^{2-} + 3H^+$$

Genellikle pH daki artış, Fe (III) ya da mikrobiyal aktivitenin varlığı (ya da her ikisi) sülfür minerallerinin oksidasyonunu arttırmaktadır ve bu durum daha fazla oranda arseniğin suya geçmesine neden olmaktadır (Lengke ve Kempel, 2005; Lengke ve diğ., 2009). Arsenopiritin Fe (III) baskın oksidant iken, dissolüsyon reaksiyonu aşağıda örnek olarak verilmiştir (Blowes ve diğ., 2003).

$$FeAsS + 13Fe^{3+} + 8H_2O \rightarrow 13H^+ + H_3AsO_4^0 + SO_4^{2-} + 14\ Fe^{2+}$$

Reaksiyondan da görüldüğü gibi Fe (III) varlığında 1 mol arsenopirit için üretilen H^+ çözünmüş oksijen oksidantı ile olan reaksiyona göre 13 kat daha fazladır, bu durum ciddi oranda asidite yaratmaktadır. Oksidasyon reaksiyonlarının önemli bir yan ürünü de yüksek sülfat konsantrasyonudur. Baskın oksidant türü, sistemin pH'ına aynı zamanda oksidantların sistemde varlığına (O_2, Fe (III)) bağlıdır. Arsenopiritin çözünmüş oksijen ile oksidasyonunda pH'ın önemli bir etkisi yoktur. Arsenopiritin oksidasyon oranı çözünmüş oksijen konsantrasyonu arttıkça artmaktadır (Lengke ve diğ., 2009).

Arsenopiritin oksidasyonu sonucunda oluşan Fe (II) oksidasyona uğrayarak değişik pH değerlerine bağlı olarak çökelen Fe (III) oksit bileşiklerinin oluşmasını sağlar. İkincil oksidasyon ürünü olan demir oksitler ortamın pH'ına bağlı olarak arsenik salınımını geciktirebilir (Lengke ve diğ., 2009).

$Fe^{2+} + 1/4O_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 1/2H_2O$

$Fe^{3+} + 3H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+$

Arseniğin mobilitesi ve toksisitesi, arseniğin oksidasyon haline bağlı olarak farklılık göstermektedir. Yükseltgen ortam koşullarında sülfür minerallerinin oksidasyonu neticesinde serbest kalan arsenat bileşikleri ortamın indirgen bir hal alması durumunda, arsenat anyonlarının arsenite dönüşmesi arseniğin mobilitesinin ve toksisitesinin artmasına neden olmaktadır.

Sülfür minerallerinin oksidasyonu neticesinde oluşan asidite, maden sahasındaki litolojilerin asit nötralize etme kapasiteleri tarafından tamponlanabilir. Örneğin 1 mol kalsit 2 mol H^+ tüketmektedir. Maden sahasında kireçtaşının mevcudiyeti asidik suların oluşmasını engelleyeceği gibi, yüksek pH' larda sülfür minerallerinin oksidasyonunu hızlandırarak arseniğin serbest kalmasına neden olabilir.

$CaCO_3 + 2H^+ \rightarrow Ca^{2+} + CO_2 + H_2O$

2.2. Arseniğin Sağlık Üzerine Etkileri

Arsenik toksik ve kanserojen bir maddedir. Akut ve çok yüksek dozda maruziyette, anında zehirlenme ve ölüme sebebiyet verebileceği gibi, içme ve kullanma sularına daha düşük konsantrasyonlarda karışıp uzun yıllar vücutta birikerek kronik maruziyete sebep olabilir. Bunun sonucunda da çok ciddi sağlık problemleriyle karşılaşılmaktadır.

Arseniğin sağlığa olumsuz etkileri 200 yıldır bilinmektedir. Arsenikten kaynaklanan hastalıklar; cilt yaraları, kara ayak hastalığı, şeker hastalığı, hiper tansiyon, deri kanserleri ve iç organ kanserleri, düşükler ve düşük ağırlıklı bebek doğumları olarak sıralanabilir (Smith ve diğ., 2000). Şekil 2.7'de arseniğe maruz kalmış insanlarda görülen bazı cilt hastalıklarına örnekler gösterilmiştir.



a b c

Şekil 2.7: Arsenik zehirlenmesine maruz kalmış insanlarda görülen bazı cilt hastalıklarına örnekler: (a) Kütahya, Emet (Doğan & Dogan, 2007). (b) (www.siliconeer.com/past issues 2000/may/2000.html). (c) geoenv.hp.infoseek.co.jp/Presen/Intro/intro01-jprg.html

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından 1963 yılında içme sularında zorunlu arsenik limiti değeri 50 µg/L olarak belirlenmiştir. WHO, 1993 yılında ise kılavuz değer olarak arsenik limitini 10 µg/L'ye düşürmüştür. EPA, bugün için ise sularda arsenik limitinin 5 µg/L olmasını önermektedir. Ancak şu anda geçerli olan bilimsel düşünce, 10 µg/L'den daha düşük seviyelere indirilmesinin gerekli olmadığıdır. Bunun iki temel nedeni vardır. Birinci neden, 10 µg/L düzeyinden daha düşük arsenik içeren içme ve kullanma sularının herhangi bir sağlık sorunu oluşturduğunu gösteren herhangi bir bilimsel araştırma, yayın veya kanıt bulunmamaktadır. İkincisi ise sudaki arsenik miktarını çok daha alt seviyelere indirmek için gereken teknolojinin pahalı olması ve yaygınlaştırılmasının şu an için mümkün olmamasıdır.

Ülkemizde 2005 yılına kadar arsenik ile ilgili uygulanan yasal düzenleme Türk Standartları Enstitüsü'nün İçme ve Kullanma Sularına İlişkin Standartları (TS 266)'dır. Bu standarda göre maksimum arsenik miktarı 50 μg/L'dir. Ancak, gerek WHO, gerek EPA ve AB ülkelerinde arsenik standartlarına ilişkin yapılan düzenlenmeler ülkemizde de benimsenmiş; içme ve kullanma suları hakkında geçerli olan 17 Şubat 2005 tarih ve 25730 sayılı "İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik" kapsamında, arsenik parametresinin maksimum konsantrasyonu 10 μg/L olarak açıklanmıştır.

2.3. İnceleme Alanı

İnceleme alanı olan Çöpler maden yatağı, Doğu Anadolu Bölgesi'nde, Erzincan'ın 120 km. güneybatısında bulunmaktadır (Şekil 2.8). Bölgedeki yerleşim yerleri Çöpler yatağının 7,5 km. kuzeydoğusunda olan İliç (nüfus: 2700) ilçesi ve 45 km. güneyinde bulunan Kemaliye (nüfus: 3000) ilçesidir. İnceleme alanı 1/25000 ölçekli topoğrafik haritada i-41 d-4 paftasında, kuzey 57700-60900 ve doğu 62750-65350 koordinatlarında yer almaktadır.

Çöpler maden yatağı doğu-batı uzanımlı çanak görünümlü geniş bir çöküntü alanı içerisinde bulunmaktadır. Yatağın deniz seviyesinden yüksekliği 1100-1200 m'dir. Maden yatağı kuzey ve güneyden yükseklikleri 2500 m'ye varan ve bitki örtüsünden yoksun olan kireçtaşlarından oluşan dağlarla sınırlanmaktadır (Şekil 2.9).



Şekil 2.8: İnceleme alanın yer bulduru ve topografya haritası.



Şekil 2.9: Munzur Kireçtaşları'ndan bir görünüm (Güneye doğru bakış)

2.4. İklim

Bölge karasal iklim özelliğine sahip olup kışları soğuk yazları ise sıcaktır. Erzincan İli meteroloji istasyonu uzun dönem verilerine (1945-1998) göre (Tablo 2.2), yıllık sıcaklık ortalaması 10,6 Cº 'dir. En soğuk ay olan ocak ayı ortalamasını -3,6 Cº, en sıcak ay olan Ağustos ayı ortalamasının 23,7 Cº olduğu görülmektedir. Yağış itibariyle 370 kg/m^2 yağış ortalamasına sahip olan bölgede, en yağışlı mevsim ilkbahar olup yağışın % 41'i bu mevsimde, %22'si sonbahar, %22'si kış ve %15'i de yaz mevsiminde kaydedilmektedir. Yıllık nem ortalaması %62'dir. Ortalama kar yağışı olan gün sayısı 30, kar örtülü gün sayısı ise 42'dir. Kar yağışları Kasım ayının sonu gibi başlar ve Nisan ayına kadar sürebilir (Erzincan Valiliği, 2003).

Tablo 2.2: Erzincan İli Meteroloji istasyonunda 1940 – 1998 döneminde kaydedilen sıcaklık ve yağış verileri (DMI, 1999).

Aylar	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Yıllık
Sıcaklık, ºC, 1945-98	-3,6	-1,7	3,4	10,4	15,5	19,7	23,7	23,7	18,9	12	5,4	-0,4	10,6
Yağış, mm, 1943-98	29,3	31,3	38,1	51,9	51,4	31,8	9,8	6,6	13,6	38,6	35,3	29,2	366,9

2.5. Hidroloji

Karasu nehri çalışma alanı yakınındaki en büyük yüzey su kütlesidir ve Çöpler maden yatağının yaklaşık 3 km kuzeyinden geçmektedir (Şekil 2.10). Keban Barajı'na doğru güneybatı yönüne akan Karasu nehrinin ortalama debisi 150 m^3/s dir (1968-2000 arası, EEİ kayıtlarına göre). İnceleme alanının içerisinden geçen Çöpler deresi ise yılın büyük bölümünde kurudur. Yağış ve ilkbahar döneminde kar erimesine bağlı olarak Çöpler deresinde bir akış görülmektedir. Karasu nehri ile bağlantılı olan Çöpler deresi fasılalı akım karakteri sergilemektedir.



Şekil 2.10: Çöpler maden sahasının bölgedeki drenaj ağı ile konumu, (Kırmızı kesikli çizgiyle işaretlenen alan maden sahasının yaklaşık sınırını oluşturmaktadır).

2.6. Jeoloji

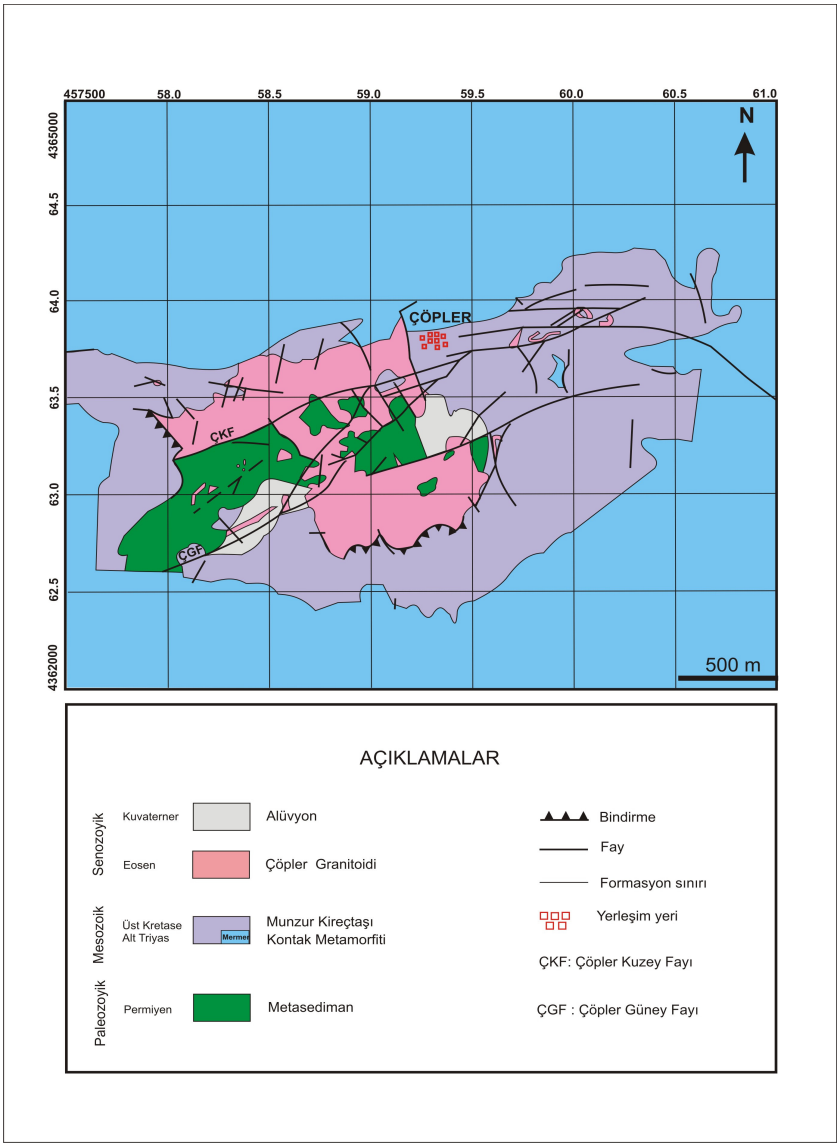
İnceleme alanının jeolojisi ve mineralizasyonu Poyraz (2005) tarafından detaylı olarak incelenmiştir ve aşağıda kısaca özetlenmiştir.

Çöpler maden sahasında 4 ana jeolojik birim mostra vermektedir. İnceleme sahasının en alt birimini oluşturan metasedimanlar Munzur Kireçtaşları ile tektonik bir kontağa sahiptir. Yaşı kesin olarak bilinmeyen birimin Munzur kireçtaşı ile eş zamanlı ve sıkça Permiyen yaşlı olduğundan bahsedilmektedir. Metasediman birimi ince katmanlı türbiditik bir istiftir ve ince tabakalı karbonatlı kiltaşı, siltaşı ve nadiren de kalın katmanlı meta kumtaşı ardalanmasından oluşur. Türbiditik istifteki meta kumtaşı lensleri 1-2 m'den 30 m'ye değişen kalınlıklar sergilemektedir. Metasedimanları uyumsuz olarak üzerleyen Munzur Kireçtaşı maden sahasının büyük bir bölümünü kaplamaktadır. Gri renkli görünüm sergileyen Munzur Kireçtaşı, masif bir yapı sergiler ve bölgesel tektonik rejim ve çok aşamalı intrüzyonlar neticesinde yüksek oranda çatlaklıdır ve karstik boşluklar içermektedir. Kıtasal şelf tipi karbonatlardan oluşan Munzur Kireçtaşı, inceleme sahasında kireçtaşı ve mermerden oluşmaktadır. Mermer, Çöpler granitoyidi kontağında gelişmiş ve kireçtaşı/mermer kontağı sokulum kontağından 500 m ila 15 m' den az bir mesafede bulunur.

İnceleme sahasında, metasedimanları ve Munzur Kireçtaşı'nı kesen porfiri Çöpler granitoyidi ilk defa Avcı (1991) tarafından tanımlanmıştır. İmer ve diğ., (2010) tarafından Çöpler granitoyidi Ar/Ar yöntemiyle yaşlandırılmış ve bu birimlerin yaşı 43,75-44,6 milyon yıl (Eosen) olarak belirlenmiştir. Çöpler granitoyidi ayrışma penceresinin merkezinden doğu ve batı istikametinde uzanan sil ve dayklar şeklinde sırasıyla Munzur Kireçtaşı'nı ve metasedimanları kesmektedir. Çöpler granitoyidi diyorit, kuvars diyorit ve hornblend monzonit litolojilerinden oluşmaktadır. Yüksek derecede alterasyona maruz kalan birimin, ayrışmamış kısımlarına maden sahasındaki araştırma sondajlarında rastlanılmıştır. Çöpler granitoyidi genellikle arjilik, karbonatlaşma ve az oranda da kloritleşme türü alterasyon sergiler. Bunlara ek olarak kontak zonlarında silişleşme, limonitleşme ve hematitleşme yaygındır. Ayrıca kontak zonlarında azda olsa mangan ve bakır oksit mineralleri görülmektedir.

Çöpler granitoyidi, karakteristik pirit saçınımlı aplitik dayklar tarafından kesilmektedir.

Çalışma alanının en genç birimini Kuvaterner yaşlı alüvyonlar oluşturmaktadır. Çöpler dere yatağı civarında yayılım gösteren birim çakıl ve kumdan oluşmaktadır. Şekil 2.11 'de inceleme alanının jeolojik haritası görülmektedir.



Şekil 2.11: İnceleme alanının jeolojik haritası
(Poyraz, 2005 'den değiştirilmiştir).

2.7. Mineralizasyon

İnceleme alanının madencilik geçmişi Roma dönemine kadar uzanmaktadır. Saha çevresinde görülen bakırca zengin cüruf yığınları, küçük ölçekli bakır ve altın üretiminin bir sonucudur. Maden sahasındaki ilk çalışma MTA tarafından 1960'lı yıllarda gerçekleştirilmiş ve haritalama yapılmıştır. Maden sahasında bulunan manganez cevherleşmesi ise yerel firmalar ve daha sonra da Unimangan Ltd. tarafından işletilmiştir. Maden sahasındaki altın cevherleşmesine yönelik kapsamlı jeolojik ve sondaj çalışmaları Anatolian Minerals Şirketi tarafından gerçekleştirilmiştir.

Anatolian Minerals resmi web sayfasından alınan bilgiye göre, maden sahasının % 95' inin kontrolü ilgili firmaya aittir. 178,6 ton altın potansiyeli olduğu belirtilen sahada teyit edilmiş olası altın rezervi 79,38 tondur.

Maden sahasındaki mineralizasyonlar Poyraz (2005) tarafından detaylı incelenmiştir ve elde edilen bulgular aşağıda kısaca özetlenmiştir. Bölgede sülfür ve oksit tip olmak üzere iki mineralizasyon çeşidi mevcuttur. Sahadaki altın mineralizasyonu bu mineralizasyon türleri ile ilişkilidir. Maden sahasında üç tip sülfürleşme görülmektedir: (1) ağsal kuvars damarlı metasedimanlar ve kuvars monzonitler içerisinde gelişen saçınımlı sülfürler (markazit, pirit, arsenopirit, tenantit, tetrahedrit), (2) killeşmiş, breşleşmiş ve karbonatlaşmış kuvars monzonitler içerisindeki rodokrozit damarlı ve saçınımlı sülfürler (markazit, pirit, realgar, orpiment, tenantit, tetrahedrit, sfalerit, galen) ve (3) masif sülfür oluşumları (markazit, pirit ± baz metalce zengin)'dır.

Oksit tipi mineralleşme ise bir süperjen oksidasyondur. Oksidasyon ürünü ince taneli serbest altın barındıran götit-jarosit, masif manganez oksit ve gossan oluşumlarıdır. Oksit zonunun kalınlığı maden sahası içerisinde değişkenlik göstermektedir. Çöpler granitoyidi ve metasedimanlar içerisinde bu zonun maksimum kalınlığı 35 m olup sırtlarda en kalın, kesişen vadilerde ise kalınlığı azalmaktadır. Oksit zonun kalınlığı mermerin çatlaklı ve karstik yapısından dolayı diyorit-mermer kontağında ve mermer içerisinde daha derindir.

Çöpler maden sahasında cevherleşme, K-silikat alterasyonuyla ilişkili porfiri bakır-altın tipi bir mineralizasyondur ve düşük dereceli bir sistem olmasına karşın altın içeriği bakımından zengindir. Altın mineralizyonu baz metalce zengin, düşük sülfürleşme tipidir.

2.8. Hidrojeoloji ve Hidrojeokimya

Maden sahasının detaylı hidrojeolojisi ve hidrojeokimyası Çevresel Etki Değerlendirme Projesi kapsamında Dr. Yolcubal tarafından yapılmıştır (EKOBİL, 2005). Bu çalışmadan elde edilen ana bulgular aşağıda kısaca özetlenmiştir.

İnceleme alanında iki akifer sistemi mevcuttur. Birincisi, çalışma alanının sınırları dışına uzanan bölgesel derin kireçtaşı akiferidir. Diğeri ise cevherleşme sahasındaki kırıklı ve çatlaklı metasedimanlar ve altere granitoyid içerisinde gelişmiş düşük verimli lokal sığ akiferdir. Birimlerin hidrolik iletkenlik değerleri 2,9 $x10^{-4}$ - $1x10^{-5}$ cm/s arasında değişmektedir. Bölgesel kireçtaşı akiferinde yeraltı suyu tablası derinliği deniz seviyesinden 870 m yüksekliktedir. Yeraltı suyu akımı, kuzeye Karasu nehrine doğrudur. Bölgede akifer sistemlerin beslenimi̇nde, kar erimesi önemlidir. Maden sahasında çok sayıda kaynak suyu (n=7) ve sızıntı suyu bulunmaktadır. Kaynakların debisi mevsimsel olarak değişiklik göstermekte olup, Mart-Nisan aylarında pik yapmaktadır (1-60 L/dak). Bu kaynaklar çoğunlukla kontak ya da kırık hatları boyunca ve sahadaki drenajlar içerisinden çıkmaktadır.

Maden sahasındaki yeraltı suları kimyasal açıdan değişkenlik gösterir. Bölgesel kireçtaşı akiferine ait yeraltı suları orta sertlikte, Ca-HCO_3' lı sulardır. Ortalama pH değeri 7,4 ve EC değeri ise 325 µS/cm' dir. Maden sahasındaki yeraltısularının kimyası, mineralizasyonun etkisini göstermektedir ve oldukça sert Ca-SO_4 tip sulardır. Maden sahasında açılan 3 kuyudan elde edilen verilere göre mineralizasyon sahasındaki sığ yeraltı suları nötre yakın bir pH (6,7±0,4) ve oldukça yüksek EC değeri (2357±532 µS/cm) sergilemektedir. Ortalama majör element konsantrasyonları ise sırasıyla Ca (543 ±145 mg/L), Mg (63±15 mg/L), Na (41±18 mg/L), K (5±1 mg/L), SO_4 (1255 ± 333 mg/L), HCO_3 (455±152 mg/L) şeklindedir.

Kuyularda 3 dönemde ölçülen As ve Fe konsantrasyonları sırasıyla 12-438 µg/L (ort. 85 µg/L) ve 0,2- 22 mg/L (ort. 5,7 mg/L) arasında değişmektedir.

Maden sahasındaki kaynak suları, su kimyası açısından sahadaki yeraltı sularına benzemektedir. Kaynaklar, nötre yakın bir pH (6,4±0,5) ve oldukça yüksek EC değerine (1084± 475 µS/cm) sahiptir. Ortalama major element konsantrasyonları ise sırasıyla Ca (269 ±144 mg/L), Mg (31±15 mg/L), Na (9±3 mg/L), K (3±1 mg/L), SO_4 (506 ± 318 mg/L), HCO_3 (335±125 mg/L) şeklindedir. Kaynaklarda 4 dönemde ölçülen As ve Fe konsantrasyonları ise sırasıyla 1-247 µg/L (ort. 32 µg/L) ve 0,01-7,7 mg/L (ort. 0,95 mg/L) arasında değişmektedir. Kaynak ve yeraltı sularında gözlenen yüksek As konsantrasyonları genellikle yüksek Fe içeriğine sahip sularda görülmüştür. Ancak sularda genelde gözlenen As değerleri maden sahasındaki litolojilerde görülen As derişimleri ile birlikte değerlendirildiğinde nispeten düşüktür.

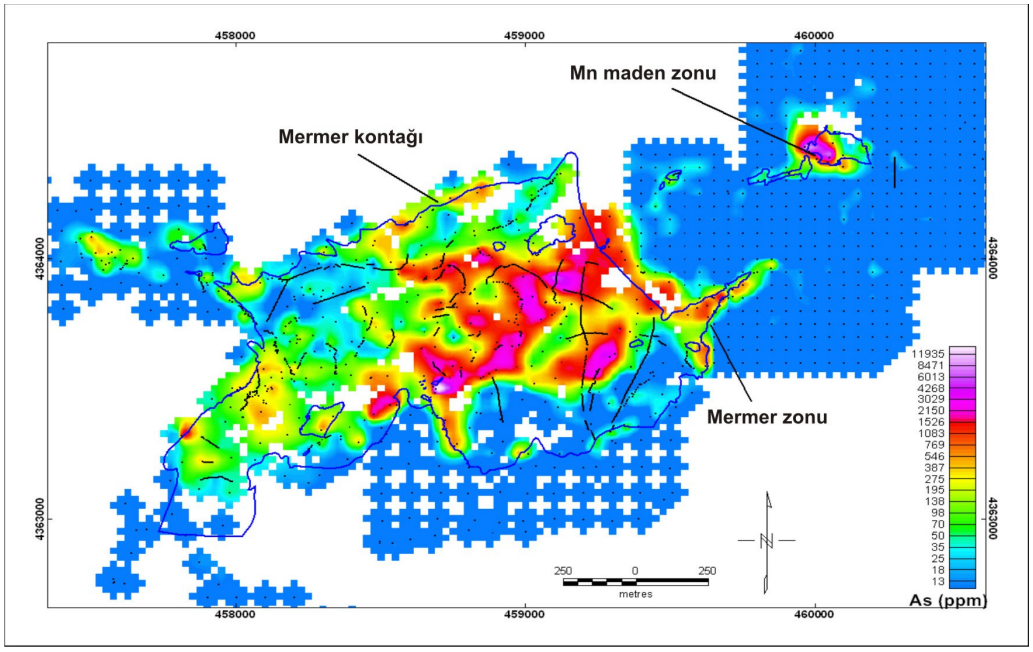
2.9. Maden Sahasının Asit Maden Drenajı (AMD) Potansiyeli

Sahanın AMD üretme potansiyeli, Sezer-Özçelik (2007) tarafından doktora çalışması kapsamında değerlendirilmiştir. Sezer-Özçelik (2007) bölgede mostra veren litolojiler içerisinde değişik derinliklerde açılan sondaj karotlarını mineralojik ve jeokimyasal açıdan değerlendirmiş, statik testler uygulayarak birimlerin asit üretme ve nötralize etme kapasitelerine belirlemiştir. Çalışmada sahada hem asit üreten hem de nötralize eden kayaçların mevcut olduğu, litolojilerin sülfat sülfürü içeriğinin genellikle önemsiz düzeylerde seyrettiği ve belirlenen toplam sülfür içeriklerinin AMD üretimi için doğrudan bir faktör olarak düşünülebileceği belirtilmiştir. Çalışma kapsamında elde edilen jeokimyasal veriler sahada ölçülen As konsantrasyonlarının %1'lere kadar uzandığı, arseniğin yüksek pH değerlerinde mobil hale geçtiği düşünüldüğünde, AMD kontrolü için sahada yapılacak nötralizasyon çalışmalarının olası As mobilizasyonunu tetiklememesi için gerekli önlemlerin alınmasının gerekliliği belirtilmiştir.

BÖLÜM 3. MATERYAL VE METHOD

3.1. Örnekleme

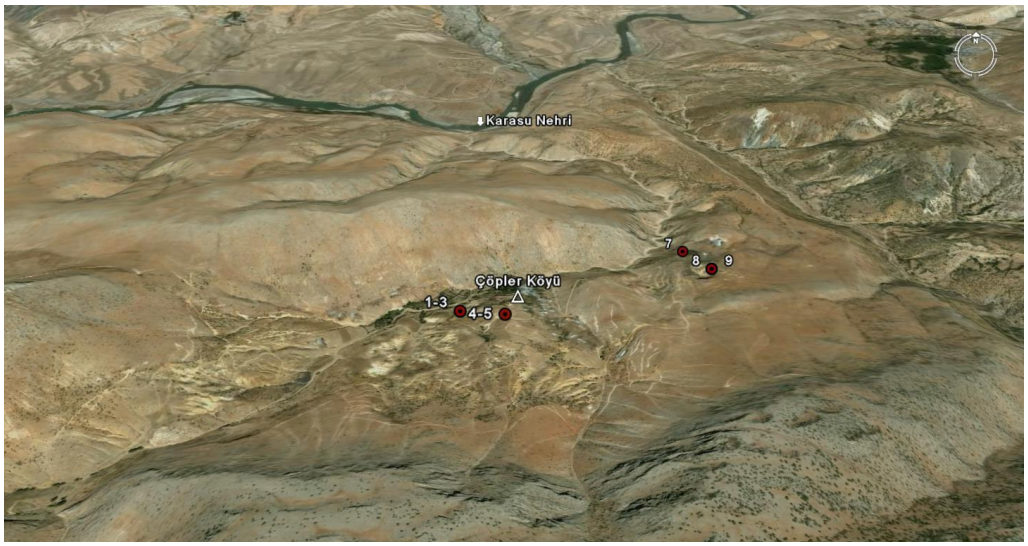
Şekil 3.1'de maden sahasındaki litolojilerin ortalama arsenik konsantrasyonlarının dağılımı görülmektedir. Maden sahasındaki litolojilerin arsenik liç potansiyellerini ve arsenik mobilizasyonunu incelemek amacıyla maden sahasının değişik noktalarında farklı mineralizasyon zonlarını (sülfür ve oksit) ve litolojilerini kesen sondajlar arasından geniş bir derinlik aralığını temsil eden 9 adet kompozit örnek seçilmiştir. Tablo 3.1 ve Şekil 3.2 'de sondaj lokasyonlarının GPS koordinatları ve haritası görülmektedir. Örneklerin seçiminde sahadaki litolojilerin ve arsenik konsantrasyon aralığının temsil edilmesine dikkat edilmiştir.



Şekil 3.1: Maden sahasındaki litolojilerin ortalama arsenik konsantrasyonu dağılımı (Yayınlanmamış Rapor, 2005).

Tablo 3.1: Örnekleme noktalarının koordinatları.

Karot No (Derinlik, m)	Örnek No	Örnek Türü	D	K
RMH03 (35-35.2)	1	Diyorit	458975	4363900
RMH03 (21.75-21.95)	2	Diyorit	458975	4363900
RMH03 (15.1-15.3)	3	Diyorit	458975	4363900
RMH02 (4.38-4.50)	4	Metasediman	459170	4363850
RMH02 (14.9-15.1)	5	Metasediman	459170	4363850
CRC252 (55-70)	6	Mermer	-	-
CRC 255 (44-75)	7	Diyorit	459997	4364498
CRC 280 (80-165)	8	Diyorit	460088	4364272
CRC268 (31-150)	9	Diyorit	460066	4364346



Şekil 3.2: Örnekleme noktalarının maden sahasını gösteren uydu görüntüsü üzerinde dağılımı.

Alınan homojenize edilmiş örnekler laboratuarda öğütüldükten sonra 2mm'lik elekten geçirilerek deneysel çalışmalarda kullanmaya hazır hale getirilmiştir.

3.2. Örneklerin Karakterizasyonu

Arseniğin liç potansiyelini etkileyen faktörleri belirlemek için örneklerin jeokimyasal açıdan karakterizasyonu gerekmektedir. Bu amaçla ilk olarak örneklerin majör ve arsenik element içerikleri, pH, elektriksel iletkenlik (EC) ve toplam alkalinite

değerleri belirlenmiştir. pH, EC, ve toplam alkalinite ölçümleri için kurutulmuş örnekler (30 gr), 1:1 (su:katı örnek) oranında 50 ml'lik flasklar içerisine eklenmiş, 24 saat süreyle 22 ºC de dairesel sallayıcı üzerinde 150 rpm'de karıştırılmıştır. Daha sonra deney sonlandırılarak katı partiküllerin çökelmesi beklenmiş (2 saat) ve ekstrakt 0,45 µm gözenek çaplı selüloz asetat filtreden geçirilmiştir (Şekil 3.3). Elde edilen filtrattan bekleme yapılmaksızın pH ve EC ölçümleri yapılmıştır.



Şekil 3.3: Batch deney düzeneği.

3.3. Deneysel Çalışmalar

3.3.1. Batch geri bırakım (desorpsiyon) deneyleri

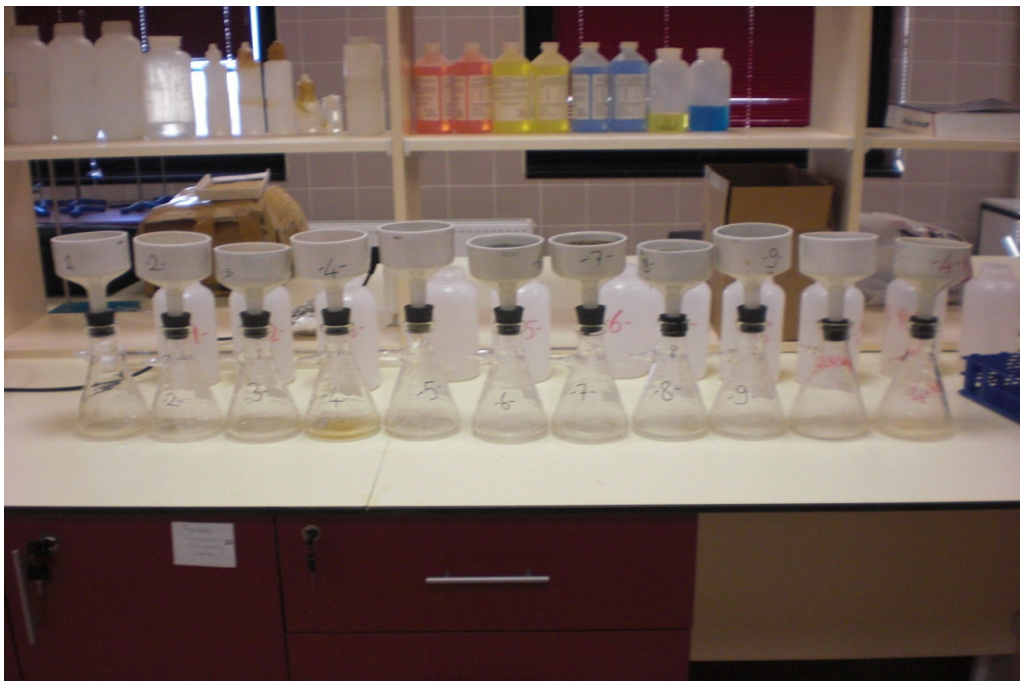
Batch deneylerinin amacı, farklı litolojilerden desorpsiyona uğrayacak As konsantrasyonunu belirlemektir. Deneyler 20 ± 2 ºC sıcaklığında yürütülmüştür.

Öğütülmüş ve 2 mm' lik elekten geçirilmiş kayaç numunelerinin her biri kurutma sonrası 30 gr, tartılarak 50 ml' lik cam şişelere konulmuştur. Daha sonra tüm numunelerin üzerine 30 ml deiyonize saf su eklenmiştir. Örnek şişeleri 7 gün boyunca 22 ºC de dairesel sallayıcı üzerinde 150 rpm'de karıştırılmıştır. Daha sonra numune 0,45 µm. gözenek çaplı selüloz asetat membrandan geçirilerek vakum pompası yardımıyla filtre edilmiştir. Elde edilen filtrat içerisindeki arsenik konsantrasyonu ICP-MS ile ölçülmüştür.

3.3.2. Liç deneyleri

Liç deneylerinin amacı maden sahasında yüzeyleyen farklı litolojilerin bünyesindeki arseniğin mobilitesini ve mobilitesini etkileyen jeokimyasal faktör ve süreçleri değerlendirmektir. Liç deneyleri geniş bir arsenik konsantrasyonu sergileyen toplam 9 örnek üzerinde gerçekleştirilmiştir. Bu örneklerden altısı diyorit, biri mermer, ikisi de metasediman litolojilerinden oluşmaktadır. Deney sonuçlarının tekrarlanabilirliğini test etmek amacıyla liç deneyleri rasgele seçilmiş 2 örnek üzerinde tekrar edilmiştir. Deneylerde kullanılan toz haline getirilmiş örnekler (< 2mm) deney öncesi 105 $^{\circ}$C 'de 48 saat süreyle kurutulmuştur.

Liç deneyleri 100 mm çaplı porselen buchner hunisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.4). Deney düzeneğinin alt kısmına, örneklerin filtrasyonunu sağlamak amacıyla 5 mikron çaplı iki kat filtre yerleştirilmiştir. Öğütülmüş kaya örnekleri (50 gram) 11 set halinde buchner hunisine eklenerek sıkıştırılmıştır. Daha sonra haftalık döngüler halinde örneklere su ilavesi yapılmıştır. Haftalık bir döngüde örneklere 50'şer ml saf su 1. 3. ve 7. günde eklenmiş, diğer zamanlarda örnekler oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Yapılan her su ilavesinde sonra 3 saat beklenmiş, daha sonra huninin alt kısmına yerleştirilen vakum pompası aracılığıyla su örnekleri 250 ml cam flask içinde toplanmıştır. Her örnekleme öncesinde kullanılan cam flasklar, örneklemeden kaynaklanabilecek olası kirliliği önlemek amacıyla % 10'luk nitrik asit ile yıkanmış ve daha sonra deiyonize saf su ile durulanmıştır. Deneyin her aşamasında elde edilen ekstrakt örnekleri 50 ml polietilen falkon tüplerine aktarıldıktan sonra 5000 rpm.'de 2 dk. boyunca santrifüj edilmiş ve katı partiküllerden ayrılması sağlanmıştır. Bu işlemden sonra numuneler 0,45 µm. gözenek çaplı şırıngalı filtre ile filtrelenmiştir. Elde edilen filtratın bir kısmı üzerinde deney bitimini takiben pH, elektriksel iletkenlik (EC) ve oksidasyon-redüksiyon potansiyeli (ORP) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Filtratın diğer kısmı arsenik, sülfat ve toplam alkalinite ölçümleri için ayrılmış ve 4 $^{\circ}$C'de laboratuarda analiz edilinceye kadar muhafaza edilmiştir. Arsenik analizi yapılacak örneklere pH< 2' nin altına düşürmek için supra saf asit ilavesi yapılmıştır. Tüm bu işlemler düzenli aralıklarla 3 ay boyunca tekrarlanmış ve her seferinde yapılan ölçümler tekrarlanarak ölçüm parametrelerinin zamana göre değişimi grafiklenmiştir.



Şekil 3.4: Liç deney düzeneği.

3.4. Analitik Yöntemler

Kayaç örneklerinin bazı majör (Ca, K, Fe, Mn) ve iz element (As, Ba, Cu, Pb, Zn) konsantrasyonları pellet haline getirilmiş toz örnekler üzerinde enerji yayılımlı x-ışını spektrofotometresi (XRF) yardımıyla yapılmıştır.

Su örneklerindeki arsenik analizleri ICP-MS (Perkin Elmer DRC-e) analitik yöntemi ile ölçülmüştür. Arsenik deteksiyon limiti 0,01 µg/L' dir. Arsenik analizlerinin doğruluğu NIST 1643e standart referans maddesi üzerinde gerçekleştirilen ölçümlerle teyit edilmiştir. Ölçüm hatası %3'ün altındadır.

Su örneklerindeki sülfat konsantrasyonları ise UV-VIS spektrofotometresi (Varian Cary50) ile hazır setler kullanılarak ölçülmüştür. Uygulanan yöntemde su örneklerindeki sülfat iyonunun Baryum iyodat ile reaksiyonu neticesinde serbest kalan iyodat iyonları Tanin'i oksidize ederek kahverengi-kırmızı tonlarında kolorometrik olarak ölçülen bir bileşik oluşturmaktadır. Uygulanan yöntemin ölçüm

aralığı 12-300 mg/L dir. Yüksek sülfat içerikli örnekler belirli oranlarda seyreltildikten sonra analize tabii tutulmuştur.

Su örneklerinde pH, EC ve ORP ölçümleri, multiparametre ölçen taşınabilir Thermo Orion 5 Star ile yapılmıştır. pH elektrodunun kalibrasyonunda 4, 7 ve 10 no'lu standart solüsyonlar kullanılmıştır. EC elektrodunun kalibrasyonu 1413µS/cm solüsyonu ile yapılmıştır. ORP elektrodunu kalibrasyonunda ise Eh değeri 420 mV olan standart solüsyon kullanılmıştır.

Toplam alkalinite ölçümleri pH değeri 4.3'ün üzerinde olan örnekler (10 ml) üzerinde yürütülmüştür. Alkalinite ölçümlerinde hazırlanmış olan örnekler (10 ml) 2 mM.'lık H_2SO_4 solüsyonu ile titrasyona tabii tutulmuştur.

Laboratuar çalışmalarında kullanılan tüm çözeltiler ve standart solüsyonları ulta saf su (18,3 M ohm) kullanılarak hazırlanmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan tüm cam malzemeler ve örnek kapları ise %10 luk nitrik asit ile yıkanmıştır.

BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Kayaçların Jeokimyası

Maden sahasında mostra veren kayaçların yükseltgen ortam koşullarında arsenik liç etme potansiyellerini belirleyebilmek için ilk olarak litolojilerin jeokimyasal açıdan karakterizasyonu gerekmektedir. Bu kapsamda maden sahasının değişik yerlerinde açılmış sondajların, geniş bir aralığı kapsayan farklı derinliklerinden alınmış toplam 9 kayaç örneği üzerinde jeokimyasal karakterizasyon çalışması yürütülmüştür. Bu örneklerin altısı Çöpler granitoyidinden, ikisi metasedimandan, biri ise Munzur Kireçtaşı'ndan alınmış mermer biriminden oluşmaktadır. Bu birimlerin bazı ana ve iz element içerikleri Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4. 1: Deneylere tabii tutulan kayaç örneklerinin ana ve iz element içerikleri.

Örn No	Örnek Türü	As	Ba	Cu	Pb	Zn	Mn	Ti	Ca	Fe	K
		mg/kg					%				
1	Diyorit	187	881	204	19	7	0,06	0,27	1,13	1,93	3,11
2	Diyorit	1495	419	111	13	0	0,05	0,26	0,37	1,81	3,56
3	Diyorit	537	693	488	12	2	0,04	0,29	0,33	2,94	4,98
7	Diyorit	703	657	287	207	1097	0,09	0,18	5,55	3,49	0,42
8	Diyorit	1625	1804	402	87	149	0,24	0,28	1,18	2,76	0,97
9	Diyorit	667	876	332	43	154	1,41	0,31	4,68	2,40	2,93
4	Metasediman	2908	542	393	18	70	0,22	0,18	0,40	4,64	2,45
5	Metasediman	144	775	539	33	41	0,01	0,12	0,18	2,54	0,29
6	Mermer	103	699	56	26	108	0,10	0,26	21,00	1,80	2,30

Tablo 4.1'de görüldüğü gibi incelenen altı diyorit örneğinin arsenik içerikleri 187-1625 mg/kg aralığında yer almaktadır. Diyorit örneklerinin toplam S içerikleri ise iki örnek (2 ve 3 numara) dışında (%0,1 ve % 0,78 S) %3,1-5,78 aralığında seyretmektedir (Özçelik-Sezer, 2007). Örneklerin ortalama Fe, Mn, Ca ve K konsantrasyonları ise sırasıyla % 2,6±0,6, %0,3±0,5, %2,2±2,3 ve %2,7±1,7 dır.

İncelenen iki metasediman örneğinin arsenik konsantrasyonu ise 144 ve 2908 mg/kg'dır. Toplam S içerikleri ise hem düşük (< % 0,02) hem de yüksek düzeyi

(%5,76) temsil etmektedir (Özçelik-Sezer, 2007). Örneklerin ortalama Fe, Mn, Ca ve K konsantrasyonları ise sırasıyla % 3,6±1,5, %0,1±0,1, %0,3±0,2 ve %1,4±1,5 dır.

Mermer örneğinin arsenik konsantrasyonu ise incelenen tüm örnekler arasında en düşük olanıdır (103 mg/kg). Toplam S içeriği ise orta düzeydedir (%3,1). Mermer örneğinin Fe, Mn, Ca ve K konsantrasyonları ise sırasıyla %1,8, %0,1 , %21 ve %2,3 'tür.

4.1.1. Kayaçların pH ve alkalinitesi

İncelenen diyorit örnekleri hem asidik (3.2), hem de nötre yakın (6,35-7,07) bir pH değeri sergilemektedir (Tablo 4.2). Yüksek düzeyde asidite üreten iki örneğin dışındaki kayaçların alkalinite değerleri ise diğer kayaç örnekleri ile karşılaştırıldığında hem düşük (44, 58 mg/kg $CaCO_3$), hem de yüksek düzeylerde (136, 154 mg/kg $CaCO_3$) seyretmektedir (Tablo 4.2). Düşük ve yüksek düzeyde alkalinite sergileyen diyorit örneklerinin ortalama kalsiyum içerikleri ise sırasıyla %0,35±0,03 ve %5,12±0,62 dır. Asidik karakterli diyorit örneklerinin S içerikleri yüksek (~%5), Ca içerikleri (%~1) ise düşüktür. Zayıf-asidik yada nötre yakın bir pH sergileyen diyorit örnekleri ise jeokimyasal açıdan iki grupta değerlendirilebilir: (1) düşük S (ort. %0,4) ve düşük alkalinite (ort. 51 mg/kg $CaCO_3$) içerikli örnekler ve (2) yüksek S (ort. %5) ve yüksek alkalinite (ort. 145 mg/kg $CaCO_3$) içerikli örnekler. Tüm bu veriler, diyorit örneklerinin bünyesindeki sülfür minerallerinin oksidasyonu neticesinde oluşan asiditenin, örneğin karbonat içeriği tarafından kontrol edildiğini, diyorit örneklerinin sülfür içeriklerinin ise örneğin asit üretme potansiyelini ayrıca etkilediğini göstermektedir. 2. gruba giren diyorit örneklerinin asidik karakter göstermemiş olması, sülfür minerallerinin oksidasyonu neticesinde oluşan asiditenin örneklerin asit nötralize etme kapasitesi tarafından tamponlanmasının etkisi olabilir.

Diyorit örneklerine benzer şekilde, incelenen metasediman örnekleri de hem asidik (3,03), hem de nötr pH (7,09) karakteri göstermektedir (Tablo 4.2). Asidik karakterli metasediman örneği yüksek S (% 5,76) ve düşük alkalinite içeriğine sahiptir. Nötr pH karakterli metasediman örneğinin ise hem sülfür içeriği (<%0,02) ve hem de

alkalinitesi (80 mg/kg $CaCO_3$) düşüktür (Tablo 4.2, 4.3). Bu durumda düşük S içeriği, asidite oluşumunu engelleyen en önemli etken olarak görülmektedir.

Hafif alkali karakterli (pH 7,38) olan mermer örneği ise, metasediman ve diyorit örnekleri ile karşılaştırıldığında yüksek Ca içeriğine rağmen orta düzeyde bir alkalinite (80 mg/kg $CaCO_3$) göstermektedir (Tablo 4.2).

Tablo 4.2: Çalışma kapsamında incelenen kompozit kayaç örneklerinin pH, EC ve alkalinite değerleri.

Örnek No	**Örnek Türü**	**pH**	**Alkalinite (mg/kg $CaCO_3$)**	**EC (µS/cm)**
1	Diyorit	3,25	-	6570
2	Diyorit	6,72	44	332
3	Diyorit	6,94	58	337
7	Diyorit	6,35	136	3620
8	Diyorit	3,19	-	6860
9	Diyorit	7,07	154	3900
4	Metasediman	7,09	80	384
5	Metasediman	3,03	-	16020
6	Mermer	7,38	90	1905

4.1.2 Kayaçların elektriksel iletkenliği

İncelenen kayaç örneklerinin elektriksel iletkenlik (EC) değerleri ise iki grupta değerlendirilebilir. Düşük toplam sülfür içeriğine sahip örneklerden (2, 3, 4, Tablo 4.1) ikisi diyorit birisi ise metasedimandır. Bu örneklerin ortalama EC değerleri 351± 29 µS/cm dır.

Yüksek sülfür içeriğine (%3,10-5,78) sahip örneklerin EC değerleri ise 1905-16020 µS/cm arasında bulunmaktadır. En yüksek EC değerleri asidik karakterli yüksek S içeriğine sahip kayaç örneklerinde ölçülmüştür (Tablo 4.2 ve 4.3). Bu örneklerden ikisi diyorit biri ise metasediman birimlerine ait olup ortalama EC değerleri sırasıyla 6715±205 µS/cm ve 16020 µS/cm dır. Maksimum EC değeri, en düşük pH değerine

ve Ca içeriğine sahip metasediman örneğinde ölçülmüştür. İncelenen mermer biriminin EC değeri ise 1905 µS/cm dır (Tablo 4.2). Farklı litolojilerde gözlemlenen yüksek EC değerlerinde, kayaçların bünyesindeki sülfürün oksidasyonu yada sülfat içeren minerallerin çözünmesi sonucu oluşan sülfatın katkısı büyük rol oynamaktadır. Sülfür minerallerinin oksidasyonunun yan ürünü olan asidite, yüksek S içeriğine sahip ancak nötralizasyon kapasitesi düşük olan kayaç (1,5,8) örneklerinde (düşük Ca içeriği) daha etkili olmaktadır (Tablo 4.1 ve 4.2).

4.2. Arseniğin Kayaçlardan Desorpsiyonu

İncelenen kayaç örneklerinin bünyesinde bulunan arseniğin statik denge koşullarında ne oranda su fazına geçtiğini belirlemek amacıyla bir dizi batch desorpsiyon deneyi yürütülmüştür. Bu amaçla öğütülmüş kayaç örnekleri 7 gün boyunca sallayıcıda karıştırılarak deney sonunda su fazındaki çözünmüş arsenik konsantrasyonu ölçülmüştür. Statik deney koşullarının liç deneylerinden farkı diğerine göre daha uzun süreli su-kayaç etkileşimine fırsat tanımasıdır. Arsenik desorpsiyonu deney sonuçları Tablo 4.3'de sunulmuştur.

Tablo 4.3: Batch desorpsiyon (geri bırakma) deneylerinde su fazında ölçülen arsenik konsantrasyonları, * (Özçelik-Sezer, 2007'den alınmıştır).

Örnek No	Örnek Türü	Kayaç Toplam S Konsantrasyonu * (%)	pH	Kayaç Arsenik Konsantrasyonu (mg/kg)	Sudaki Arsenik Konsantrasyonu (µg/L)
1	Diyorit	4,71	3,25	187	0,99
8	Diyorit	5,19	3,19	1625	1,94
9	Diyorit	4,00	7,07	667	0,26
7	Diyorit	5,78	6,35	703	2,13
2	Diyorit	0,1	6,72	1495	857
3	Diyorit	0,78	6,94	537	49
5	Metasediman	5,76	3,03	144	671
4	Metasediman	<0,02	7,09	2908	255
6	Mermer	3,10	7,38	103	1,47

Batch desorpsiyon deneyleri sonucu her bir örnekten su fazına geçen arsenik derişimi kayaçların bünyesindeki As miktarı ile karşılaştırıldığında, arsenik desorpsiyonunun minimal düzeyde olduğu tespit edilmiştir. En yüksek As salınım yüzdesi % 0,47 ile

metasediman örneğinde (5) gözlemlenmiştir (Tablo 4.3). İncelenen diyorit örneklerinin (1, 7, 8, 9) çoğunda desorpsiyon neticesinde su fazında ölçülen As konsantrasyonu ise içme sularında müsaade edilen As konsantrasyonu limiti olan 10 µg/L'in altında kalmıştır (0,26-2,13 µg/L). Düşük As salınımı gözlenen diyorit örnekleri hem asidik hemde hafif asidik-nötr karakterli olup düşük (187 mg/kg) ve yüksek (667-1495 mg/kg) düzeylerde arsenik içeriğine sahiptir. Bu örneklerde gözlenen düşük arsenik salınımında (desorpsiyonu), arseniğin asidik ortam koşullarında kayaçların bünyesinde bulunan Fe, Al, Mn oksit/hidroksitlere ve karbonat mineral fazlarına kuvvetli tutunarak, alıkonulmasının etkisi olabilir. Hafif asidik ve nötr pH koşullarında ise pozitif yüklü olan Fe-oksit/hidroksit ve karbonat mineral yüzeylerine tutunmanın düşük seviyelerde gözlenen As desorpsiyonunda etkili olduğu düşünülmektedir.

Yüksek As desorpsiyonunun gözlemlendiği diyorit örneklerinde (2 ve 3) ise As salınımını kontrol eden süreçler farklıdır. Madenin oksit zonundan alınan bu örnekler, düşük sülfür içeriğine ve asit nötralize etme kapasitesine sahiptir ve hafif asidik-nötr bir pH karakteri sergilemektedir. Özçelik-Sezer (2007) bu örneklerin bünyesindeki toplam S'ün %79-85 oranlarında sülfat sülfürü olduğunu ve sülfit sülfür içeriğinin ise %0,02-0,12 düzeylerinde olduğunu belirtmiştir. Ortalama Fe içeriği % 2,4±0,8 olan bu örneklerde sudaki arseniğin kaynağı olarak arsenik içeren sülfür minerallerinin oksidasyonundan ziyade, mineral (Fe-oksit/hidroksit, jarosit) yüzeylerine tutunmuş olarak bulunan arseniğin nötre yakın pH koşullarında desorpsiyonunun etkili olduğu düşünülmektedir. Bilindiği gibi arseniğin katı faza tutunma gücü genellikle pH arttıkça azalmaktadır.

İncelenen metasediman örneklerinin her ikisinde de arsenik salınımı yüksek seviyelerdedir. Metasediman örneklerinden biri (4 numaralı örnek), yüksek As konsantrasyonuna (2908 mg/kg) ve Fe içeriğine (% 4,64) sahiptir. Sülfür içermeyen bu örneğin (<% 0,02) orta düzeyde bir asit nötralizasyon kapasitesine ve nötr pH karakterine (7,09) sahip olduğu karakterizasyon çalışmalarıyla belirlenmiştir. Tüm bu veriler, metasediman örneğinde gözlemlenen As salınımında, mineral yüzeylerine adsorbe olmuş arseniğin nötr pH koşullarında desorpsiyonu mekanizmasının etkili olduğunu öngörmektedir. Jeokimyasal açıdan ilkinden büyük oranda farklılaşan diğer

metasediman örneğinde (5 numaralı örnek) ise, arsenik salınımını kontrol eden mekanizmalar farklıdır. İlkinden yaklaşık 20 kat daha az arsenik (144 mg/kg) içeren bu örnek, asidik karaktere (3,03), yüksek çözünmüş katı madde (EC=16020 μS/cm), toplam S (%5,76) ve Fe (%2,54) içeriklerine sahiptir. Özçelik-Sezer (2007) örneğin bünyesinde bulunan toplam S'ün sadece ~ %12'inin sülfat sülfürü olduğunu belirtmiştir. İlkinden yaklaşık 3 kat daha fazla arsenik salınımı görülen bu örnekte, sülfürlü minerallerin oksidasyonunun örneğin asiditesini ve yüksek elektriksel iletkenliğini (sülfat konsantrasyonunu) kontrol eden süreç olduğu öngörülmektedir. Asidik ve yükseltgen ortam koşullarında, serbest kalan arsenik anyonlarının fiziksel ortama adsorpsiyonu (Fe oksit/hidroksit, Al-oksitler, killer, Mn-oksitler) elverişli iken yüksek As salınımı gözlenmesi, ortamda aynı tutunma yüzeyleri için arsenikle beraber yarış eden sülfat gibi anyonların varlığını işaret etmektedir (Asta ve diğ., 2009).

Mermer örneğinde gözlenen As salınımı da minimal düzeyde gerçekleşmiştir (1,47 μg/L). Goldberg ve Glaubig (1988) arsenatın kalsit mineraline adsorpsiyonunun pH 6'dan 10'a kadar arttığını ve 10-12 arasındaki bir pH değerinde de arsenik adsorpsiyonunun pik yaptığını belirtmiştir. Alexandratos ve diğ. (2007) arsenat anyonlarının pH 8,3'de kalsit yüzeyi için afinitesinin yüksek olduğunu ve kalsit yüzeyinde iç yüzey kompleksleri oluşturduğunu belirtmiştir. Düşük arsenik içeriği olan (103 μg/L) mermer örneği orta düzeylerde S (%3,1) ve Fe (%1,8) içermekte ve zayıf alkali (pH= 7,38) bir karakter sergilemektedir. Düşük As salınımında arseniğin başta kalsit olmak üzere Fe hidroksit yüzeyleri ile oluşturduğu iç yüzey komplekslerinin etkili olduğu düşünülmektedir.

Batch desorpsiyon deneyleri sonucunda arseniğin mobilitesini etkileyen mekanizmalar hususunda öngörülen fizikokimyasal süreçler daha uzun süreli liç testleri ile yardımıyla aşağıda ayrıntılı olarak irdelenmeye çalışılmıştır.

4.3. Arsenik Liç Testleri

Saha koşullarında arsenik yıkanma (liç) süreçleri laboratuar ortamında mimik edilerek arseniğin mobilitesini etkileyen süreçler ve olası etkileri dinamik koşullarda izlenmiştir. Haftalık kuru ve ıslak döngülerden oluşan liç deneylerinde, sızıntı suyun kimyası (pH, elektriksel iletkenlik, oksidasyon-redüksiyon potansiyeli (ORP), sülfat ve arsenik konsantrasyonları) 90 gün boyunca belirli aralıklarla ölçülerek, ilgili parametrelerin zamana göre değişimleri farklı jeokimyalara sahip dokuz örnek bazında ayrı ayrı değerlendirilmiştir.

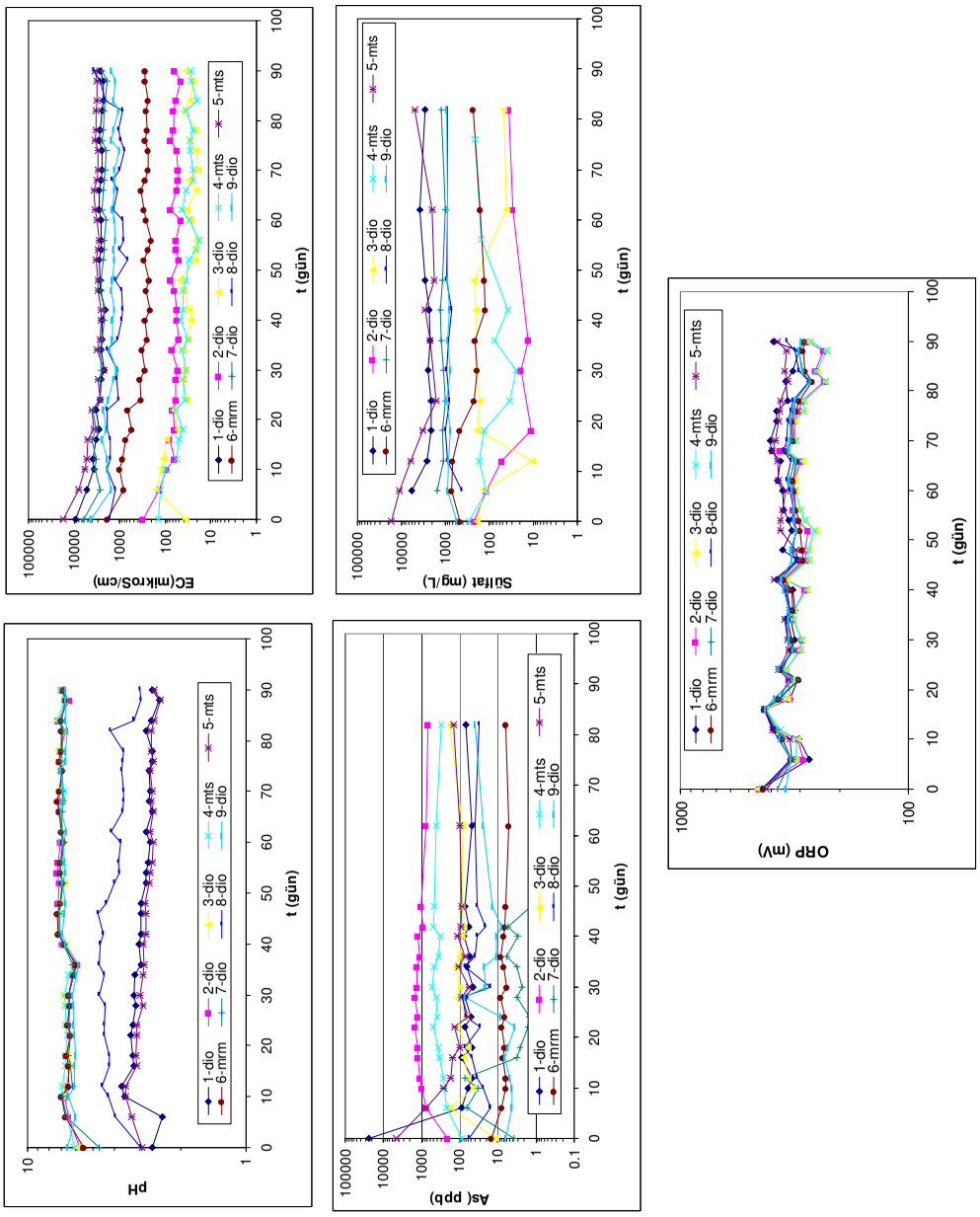
Liç deneylerinin tamamında deney süresi boyunca yükseltgen ortam koşulları hakimdir. Ortamların ortalama oksidasyon redüksiyon potansiyeli 334 ± 38 mV'dır (Şekil 4.1). İncelenen kayaç örneklerinden sadece üçünde deney boyunca asidite gözlenmiştir. Bunlardan ikisi diyorit (1, 8 numaralı) biri ise metasediman (5 numaralı) örneğidir. 1 ve 8 numaralı diyorit örneklerinin ortalama pH değişimleri sırasıyla 3,0±0,3 ve 4,0±0,5 dir. 5 numaralı metasediman örneğinin pH'ı ise 2,9±0,3 dir. Diğer örnekler ise deney boyunca hafif asidik-nötr karakter sergilemiştir. Bu örneklerden üçü düşük S içerikli 2 ve 3 numaralı diyorit (pH= 6,8±0,4) ve 4 numaralı metasediman (pH= 6,8±0,4), biri 6 numaralı mermer (pH= 6,8±0,4), diğer ikisi de yüksek S içerikli (pH= 6,6±0,4) 7 ve 9 numaralı diyorit örnekleridir.

Liç deneylerinde yüksek konsantrasyonlarda sülfat salınımı (≥1000 mg/L), toplam S içeriği (% 4-5,78) yüksek olan örneklerde (1, 7, 8, 9: diyorit, 5: metasediman) gözlemlenmiştir. Bu örneklerden asidik karakterli olanların (1, 5) ise sülfat salınımı maksimum düzeylerde (ortalama ~ 2963 ve 5309 mg/L) gerçekleşmiştir (Şekil 4.1). Minimum düzeylerde sülfat salımı ise düşük toplam S içerikli (% <0,02-% 0,78) örneklerde (2,3:diyorit, 4:metasediman) gözlenmiştir. Bu örneklerde ölçülen ortalama sülfat salımı ise 2, 3 ve 4 numaralı örnekler için sırasıyla 62±72 mg/L, 141±80 mg/L ve 126±87 mg/L dır. Mermer örneğinde (6 numaralı) gözlemlenen sülfat salımı ise bu örneklere göre nispeten biraz daha fazla olup ortalama 332±225 mg/L düzeyindedir.

Liç deneylerinde sızıntı suyunda gözlenen asidite ve yüksek sülfat konsantrasyonları 1, 5 ve 8 numaralı örneklerde sülfür minerallerinin oksidasyonunu işaret etmektedir. Bazı örneklerde, ciddi bir asidite gözlenmemesine karşın, gözlenen yüksek sülfat salınımları (7, 9) ise ya sülfür minerallerinin oksidasyonu neticesinde oluşan asiditenin kayacın asit nötralize etme potansiyeli tarafından tamponlanması ya da kayaçların bünyesinde bulunan jarosit gibi sülfat minerallerinin çözünmesi neticesinde oluşabileceği düşünülmektedir. Maden sahasında jarositleşme oksit mineralizasyon zonunda gözlenmektedir. Madenin oksit zonunu temsilen alınan örneklerin 2, 3 ve 4 numaralı örnekler olması, 7 ve 9 numaralı diyorit örneklerinin nispeten yüksek bir alkalinite değerine sahip olmaları (136 ve 154 mg/ kg $CaCO_3$) ilk önerilen mekanizmayı desteklemektedir. Mermer örneği için de benzer bir durum söz konusudur. Yüksek karbonat içeriğine karşın, örneğin liç deneyi süresince ortalamasının nötre yakın bir pH değeri (6,8±0,4) sergilemesi, bu sonucu desteklemektedir.

Liç deneylerinde gözlenen sülfat salınımının büyüklüğünün ve zamana göre değişiminin örneklerin elektriksel iletkenlik değerleriyle uyumlu olması, örneklerin sülfat içeriğinin yüksek EC değerlerinde katkısının önemli olduğunu işaret etmektedir (Şekil 4.1).

Liç deneylerinin büyük çoğunluğunda meydana gelen arsenik salınımı ise içme suları için izin verilen arsenik limit değerinin (10 μg/L) üzerindedir (Şekil 4.1). Yüksek arsenik salınımıyla (~100-24400 μg/L) dikkat çeken örnekler, 1-2-3 numaralı diyorit, 4 ve 5 numaralı metasediman örnekleridir. Bu veriler batch desorpsiyon deney sonuçları ile çoğunlukla uyumluluk göstermektedir. Bu örneklerin çoğunluğunun (2, 3 ve 4) ortak özelliği madenin oksit zonundan alınması, zayıf asidik-nötr bir pH sergilemeleri ve düşük sülfat içeriklerine sahip olmalarıdır. 1 numaralı diyorit ve 5 numaralı metasediman örneği bu örneklerden asidik karakteri ve oldukça yüksek sülfat içeriğiyle farklılaşmaktadır.



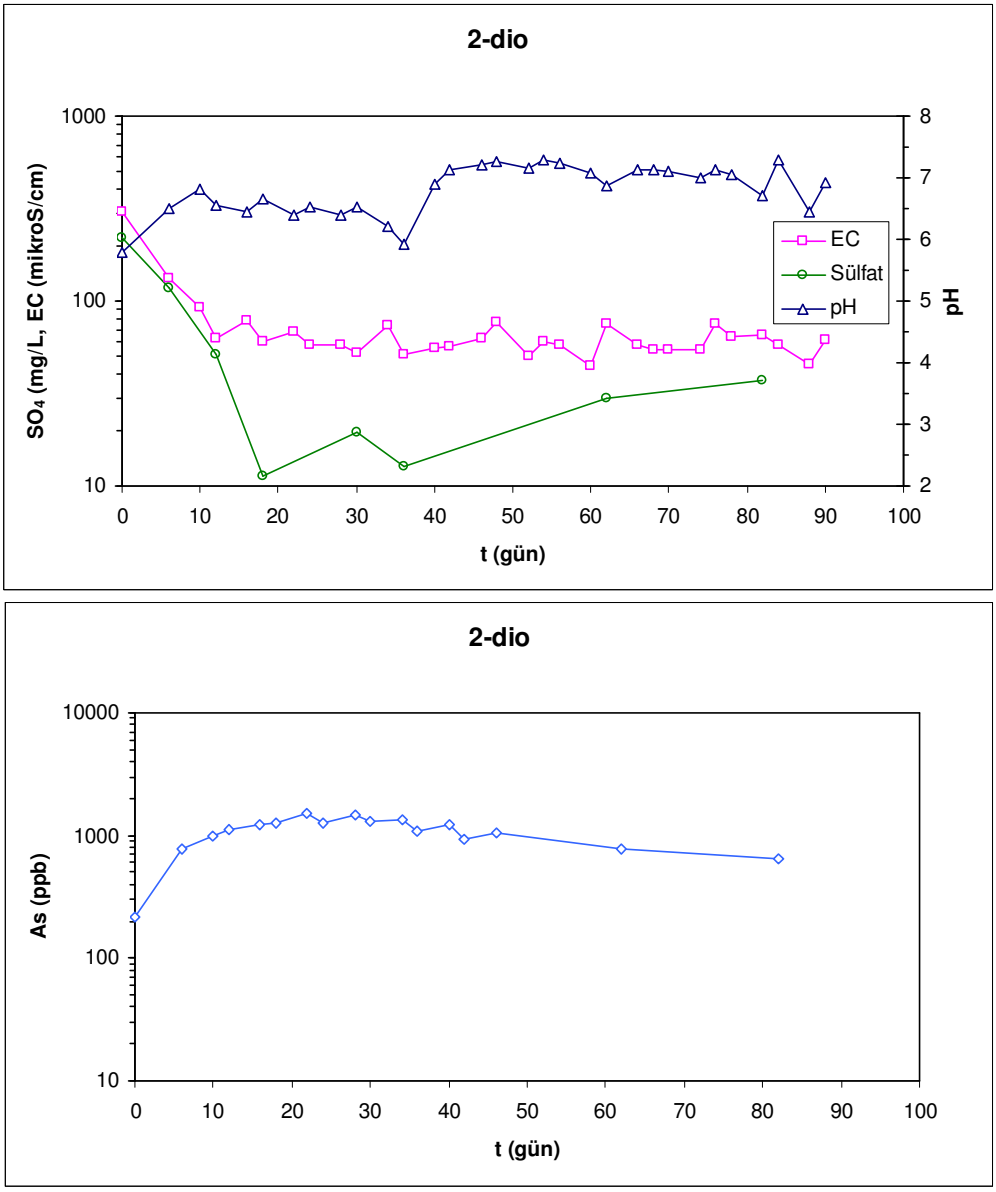
Şekil 4.1: Liç deneylerinde pH, EC, ORP, sülfat ve arsenik konsantrasyonlarının zamana göre değişimi
(dio: diyorit, mts: metasediman, mrm: mermer).

Düşük düzeylerde arsenik salınımı gözlenen kayaçlar ise 7, 8 ve 9 numaralı diyorit ve 6 numaralı mermer örnekleridir. Bu örneklerde görülen arsenik salınımları (~0,8-90 µg/L), batch desorpsiyon deneylerine (0,3-2,1 µg/L) göre fazla olması, liç deneylerinin arsenik salınımını kontrol eden süreçler için daha uzun süreli etkileşime olanak tanımasından kaynaklanabilir.

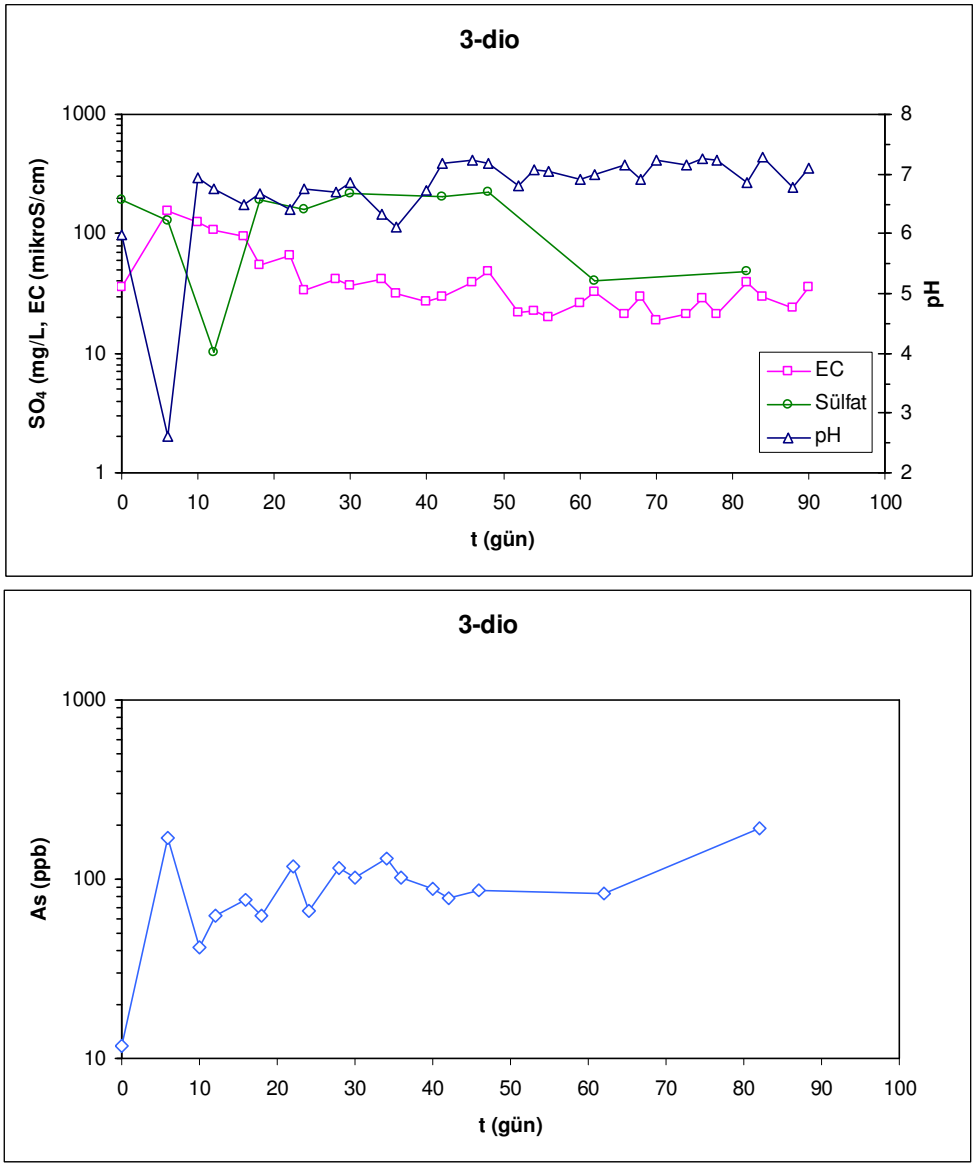
Liç deneyleri boyunca arseniğin farklı jeokimyalara sahip örneklerden salınımının zamana bağlı değişimi incelendiğinde, şekil itibariyle genelde iki farklı arsenik salınımı gözlenmektedir. Bunlardan ilki, arsenik salınımının zamanla artarak kısmen dengeye ulaştığı ve sonra yavaş bir hızda artarak ya da azalarak devam ettiği durumu temsil etmektedir (Şekil 4.2, 4.3 ve 4.4). 2 ve 3 numaralı diyorit örneği ve 4 numaralı metasediman örneğinde bu tarz bir arsenik salınımı gözlenmiştir. 2 ve 4 numaralı örnekler yüksek arsenik salınımıyla dikkatleri çeken örnekler arasındadır. Bunlar aynı zamanda yüksek arsenik içeriğine sahip olan örneklerdir (2: 1495 mg/kg; 4: 2908 mg/kg). Orta düzeyde arsenik içeriğine sahip 3 numaralı diyorit (537 mg/kg) örneğinde meydana gelen arsenik salınımı ise bu örneklere göre nispeten düşüktür. Bu sonuçlar Batch desorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçları destekler niteliktedir.

Deney boyunca sızıntı suyun pH'ı ilk 30 gün zayıf asidik karakter sergilerken, ilerleyen zamanlarda artarak nötr bir hal almıştır. Liç deneyleri sonunda kayaçlarda yapılan pH ölçümlerinde de benzer bir durum tespit edilmiştir. En büyük pH artışı diyorit örneklerinde görülmüştür. 2 numaralı örnekte pH 6,72'den 7,89'a; 3 numaralı örnekte 6,94'den 7,36'a yükselirken 4 numaralı metasediman örneğinde ise minimal bir artış gözlenmiştir (pH 7,09-7,12) (Tablo 4.4). Sızıntı suyun sülfat içeriğinde örneğe bağlı olarak 12-30 gün arasında bir azalma sonra ise bir artış izlenmiştir. Sızıntı suların sülfat içeriğinde gözlenen artış eğilimi genellikle pH değerinde gözlenen artış ile eş zamanlı meydana gelmektedir. İncelenen örneklerin toplam çözünmüş katı madde miktarları da yıkanma sonucu zamanla azalarak dengeye ulaşmıştır (Şekil 4.2, 4.3 ve 4.4). Ayrıca liç deneylerinin sonunda yapılan ölçümlerde, örneklerin alkalinitesinde 2 numaralı örnekte artış gözlenirken 4 numaralı örnekte azalma, 3 numaralı örnekte ise hiçbir değişim tespit edilmemiştir (Tablo 4.4).

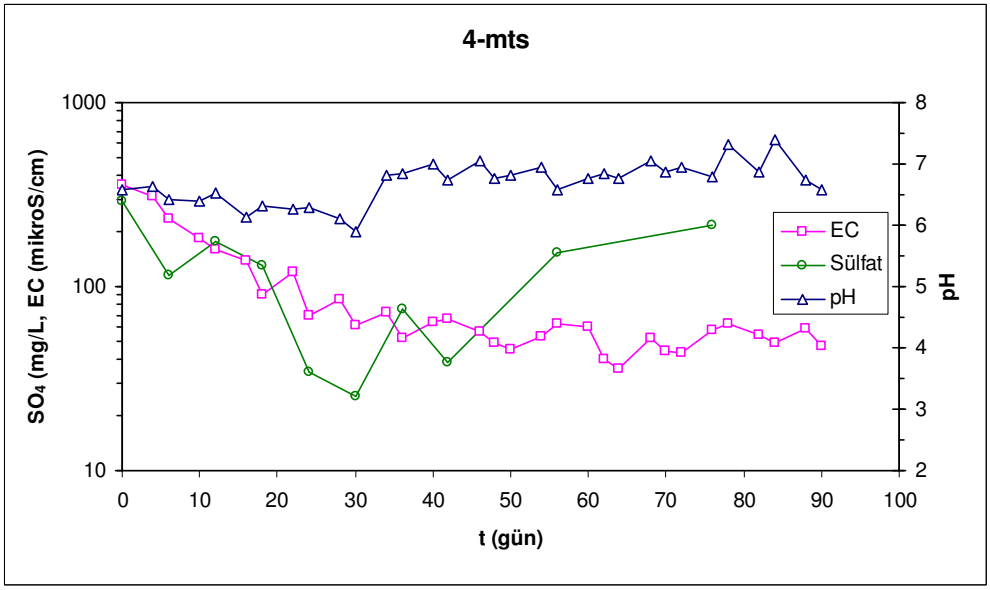
Tüm veriler birlikte değerlendirildiğinde 2, 3 ve 4 numaralı örneklerde arsenik salınımını, arsenik içeren sülfür minerallerinin oksidasyonundan ziyade, kayaçların bünyesinde bulunan ve arsenik içeren minerallerin çözünmesinin kontrol ettiği düşünülmektedir. Poyraz (2005) madenin oksit zonundaki kayaçların götit (FeO(OH)) ve jarosit ($KFe_2^{3+}{}_3(OH)_6(SO_4)_2$) gibi ayrışma ürünleri içerdiğini belirtmiştir. İncelenen bu örneklerin toplam S içeriklerin düşük olması (< %0,02-0,78) ve içerdikleri toplam sülfürün % 79-85 oranlarında sülfat sülfürü içermesi (Özçelik-Sezer, 2007), bu kayaçların madenin oksit zonundan geldiği ve bünyelerinde jarosit bulundurduğu fikrini destekler niteliktedir. 2, 3 ve 4 numaralı örneklerin K ve Fe konsantrasyonları ise sırasıyla %2,45-4,98 ve %1,81-4,64 aralıklarında yer almaktadır. Oldukça düşük pH değerlerinde (2-3,5) stabil olan jarosit mineralinin duraylılığı, pH arttıkça azalmaktadır (Nordstrom ve Munoz, 1994). İncelenen kayaçların pH'larının zayıf-asidik ve nötr karakterli olması ve liç deneyleri boyunca örneklerin pH değerlerinin artması, bu mineralin çözünme eğilimde olacağını desteklemektedir. Liç deneylerinin ilk zamanlarında sızıntı suyun sülfat içeriğindeki azalma eğiliminin ilerleyen zamanlarda artışa dönüşmesi ve bu dönemler boyunca arsenik salınımının yüksek seviyelerde seyretmesi, jarosit gibi bünyesinde yüksek düzeylerde arsenik bulundurabilen minerallerin çözünmesinin, incelenen örnekler bazında arseniğin su fazına geçişini sağladığı fikrini destekler niteliktedir. Liç deneylerinde belirli bir zaman sonra arsenik salınımının kısmen dengeye ulaşması, arsenik salınım miktarının mineralin çözünme kinetiğiyle sınırlandığını işaret etmektedir.

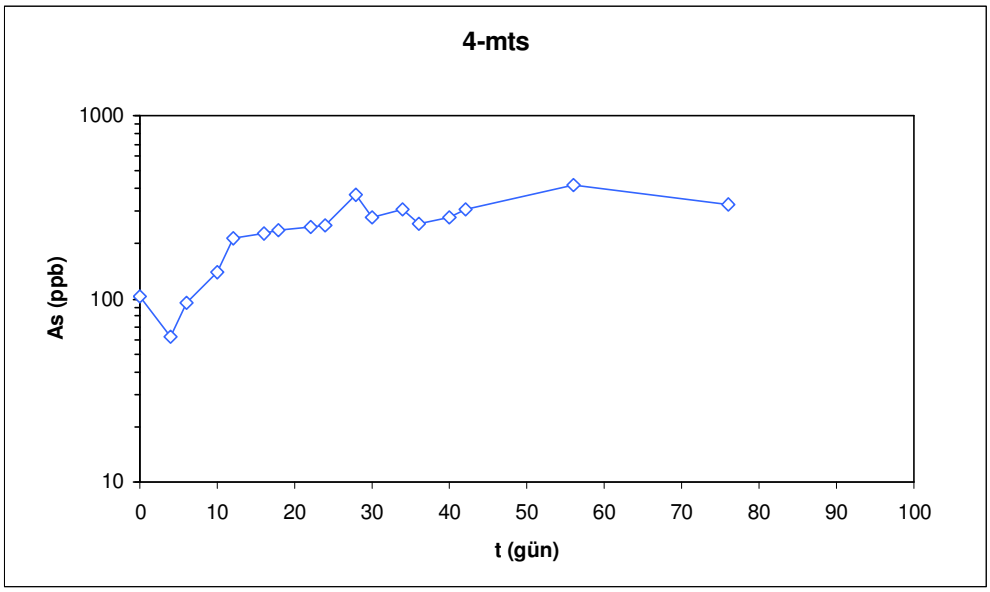


Şekil 4.2: 2 numaralı diyorit örneğinde liç deneyleri boyunca pH, EC, sülfat ve arsenik konsantrasyonlarının zamana göre değişimi.



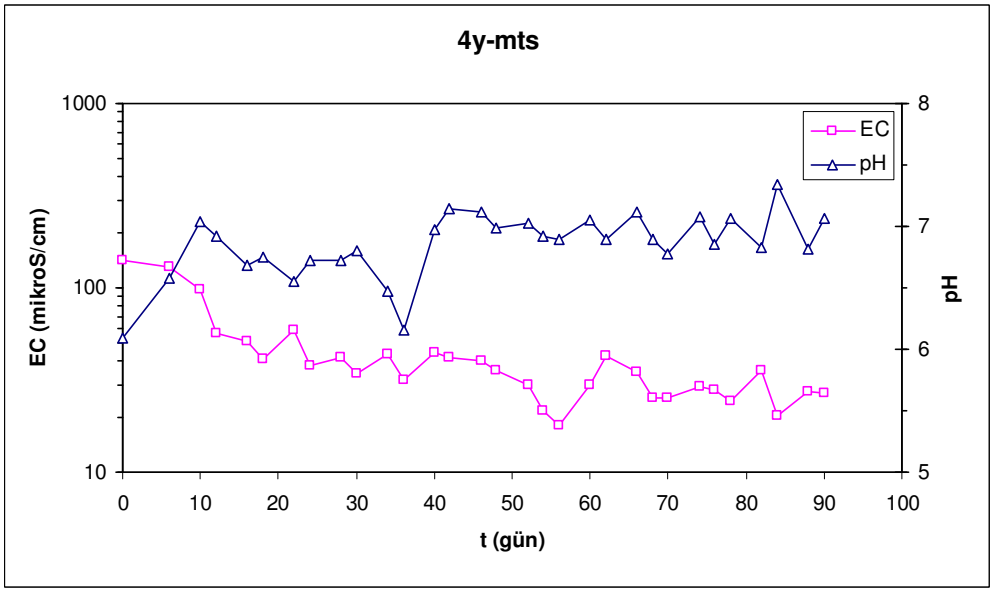
Şekil 4.3: 3 numaralı diyorit örneğinde liç deneyleri boyunca pH, EC, sülfat ve arsenik konsantrasyonlarının zamana göre değişimi.

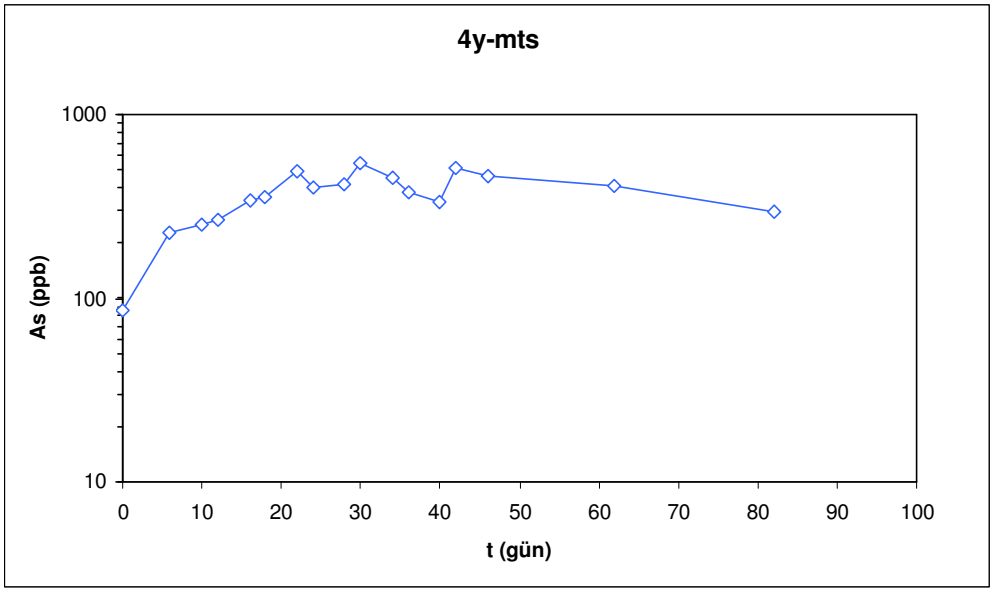




(a)

Şekil 4.4: (a) 4 numaralı metasediman örneğinde liç deneyleri boyunca pH, EC, sülfat ve arsenik konsantrasyonlarının zamana göre değişimi, (b) 4 numaralı metasediman örneğinde tekrar edilen liç deney sonuçları.





(b)

Şekil 4.4 (Devamı): (b) 4 numaralı metasediman örneğinde tekrar edilen liç deney sonuçları, (a) 4 numaralı metasediman örneğinde liç deneyleri boyunca pH, EC, sülfat ve arsenik konsantrasyonlarının zamana göre değişimi

Tablo 4.4: Liç deneyleri öncesi ve sonrası incelenen örneklerin pH, EC ve alkalinite değerlerinde gözlenen değişimler.

Örnek No	Örnek Türü	$pH_{başlangıç}$	pH_{son}	$EC_{başlangıç}$ (µS/cm)	EC_{son} (µS/cm)	$Alkalinite_{başlangıç}$ (mg/L $CaCO_3$)	$Alkalinite_{son}$ (mg/L $CaCO_3$)
1	Diyorit	3,25	-	6570	-	-	-
2	Diyorit	6,72	7,89	332	240	44	106
3	Diyorit	6,94	7,36	337	189	58	58
4	Metasediman	7,09	7,12	384	115	80	34
5	Metasediman	3,03	-	16020	-	-	-
6	Mermer	7,38	7,38	1905	458	90	68
7	Diyorit	6,35	7,02	3620	2492	136	42
8	Diyorit	3,19	-	6860	-	-	-
9	Diyorit	7,07	7,26	3900	2479	154	48

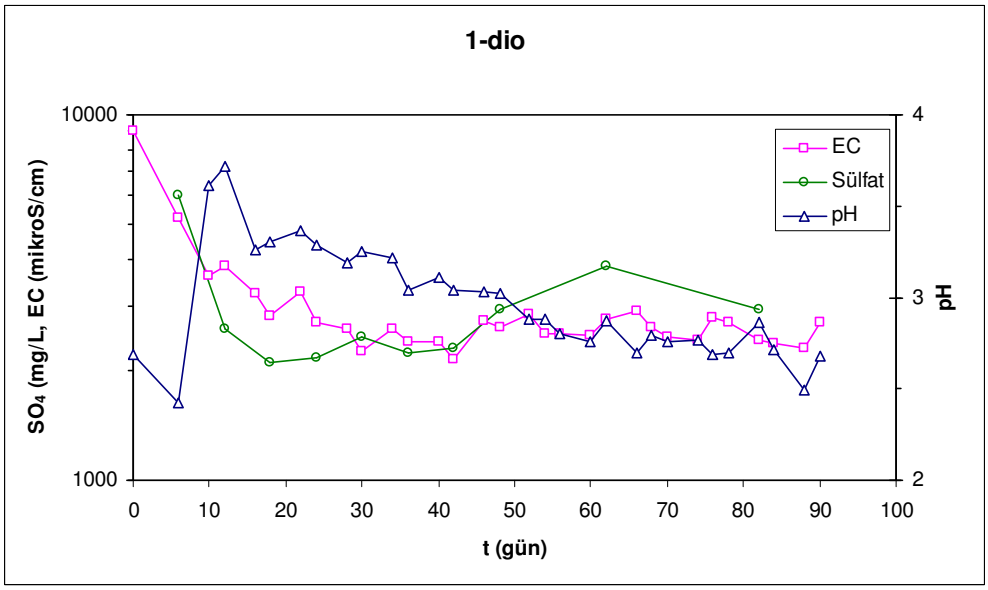
Diğer bir salınım şekli ise arsenik konsantrasyonunun zamanla azalarak kısmen dengeye ulaştığı durumu temsil etmektedir. 1 numaralı diyorit, 5 numaralı metasediman ve 6 numaralı mermer örneklerinde bu tarz bir arsenik salınımı şekli gözlenmiştir (Şekil 4.5, 4.6, 4.7). Jeokimyasal açıdan birbirine benzemeyen bu üç örneğin ortak özelliği ise toplam S (% 4,71, 5,76, 3,10) ve Fe (% 1,93, 2,54, 1,80) açısından zengin olmalarıdır (Tablo 4.1, 4.3). Asidik karakter sergileyen 1 ve 5 numaralı örneklerde sızıntı suyun pH değeri deney boyunca azalma göstermiştir (pH 3,5'dan 2,6'ya). Sızıntı suyun pH'ındaki değişim başlangıçta fazla iken ilerleyen zamanlarda yavaşlama eğilimi göstermiştir (Şekil 4.5, 4.6). Bu örneklerde meydana gelen sülfat salınımı ise oldukça üst düzeylerde gerçekleşmiştir. Sülfat salınımı ilk 18-24 gün içinde 1 numaralı örnekte yaklaşık 6000 µS/cm den 2100 µS/cm'e, 5 numaralı örnekte ise 17000 µS/cm den 3000 µS/cm seviyelerine inmiş ve belirli bir süre bu seviyelerde devam ettikten sonra da artış eğilimi göstermiştir.

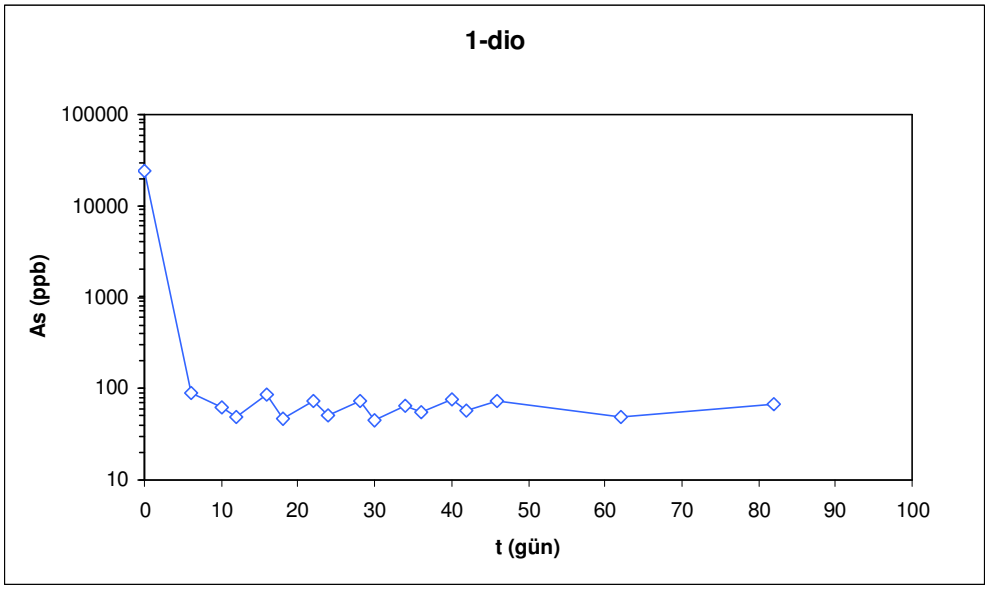
Yüksek konsantrasyonlarda arsenik salınımı gözlenen 1 ve 5 numaralı örneklerde arsenik salınımı ilk zamanlarda hızlı gerçekleşirken ilerleyen zamanlarda önemli ölçüde yavaşlayarak dengeye ulaşmıştır. Örneğin 5 numaralı metasediman örneğinde sızıntı suyundaki arsenik konsantrasyonları ilk 20 günde 5000 ppb seviyelerinden 100 ppb seviyelerine düşmüş ve deney boyunca ortalama bu seviyelerde kalmıştır (Şekil 4.6). Benzer durum 1 numaralı diyorit örneğinde de görülmektedir. Sızıntı suyundaki arsenik konsantrasyonu ilk 12 gün içinde 24000 ppb den 60 ppb seviyelerine düşmüş ve deney boyunca ortalama bu sevilerde kalmıştır (Şekil 4.5).
6 numaralı mermer örneğinde görülen gerek arsenik gerekse sülfat salınım şekli diğer örneklere benzese de, salınan arsenik ve sülfat konsantrasyonları metasediman ve

diyorit örnekleri ile karşılaştırıldığında oldukça düşüktür. Sızıntı suyun bünyesindeki çözünmüş arsenik konsantrasyonları deneyin çoğunluğunda içme suları için müsaade edilen limitin altında gerçekleşmiştir (Şekil 4.7). Mermer örneğinde liç deneyleri boyunca sızıntı suyun pH değeri ise beklenen alkali karakterinin aksine zayıf-asidik-nötr bir pH aralığında seyretmiştir.

1 ve 5 numaralı örneklerde liç deneyleri süresince gözlemlenen yüksek asidite ve sülfat konsantrasyonu, kayaçların bünyesinde bulunan sülfür minerallerinin oksidasyona uğradıklarını işaret etmektedir. Özçelik-Sezer (2007) yüksek düzeyde toplam sülfür içeren bu örneklerde (%4,71, 5,76), sülfat-sülfürün toplam S'e katkısının düşük olduğunu göstermiştir (% 1,67, 11,74). 6 numaralı mermer örneğinde, liç deneyi boyunca meydana gelen zayıf-asidik- nötr pH karakterli sızıntı suları, kayacın bünyesinde bulunan sülfür minerallerinin (toplam S: % 3,1) kısmen okside olduğunu, ancak oluşan asiditenin örneğin yüksek olan asit nötralizasyon kapasitesi tarafından tamponlandığını göstermiştir. Sülfür minerallerinin oksidasyonuna karşın sızıntı suyun arsenik içeriğinde liç deneyi boyunca gözlenen azalma eğilimi, oksidasyona uğrayan sülfür minerallerinin arsenik içermediğini ve dolayısıyla sızıntı sularında gözlenen arsenik konsantrasyonlarında sülfür minerallerinin bir katkısının olamayacağı fikrini desteklemektedir. Liç deneylerinde bu örneklerde görülen arsenik salınım şekli, arseniğin kayacın bünyesindeki farklı mineral yüzeylerine tutunarak bulunduğunu ve ortamın özelliklerine bağlı olarak ta desorpsiyon süreci ile su fazına geçtiğini göstermektedir. Oksik ve asidik (pH~3) ortam koşullarında negatif yüklü arsenat anyonu ($H_2AsO_4^-$) su fazında baskın arsenik türüdür. Asidik ortam koşullarında arsenat anyonları mineral yüzeylerine (Fe, Al, Mn oksit ve hidroksitler, killer) kuvvetli tutunmakta ve arseniğin suya salınımını engellemektedir. Asidik ortam koşullarında, 1 ve 5 numaralı örneklerde liç deneyinin ilk safhalarında görülen ani arsenik salınımı, mineral yüzeylerine zayıf olarak tutunmuş arsenik fraksiyonunun su fazında yüksek konsantrasyonlarında bulunan sülfat anyonları ile yer değiştirerek arseniğin salınımını hızlandırmıştır. Liç deneyinin ilerleyen zamanlarında arseniğin desorpsiyonunda minerallerin yüzeylerinde iç yüzey kompleks oluşturarak kuvvetli bağlanmış arseniğin yavaş salınımı etkili olmuştur. Bu sonuçlar arsenik salınımı desorpsiyonunun kinetikle sınırlı olduğunu göstermektedir. 6 numaralı mermer örneğinin arsenik salınımında

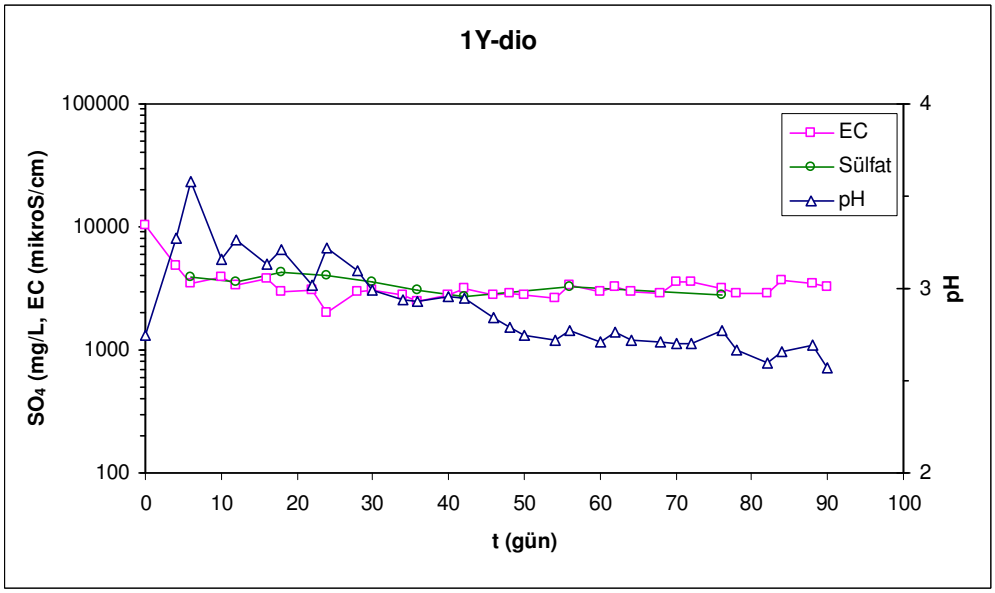
benzer süreçler etkili olmuştur. Nötr pH koşullarında, arseniğin fiziksel ortama tutunumunda Fe oksit/hidroksit ve karbonat mineralleri etkili olmaktadır. Ancak pH arttıkça arseniğin fiziksel ortama tutunumu zayıflamaktadır. Mermer örneğinde düşük seviyelerde gözlenen arsenik salınımında kısmen örneğin düşük arsenik içeriğinin kısmen de arseniğin karbonat mineralleri ile oluşturdukları iç yüzey kompleks oluşumların etkisinin olabileceği düşünülmektedir.

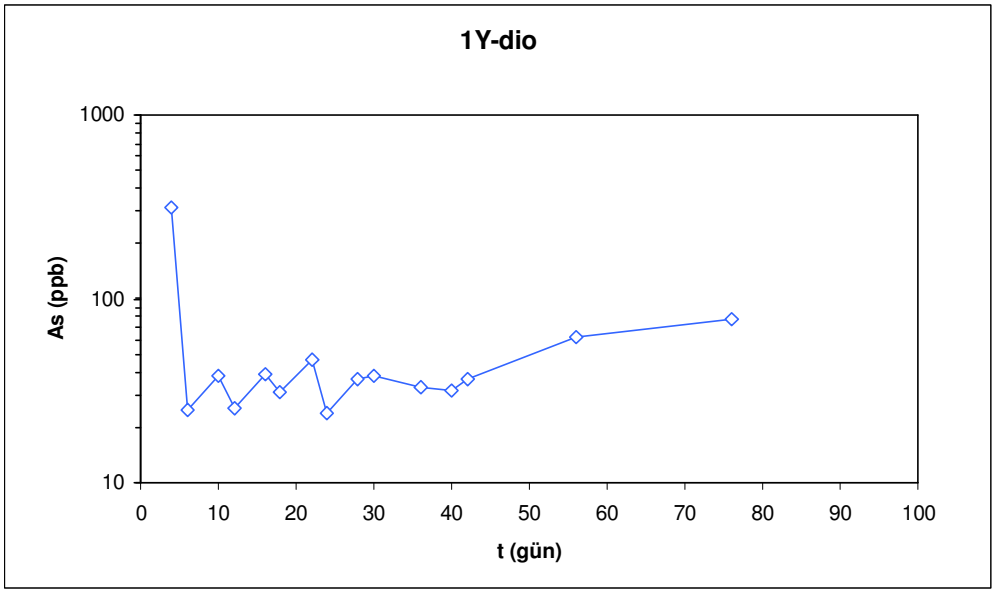




(a)

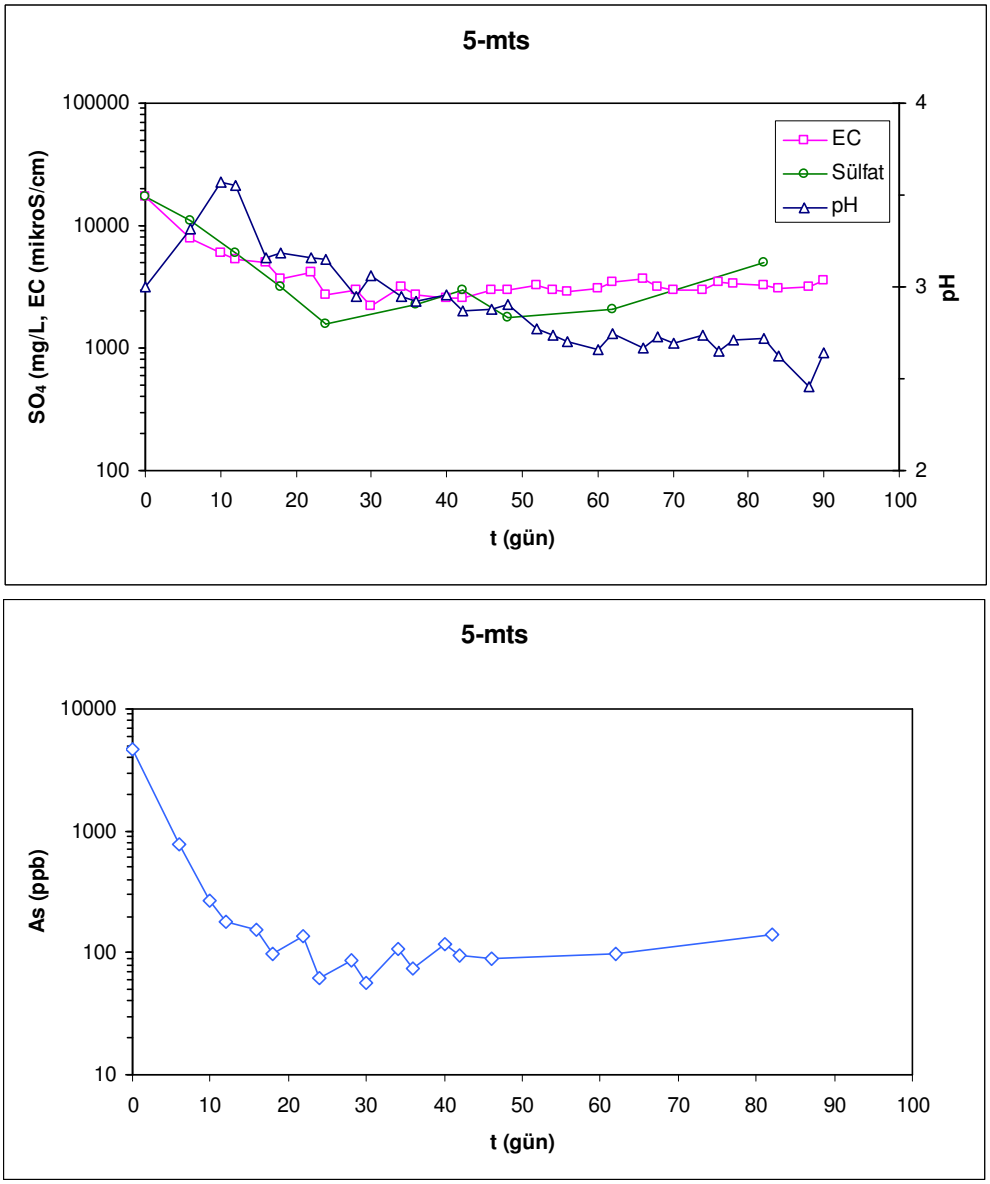
Şekil 4.5: (a)1 numaralı diyorit örneğinde liç deneyleri boyunca pH, EC, sülfat ve arsenik konsantrasyonlarının zamana göre değişimi, (b) 1 numaralı diyorit örneğinde tekrar edilen liç deney sonuçları.



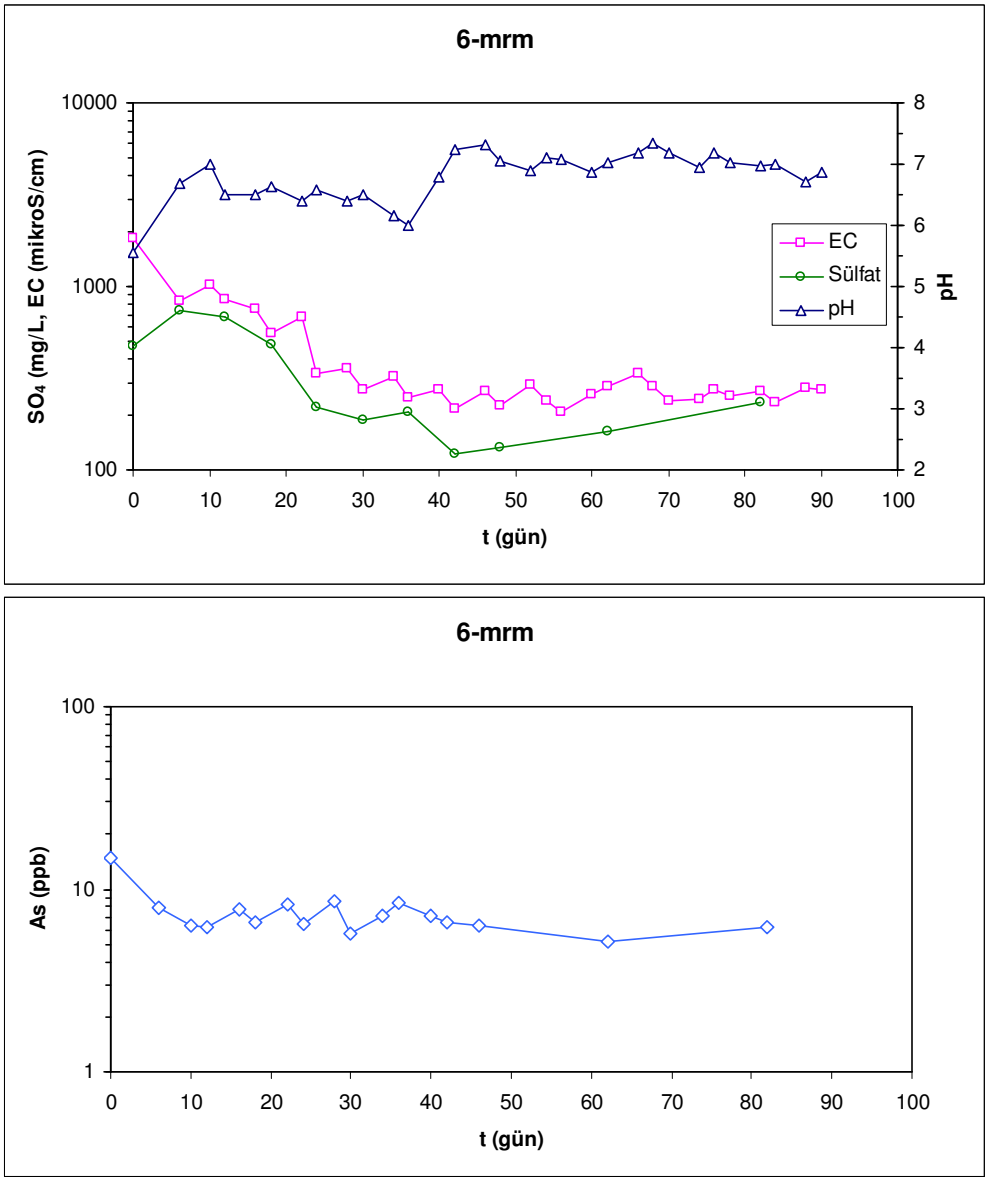


(b)

Şekil 4.5 (Devamı): (b) 1 numaralı diyorit örneğinde tekrar edilen liç deney sonuçları, (a)1 numaralı diyorit örneğinde liç deneyleri boyunca pH, EC, sülfat ve arsenik konsantrasyonlarının zamana göre değişimi.



Şekil 4.6: 5 numaralı metasediman örneğinde liç deneyleri boyunca pH, EC, sülfat ve arsenik konsantrasyonlarının zamana göre değişimi.



Şekil 4.7: 6 numaralı mermer örneğinde liç deneyleri boyunca pH, EC, sülfat ve arsenik konsantrasyonlarının zamana göre değişimi.

7, 8 ve 9 numaralı diyorit örneklerinde liç deneyleri boyunca görülen arsenik salınım şekli ise yukarıda bahsedilen diğer örneklerden farklılaşmaktadır (Şekil 4.8, 4.9, 4.10). Gözlemlenen bu sonuçta incelenen örneklerde arsenik salınımını kontrol eden süreçlerin çeşitliliğinin bir etkisi olabilir.

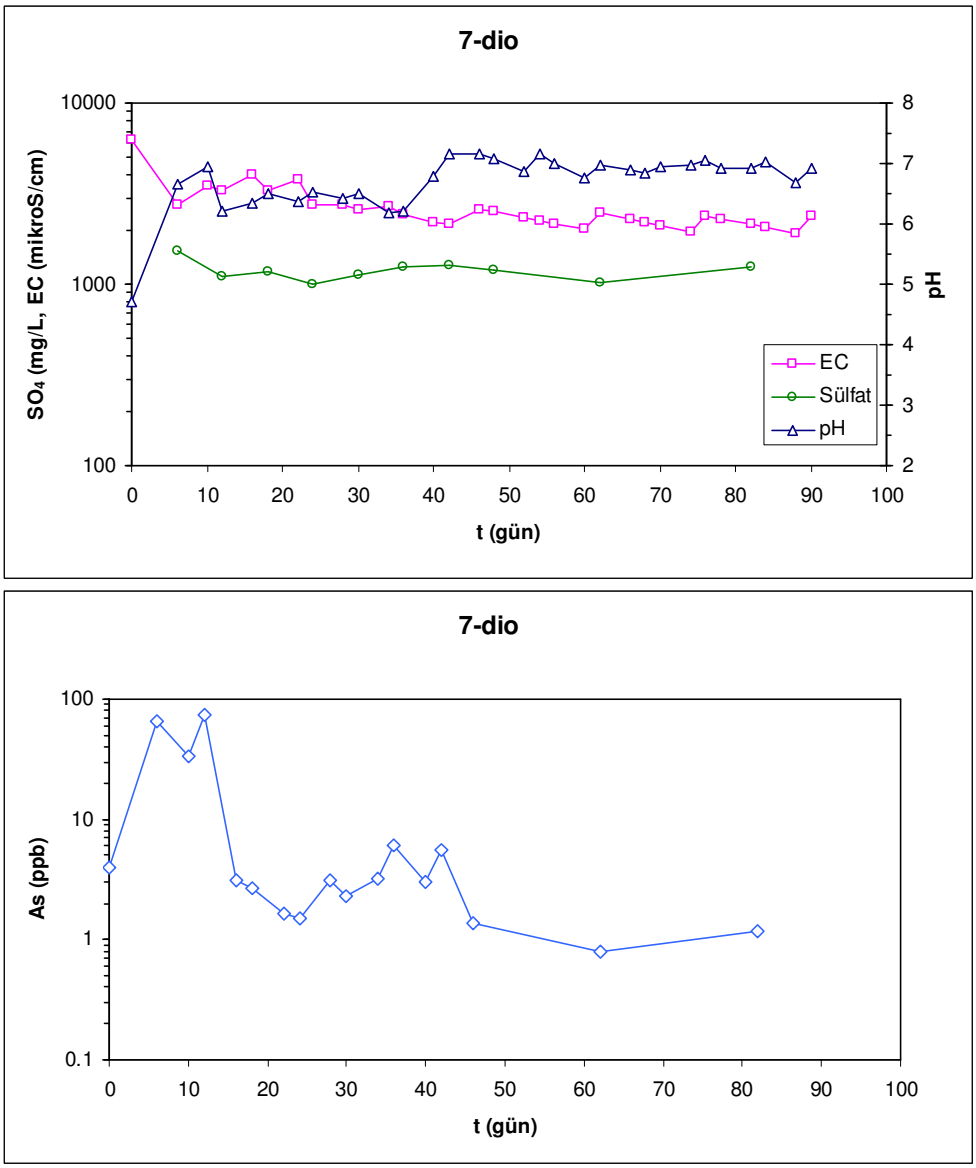
Bu örneklerin ortak özelliği yüksek arsenik içeriklerine rağmen (667, 703, 1625 mg/kg), deney boyunca meydana gelen ortalama arsenik salınımının nispeten düşük seviyelerde (12, 14, 42 μg/L), sülfat salınımının ise aksine yüksek seviyelerde (900-1100 mg/L) gerçekleşiyor olmasıdır. Bu deneylerde sızıntı sularındaki sülfat konsantrasyonları deney boyunca nispeten sabit seviyelerde kalmıştır. 7 ve 9 numaralı diyorit örneklerinde deney boyunca gözlenen pH değişimi ve ortalamaları (6,7±0,5, 6,5±0,4) benzerlik göstermektedir. Bu örneklerde deneyin 35. gününden sonra sızıntı suyunun pH'ında yaklaşık 1 birimlik bir artış gözlenmiş ve daha sonra deney boyunca pH nispeten sabit kalmıştır. Bu örneklerde liç deneyleri sonunda yapılan pH ölçümlerinde de benzer bir durum tespit edilmiştir. 7 numaralı örneğin pH 'ı 6,35'den 7,32 'e, 9 numaralı örneğin pH'ıda 7,07'den 7,29'a yükselmiştir (Tablo 4.4). 8 numaralı diyorit örneğinde ise bu örneklerin aksine deney boyunca asidik karakterli bir sızıntı suyu (pH 4,0±0,5) meydana gelmiştir (Şekil 4.8, 4.9, 4.10). Örneğin ilk 12 gün içinde sızıntı suyun pH'ı 3 den yaklaşık 4,5 sevilerine yükselmiş, 46. günün sonuna kadar ortalama bu seviyelerde kalmış ve daha sonra ise bir düşüş göstermiştir (Şekil 4.10). Bu örneklerde pH seviyelerinde gözlenen değişim ile arsenik salınımı arasında bir ilişki görülmemektedir.

7 numaralı örnekte liç deneyinin ilk 12 gününde görülen arsenik salınımı artışı deneyin ilerleyen zamanlarında düşüş eğilimine girmiştir. 9 numaralı örnekte ise durum farklıdır. Deneyin ilk 20 gününde düşük ve sabit seviyelerde gerçekleşen arsenik salınımı, daha sonraki zamanlarda ani değişimlere rağmen genelde artış eğilimine dönüşmüştür. 8 numaralı örnekte ise deney boyunca arsenik salınımında inişli çıkışlı bir yapı gözlemlenmiştir.

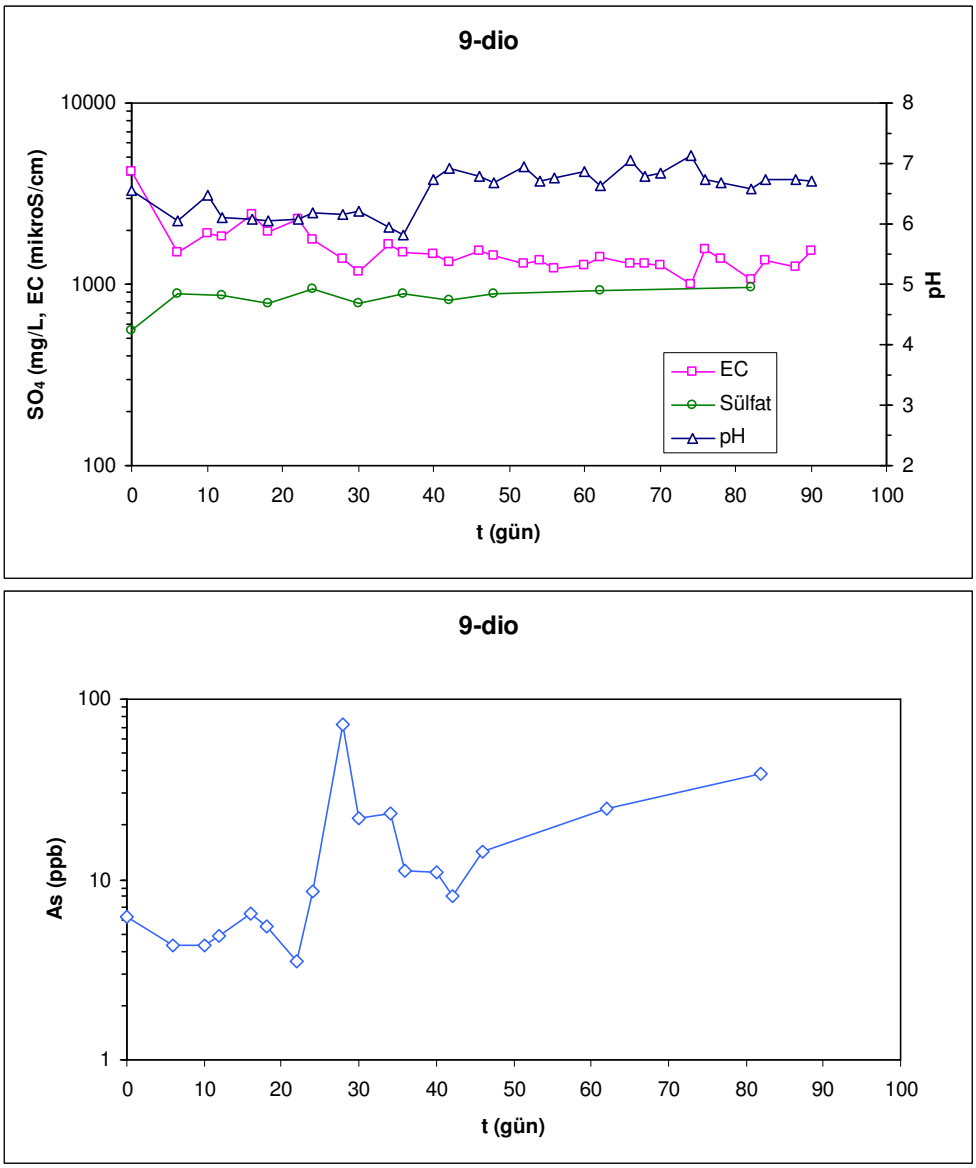
7 numaralı örnekte liç deneyinin başlangıcında sızıntı suyun pH'ında yaklaşık iki birimlik bir artış meydana gelirken arsenik salınımı aynı zamanda artmış, buna karşın sızıntı suyun sülfat konsantrasyonunda azalma meydana gelmiştir (Şekil 4.8). Bu

durum arsenik salınımında pH artışına bağlı olarak Fe-oksit yüzeylerinde (Fe: % 3,49) zayıf tutunmuş arsenik fraksiyonunun sülfat ile yer değiştirerek, arseniğin su fazına geçmesini kolaylaştırdığı düşünülmektedir. Liç deneyinin ilerleyen zamanlarında ani pH değişimlerine bağlı olarak da sızıntı suyundaki arsenik konsantrasyonunda kısa süreli artışlar gözlemlenmiştir. Ancak; gözlemlenen arsenik salınımları düşük konsantrasyonlardadır. 9 numaralı diyorit örneğinde deneyin ilerleyen zamanlarında, arsenik salınımındaki gözlemlenen düşük düzeylerdeki artışta (Şekil 4.9), muhtemelen pozitif yönde pH değişiminin ve sülfat yer değiştirme mekanizmasının nötr pH koşullarında Fe-oksit yüzeylerine (Fe: %2,40) tutunmuş arseniğin salınımınında etkisi olduğu düşünülmektedir. Yüksek düzeylerde sülfür (% 4, 5,78) içeren ve incelenen diyorit örnekleri arasında en yüksek alkaliniteye sahip olan 7 ve 9 numaralı örneklerde, liç deneyleri boyunca yüksek ve sabit seviyelerde meydana gelen sülfat salınımı, muhtemelen sülfat içeren jarosit gibi minerallerin çözünmesi ile ya da arsenik içermeyen sülfür minerallerinin oksidasyonu ile ilişkili olabilir. Örneklerin asit nötralize etme kapasitelerinin yüksek olması, olası oksidasyon sürecinin etkisini gölgelemektedir.

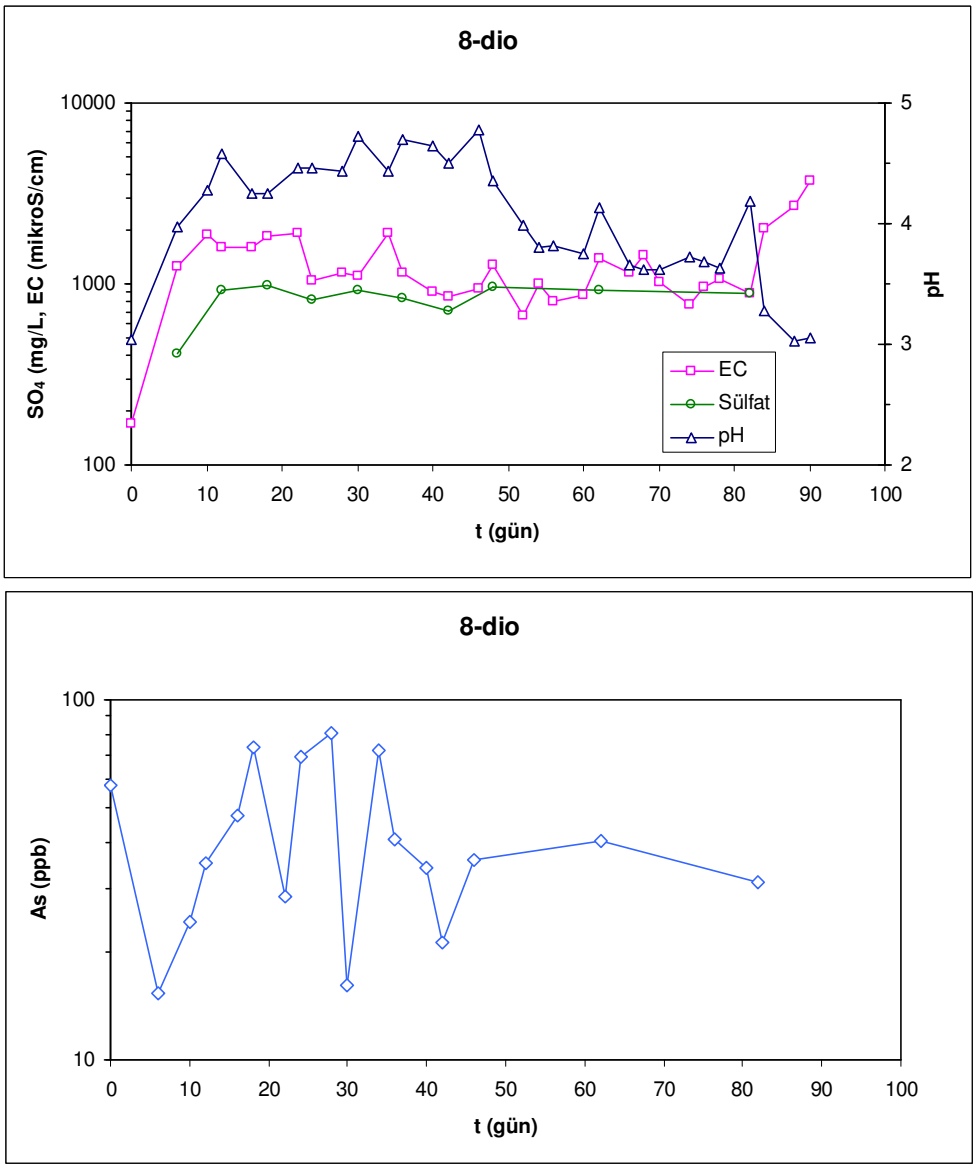
8 numaralı diyorit örneğinde liç deneylerinde sızıntı suyunun asidik karakterli olması ve sülfat salınımının artarak yüksek düzeylerde seyretmesi, bu kayacın bünyesinde bulunan sülfür minerallerinin (% 5,17 Toplam S) oksidasyona uğradığını göstermektedir. Yüksek arsenik içeriğine rağmen (1625 mg/kg) düşük düzeylerde gözlemlenen arsenik salınımında (ortalama 42 μg/L) örneğin bünyesinde bulunan farklı tutunma yüzeylerinin asidik pH' larda etkisi olabilir. Liç deneyleri boyunca arsenik salınımında gözlemlenen inişli çıkışlı yapı, sızıntı suyun pH ve sülfat içeriğindeki değişimle korelasyon sergilememektedir. 8 numaralı örnekte gözlenen arsenik salınımında, arsenik içeren sülfür minerallerinin oksidasyonu neticesinde serbest kalan arseniğin, asidik ve yüksek sülfat konsantrasyonuna sahip ortam koşullarında farklı mineral yüzeyleri ile olan etkileşiminin etkisi olabileceği ön görülmektedir.



Şekil 4.8: 7 numaralı diyorit örneğinde liç deneyleri boyunca pH, EC, sülfat ve arsenik konsantrasyonlarının zamana göre değişimi.



Şekil 4.9: 9 numaralı diyorit örneğinde liç deneyleri boyunca pH, EC, sülfat ve arsenik konsantrasyonlarının zamana göre değişimi.



Şekil 4.10: 8 numaralı diyorit örneğinde liç deneyleri boyunca pH, EC, sülfat ve arsenik konsantrasyonlarının zamana göre değişimi.

Sonuç olarak, incelenen tüm örnekler birlikte değerlendirildiğinde şu ana sonuçlar elde edilmiştir:

1. İncelenen kayaç örneklerinin çoğunluğunda arsenik salınımı içme suları için müsaade edilen limitin üzerinde gerçekleşmiştir. Ancak, sızıntı sularında ölçülen arsenik konsantrasyonları, kayaçların arsenik içeriği ile birlikte değerlendirildiğinde ise genelde düşük düzeylerde kalmıştır.

2. İncelenen örnekler bazında arseniğin su fazına geçişinde mineral çözünme ve desorpsiyon süreçlerinin kinetiği etkili olmuştur. Özellikle oksit zonundaki örneklerde nötr pH koşullarında arsenik içeren jarosit mineralinin çözünmesi arsenik salınımını arttırmıştır. En yüksek arsenik salınımları madenin bu zonundan alınan örneklerde gözlenmiştir.

3. Arseniğin desorpsiyonu başlangıçta hızlı ve daha sonra yavaşlayan bir kinetik sergilemiştir. Arseniğin hızlı desorpsiyonunda, mineral yüzeylerine (Fe-oksit/hidroksit, kil, karbonat) zayıf tutunmuş arsenik fraksiyonunun, ortamın pH'ındaki pozitif yöndeki değişime ve aynı tutunma yüzeyleri için arsenikle yarış eden sülfat iyonlarının varlığına ve konsantrasyonuna bağlı olarak serbest kalması etkili olmuştur.

4. Mineralizasyon sahasının sülfür zonundan alınmış örneklerde sülfür minerallerinin oksidasyonunun etkileri olan asidite, asit nötralizasyon kapasitesi düşük olan sadece 3 örnekte gözlemlenmiştir. Diğer kayaç örneklerinin pH'ı zayıf-asidik-nötr bir pH sergilemiştir. Bu örneklerin tümünde meydana gelen sülfat salınımları ise oldukça yüksek konsantrasyonlardadır. Sızıntı suyunda yüksek sülfat konsantrasyonunun varlığı arsenik mobilizasyonunu artırmıştır.

İncelenen örneklerde gözlenen arseniğin kökeni, mineralizasyon sahasındaki kayaçların bünyesinde bulunan arsenopirit, realgar ve orpiment minerallerinin oksidasyonudur. Oksidasyon sonucu serbest kalan arsenik, ortamın Eh ve pH koşullarına bağlı olarak kayaçların bünyesinde bulunan farklı mineral yüzeylerine (götit, jarosit vb) tutunarak immobil hale geçmiştir. Nitekim maden sahasındaki

kaynak ve kuyu sularında gözlenen nispeten düşük arsenik konsantrasyonları bu durumu destekler niteliktedir. Tez kapsamında yürütülen liç testleri sonucunda da arsenik salınımının boyutu ve etkileyen süreçler ortaya konulmuştur. İşletme sahasında arsenik içeren sülfür minerallerinin oksidasyona maruz kalmaları durumunda oluşacak asidite maden sahasında geniş yayılım gösteren Munzur Kireçtaşları'nın asit nötralizasyon kapasitesi tarafından tamponlanmaktadır. İncelenen örneklerin çoğunda da bu durum gözlemlenmiştir. Serbest kalan arsenik muhtemelen oksidasyon ürünü olan ve suyun pH'ına bağlı olarak çökelen mineral fazlarına (götit, jarosit vb) tutunarak çökelecek ve immobil hale geçecektir. Kireçtaşının sahada yayılımı sülfür oksidasyonu sonucu oluşan asiditeyi engellemesine karşın sülfür minerallerinin oksidasyonunu da ayrıca hızlandırmaktadır. Bu durum doğal olarak arsenik salınımını olumsuz yönde etkileyecektir. Arseniğin su fazına geçişinde mineral yüzeylerine kuvvetli tutunmuş arseniğin desorpsiyon kinetiği, ortamın pH'ı, redoks potansiyeli ve sülfat konsantrasyonu etkili olacaktır. İnceleme sahasında çözünmüş fazda gözlenen arsenik taşınımı kadar oksidasyon ürünü olan mineral partiküllerine tutunarak taşınma (koloyidal taşınım) mekanizması da arsenik kirliliğinin yayılımı açısından önemlidir. Maden sahasının etki alanı içerisinde bulunan Çöpler drenajının, sahanın yakınından geçen önemli bir yüzey su kaynağı ile bağlantılı olması arsenik kirliliğinin özellikle koloyidal fazda taşınarak geniş alanları etkilemesi riskini arttırmaktadır. Bu durum özellikle yağışlı dönemler sonrasında etkili olabilir.

KAYNAKLAR

Ahmed, F., Yeraltı Suyunda Arsenik Kirliliği ve Sağlığa Etkileri,2. ***62. Türkiye Jeoloji Kurultayı,*** s.504, MTA – Ankara,(13−17 Nisan 2009)

Aksoy, N., Celalettin Şimşek, C., Gunduz, O., Groundwater contamination mechanism in a geothermal field: A case study of Balcova, Turkey. ***Journal of Contaminant Hydrology*** 103, 13–28, (2009)

Alexandratos, V.G., Elzinga, E.J., Reeder, R.J. Arsenate uptake by calcite: macroscopic and spectroscopic characterization of adsorption and incorporation mechanisms***. Geochim. Cosmochim. Acta*** 71, 4172-4187,(2007)

Anderson M.A., Ferguson J.F., Gavis J., Arsenate adsorption on amorphous aluminum hydroxides, ***J. Colloid. Interface Sci,*** 54, 391–399, (1976)

Anderson M.A., Malotky D.T., Adsorption of protolyzable anions on hydrous oxides at the isoelectric pH, ***J. Colloid. Interface Sci.***, 72 (3), 413-427, (1979)

Appelo, T., Heederik, J.P., Arsenix in Geoundwater- A world problem. ***Netherlands National Committee of IAH.*** ISBN:978-90-808258-2-6, (2006)

Arai Y., Spark D.L., Davis J.A., Effects Of Dissolved Carbonate On Arsenate Adsorption And Surface Speciation At The Hematite Water İnterface, ***Environmental Science & Technology,*** 38, 817-824, (2004)

Asta, M.P., Cama, J., Martinez, M., Gimenez, J.,. Arsenic removal by goethite and jarosite in acidic conditions and its environmental implications. ***Journal of Hazardous Materials,*** 171(1-3), 965-972, (2009)

Avcı, N., Ezincan-İliç, Sivas- Divriği yöresi demir aramaları. ***MTA Orta Anadolu Raporu,*** (1991).

Baba A, Armannsson H.,. Environmental Impact of the Utilization of Geothermal Areas. ***Energy Sources Part B- Economics Planning and Policy***, 1(3), 267-278,(2006)

Bilici M.B., Pala A., İçme sularında arsenik kirliliği: Ülkemiz açısından bir değerlendirme, ***Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*** ,Cilt 15, sayı 1, sayfa 69-79,(2009)

Bissen M., Frimmel F. H., Arsenic-A Review. Part I: Occurence, toxicity, speciation, mobility***. Acta Hydrochim. Hydrobiol***, 31, 9–18, (2003)

Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Jurjovec, J. Mill tailings hydrogeology and geochemistry. In: Jambor, J.L., Blowes, D.W. ve Ritchie, A.I.M. (Eds.), Environmental Aspects of Mine Wastes, ***Mineralogical Associations of Canada Short Course Series***, Vol. 31: 95-116, (2003)

Brookins, D.G., Eh-pH diagrams for geochemistry. ***Springer-Verlag***. Berlin,(1988)

Brown, G. E., Jr., Spectroscopic studies of chemisorption reaction mechanisms atoxide-water interfaces: *in* Hochella, M. F., and White, A. F., eds., Mineral-WaterInterface Geochemistry: Washington, D. C., ***Mineralogical Society of America***, 309-363, (1990)

Chou, H.S.J., Rosa, C.T.D. Case studies arsenic. ***J. Hyg. Env. Health***. 206, 381-386. (2003)

Çolak, M., Gemici, Ü., Tarcan, G.,. The effects of colemanite deposits on the arsenic Concentrations of soil and groundwater in Igdeköy-Emet, Kütahya, Turkey. ***Water, Air, and Soil Pollution,*** 149: 127–143, (2003)

Çöl, M., Çöl, C., Arsenic concentrations in the surface, well, and drinking waters of the Hisarcık, Turkey Area, ***Human and Ecological Risk Assessment*** 10, 461-465, (2004)

Darland J.E., Inskeep W.P., Effect of pore water velocity on the transport of arsenate, ***Environmental Science & Technology,*** 31, 704–709, (1997)

Darland J.E., Inskeep W.P., Effects of pH and phosphate competition on the transport of arsenate. ***Journal of Environmental Quality,*** 26, 1133–1139, (1997)

Doğan, M., Doğan, A.U., Arsenic mineralization, source, distribution, and abundance in the Kutahya Region of the Western Anatolia, ***Turkey. Env. Geochem. Health***. 29, 119-129, (2007)

Ekobil, Environmental Baseline Report of Erzincan-İliç-Çöpler Gold Mine, ***Çukurdere Madencilik San. Ve Tic. Ltd. Şti***, .(2005) (Yayınlanmamış).

Erzincan Valiliği., Erzincan İl Çevre Durum Raporu, ***T.C. Çevre ve OrmanBakanlığı, Erzincan Valiliği, İl Çevre ve Orman Mudürlüğü,*** ,221 pp.,(2003)

Françoıse C.R., Alain M.B., Aqueous geochemistry of chromium: A review, ***Water Resources,*** 25, 807–816, (1991)

Fendorf S., Eick M. J., Grossl P., Sparks D. L., Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 1. Surface structure, ***Environmental Science & Technology,*** 31, 315-320, (1997)

Fuller C.C., Davis J.A., Waychunas G.A., Surface chemistry of ferrihydrite: Part 2. Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation, ***Geochimica. Cosmochimica Acta,*** 57, 2271–2282, (1993)

Gemici, Ü., Tarcan, G., Helvacı, C., Somay, A.M., High arsenic and boron concentrations in groundwaters related to mining activity in the Bigadiç Borate Deposits (Western Turkey). ***App. Geochemistry***. 23, 2462-2476, (2008)

Goldberg, S., Glaubig, R.A. ,Anion sorption on a calcareous, montmorillonitic soil-arsenic. ***Soil Sci. Soc. Am***. J. 52, 1297-1300, (1988)

Gunduz, O., Simsek, C., Hasozbek, A., Arsenic Pollution in the Groundwater of Simav Plain, Turkey: Its Impact on Water Quality and Human Health.***Water Air Soil Pollution***, 205:43–62, (2010)

Hua Z., Selim H.M., Modeling the Transport and Retention of Arsenic(V) in Soils, ***Soil Science Society of America Journal,*** 70, 1677–1687, (2006)

İmer, A., Richards,J.P., Creaser R.A., Geology,geochemistry and geochronology of the Çöpler porphyry-epithermal gold deposit,Central Eastern Turkey,Crossroads: ***Evolving Orogens of Eurasia-Africa-Arabia,ODTÜ, Ankara, http// gsa.confex.com/gsa/2010Tu/final program/abstract-175379.htm***, (2010).

Jacobs L.W., Syers J.K., Keeney D.R., Arsenic sorption by soils, ***Soil Science Society of America Journal*****,** 34, 750-754, (1970)

Jain A., Loeppert R.H., Effect of competing anions on the adsorption of arsenate and arsenite by ferrihydrite, ***Journal of Environmental subsurface Quality,*** 29, 1422–1430, (2000)

Kavaf, N., Nalbantcılar, M.T., Assessment of Contamination Characteristics in Waters of the Kütahya Plain, Turkey***. Clean,*** 35 (6), 585 – 593,(2007)

Lazaro I., Gonzalez I., Cruz R., Monroy M.G., Electrochemical study of orpiment (As2S3) and realgar (As2S2) in acidic medium. ***Journal of The Electrochemıcal Society. 144*** **(**12), 4128-4132, (1997)

Lengke, M.F., Tempel, R.N., Geochemical modeling of arsenic sulfide oxidation kinetics in a mining environment. ***Geochimica et Cosmochimica Acta***, 69(2), 341–356, (2005)

Lengke M. F., Tempel R. N., Reaction rates of natural orpiment oxidation at 25–40°C and pH 6.8–8.2 and comparison with amorphous As_2S3 oxidation. ***Geochim. Cosmochim. Acta ,*** 66 3281–3291 (2002)

Lengke, M.F., Sanpawanitchakit, C., Tempel, R.N., The oxıdatıon and Dissolution of arsenic bearing Sulfides. ***The Canadian Mineralogist***; 47(3), 593-613,(2009)

Mandal, B.K., Suzuki, K.T. ,Arsenic round the world: A Review. ***Talanta***,58 (1), 201-235, (2002)

Manning B.A., Goldberg S., Modeling arsenate competitive adsorption on kaolinite, montmorillonite and illite, ***Clays & Clay Minerology,*** 44, 609-623, (1996).

Masscheleyn P.H., Delaune R.D., Patrick W.H., Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil, ***Environmental Science & Technology*** 25, 1414-1419, (1991)

Meng X., Bang S., Korfiatis G.P., Effects of silicate, sulfate, and carbonate on arsenic removal by ferric chloride, ***Water Research,*** 34, 1255-1261, (2000)

Moore, K., Treatment of arsenic contaminated groundwater using oxidation and membrane filtration. ***Master of Applied Science in Civil Engineering***, University of Waterloo. Mukherje, S.C., Rahman, M.M., Chowdhury, U.K, (2005)

Nordstrom, D.K., Munoz, J.L.,. Geochemical Thermodynamics. ***Blackwell Scientific Publications***, Boston, (1994)

O'reilly S.E., Strawn D.G., Sparks D.L., Residence time effects on arsenate adsorption/desorption mechanisms on goethite, ***Soil Science Society of America Journal,*** 65, 67-77, (2001)

Oruç, N. ,Emet-Kütahya içme sularında arsenik düzeyi, önemi ve bor yatakları ile ilişkisi ***II. Uluslararası Bor Sempozyumu,*** Eskişehir, (2004)

Polemio M., Bufo S.A., Senesi N**.,** ***Plant and Soil***., 69, 57, (1982)

Polizzotto, M.L., Harvey, C.F., Sutton, S.R., Processes conducive to the release and transport of arsenic into aquifers of Bangladesh. ***Proceedings of the National Academy of Sciences of The United States of America.*** 102(52)**,** 18819-18823, (2005)

Poyraz İ., Çöpler Gold Project Geology Report, ***Çukurdere Madencilik San. Ve Tic. Ltd. Şti,*** Ankara (2005) (Yayınlanmamış).

Radu T., Subacz J.L., Phillippi J.M., Barnett M.O., Effects of Dissolved Carbonate on Arsenic Adsorption and Mobility**.** ***Environmental Science & Technology,*** 39, 7875-7882, (2005)

Resmi Gazete., İnsani tüketim amaçlı sular hakkında yönetmelik. ***T.C. Sağlık Bakanlığı,*** Sayı 25730, (2005)

Sadiq M., Arsenic chemistry in soils: An overview of thermodynamic predictions and field observations, ***Water Air Soil Pollution,*** 93, 117–136, (1997)

Sezer-Özçelik, A., Prediction Techniques of Acid Mine Drainage: A case Study of a new Poly-metallic mine development in Erzincan, İliç, Turkey. ***Doktora Tezi,Orta***

Doğu Teknik Üniversitesi,Jeoloji Müh.Bölümü, 266 sayfa, 23-24, 33-35, 47, 52-58, 110-113, Ankara (2007)

Simpson, S.J., Source, attenuation and potential mobility of arsenic at New Britannia Mine Snow Lake, MB. ***Yüksek Lisans Tez. University of Manitoba***, 247 sayfa, 9-10 (2005)

Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G. ,A Review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters, ***App. Geochem***. 17, 517-568, (2002)

Smith A.H., Lingas E.O., Rahman M., Contamination of drinking water by arsenic in Bangladesh: a public health emergency, ***Bull.*** *WHO* 78, 1093-1103, (2000)

Smith E., Naidu R., Aiston A. M., Arsenic in the soil environment: A review*,* ***Adv. Agron***., 64, 149-195, (1998).

Smith E., Naidu R., Aiston A.M., Chemistry of inorganic arsenic in soils: II. Effect of phosphorus, sodium, and calcium on arsenic sorption, ***Journal of Environmental Quality****,* 31, 557-563, (2002)

Unpublished Report , The Çöpler Gold Project, Anatolia, Turkey. Conceptual Study. ***Prepared by RIO TINTO Mining and Exploration Ltd for Anatolian Minerals Development Ltd.*** Conceptual Study Section 4.1. safya 51, (2005).

U.S. EPA. Arsenic treatment technologies for soil, waste, and water*,* ***U.S. EPA/National Service Center for Environmental Publications***, Cincinnati, (2002)

Üzeltürk, B., Nevşehir İli Belediyeleri, İçme Suyunda Arsenik Sorunu. ***1.Tıbbi Jeoloji Çalıştayı***. Sayfa 61-70***.*** Ürgüp, NEVŞEHİR (30 Ekim–1 Kasım 2009)

Violante A., Pigna M., Competitive sorption of arsenate and phosphate on different clay, ***World Health Org. (WHO)., Arsenic in drinking water, WHO: Geneva***,(2004)

Wang, S., Mulligan., C.N., Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, Behaviour and Distribution. ***Sci. Tot. Env.*** 366, 701- 721,(2006)

Yolcubal, İ., Akyol, N.H., Karstik Ortamlarda Arsenik ve Krom Ağır Metallerinin Taşınımı ve Tutunumu. ***TÜBİTAK 103Y143 numaralı proje final raporu***. Sayfa 80, (2007).

Zhang H., Selim H.M., Kinetics of arsenate adsorption desorption in soils, ***Environmental Science & Technology***, 39, 61,(2005)

http.www.siliconeer.com/past issues 2000/may 2000, **(ziyaret tarihi: 24 eylül 2010)**

http.www.igrac.net/publications/144 **(ziyaret tarihi: 27 aralık 2010)**

http.geoenv.hp.infoseek.co.jp/Presen/Intro/intro01-jprg.html **(ziyaret tarihi: 23 eylül 2010)**

ÖZGEÇMİŞ

8 Nisan 1978'de Adana'da doğdu. İlköğretimini Kütahya 19 Mayıs İlkokulu'nda, ortaokulu Niğde Atatürk Ortaokulu'nda ve lise eğitimini Niğde Lisesi'nde tamamladı. 1994 yılında Çukurova Üniversitesi Mühendislik- Mimarlık Fakültesi Maden Mühendisliği bölümünü kazandıktan sonra 1999 yılında mezun oldu. 2008 yılından beri Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans eğitimine devam etmektedir. Evli ve bir çocuk annesidir.