ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Başak Deniz ERGÜN

HORZUM YAYLASINDAKİ PB-ZN MADENİNİN ATIKLARI VE DRENAJ SULARINDAKİ ARSENİK VE AĞIR METALLERİN İNCELENMESİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

ADANA, 2017

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HORZUM YAYLASINDAKI PB-ZN MADENININ ATIKLARI VE DRENAJ SULARINDAKI ARSENIK VE AĞIR METALLERIN İNCELENMESİ

Başak Deniz Ergün

YÜKSEK LİSANS

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez …./…./2017 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği/Oyçokluğu İle Kabul Edilmiştir.

.....	.....	……
Prof. Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK	Prof. Dr. Zeynep ZAİMOĞLU	Prof. Dr. Ali ÜNYAYAR
DANIŞMAN	ÜYE	ÜYE

Bu tez Enstitümüz Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

Prof. Dr. Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Ç.Ü. Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir.
Proje No:

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HORZUM YAYLASINDAKI PB-ZN MADENININ ATIKLARI VE DRENAJ SULARINDAKI ARSENIK VE AĞIR METALLERIN İNCELENMESİ

Başak Deniz ERGÜN

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK
Yıl: 2017, Sayfa: 81
Jüri : Prof. Dr. Zeynep ZAİMOĞLU
Prof. Dr. Ali ÜNYAYAR

Maden atıkları ve drenaj suları ağır metal ve arsenik içerikleri dolayısıyla çevre ve halk sağlığı açısından tehlike arz etmektedir. Maden drenaj sularının nehirlere ulaşması ile yüzey sularında taşınabileceği gibi, sızma ve süzülme ile yer altı sularına da karışabilir. Adana'nın Kozan ilçesine bağlı Horzum Yaylası'nda mevcut bulunan işletimi durmuş bir Pb-Zn madeni civarında yapılan analizlerde yüksek miktarlarda ağır metale rastlanmıştır. Maden atıklarına kireç eklenmesi ağır metallerin ve özellikle de arseniğin alıcı ortamlara karışmasını engelleyici bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Analiz sonucu tespit edilen konsantrasyonlar, jeokimyasal olarak mevcut koşullarda bir değişikliğin oluşmaya başladığı dolayısıyla sudaki ağır metal ve arsenik konsantrasyonlarının artabileceğine yönelik işaretler vermektedir.

Anahtar Kelimeler: Ağır metal ekstraksiyonu, toprak kirliliği

ABSTRACT

M.Sc THESIS

INVESTIGATION OF ARSENIC AND HEAVY METALS IN MINE WASTES AND DRAINAGE WATERS AT A PB-ZN MINE AT HORZUM PLATEAU

Başak Deniz ERGÜN

CUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

Supervisor: Prof. Dr. Mesut BAŞIBÜYÜK
Year: 2017, Pages: 81
Jury : Prof. Dr. Zeynep ZAİMOĞLU
Prof. Dr. Ali ÜNYAYAR

Mining is one of the most developed sectors in Turkish industry. Mining wastes and drainage waters are a big concern in terms of environment and public health due to their heavy metals and arsenic content. Mine drainage waters can be transported to surface waters by rivers as well as to groundwater by infiltration and percolation. Mine waste samples and drainage water samples are collected at a currently non-operating Pb-Zn mine at Horzum Plateau in Kozan, Adana. Analysis resuted high concentrations of heavy metal in the vicinity of mining area. Lime addition have been used as a preventetive method for metals and arsenic dissolution from the mine wastes at the mine. However, the concentrations determined suggests some sort of geochemical change in the present conditions of the mine wastes and drainage waters which could result in higher metals in receiving waters.

Key Words: Heavt metal extraction, soil contamination

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Madencilik ekonomiye büyük katkı sağlayan endüstri dallarından biridir. Araştırma alanı, Adana'nın Kozan İlçesi'ne bağlı Horzum Yaylasında bulunan, araştırma esnasında işletimi durdurulmuş ancak zaman zaman devreye alınan çinko-kurşun madeni 35°50'52.66" doğu boylamı ile 37°38'16.53" kuzey enlemi arasında yer almaktadır. Bu çalışmanın amacı madenden çıkan atıklardaki ve drenaj sularındaki ağır metal konsantrasyonlarını belirlemek ve bunların alıcı ortamlara olan potansiyel kirlilik düzeylerini araştırmaktadır. Araştırma alanı olan madenin etrafında dere kolları bulunmaktadır ve bu dere kolları sulama ve hayvancılık için kullanılan Kozan Baraj Gölü'ne ulaşmaktadır.

Daha önce terkedilmiş maden civarında yapılan araştırmalarda farklı konsantrasyonlarda ağır metaller tespit edilmiştir. Konsantrasyonlar, madenin büyüklüğüne, cevher potansiyeline vb. göre farklılık göstermektedir. Genel olarak ağır metal tayinlerinde yüksek miktarlarda Fe, Pb, Zn, Cd gibi ağır metallere rastlanmıştır.

Kozan Horzum'daki %1,5 Pb ve %28,15 Zn tenörlü kurşun çinko cevherleşmesinde 20 bin ton rezerv belirlenmiş olup yatak zaman zaman işletilmiştir (Ekotek, 2014). Araştırma alanımız olan madende rastgele noktalardan numuneler toplanmış ve analiz edilmişlerdir. Toprak ve sediment numuneleri laboratuara getirildiklerinde oda sıcaklığında kurutulmaya bırakılmış ve 2 mm (10 mesh) boyutlu elekten geçirilerek ektraksiyona hazır hale getirilmişlerdir. Sıvı numuneler ise uygun pH seviyelerinde +4˚C'de muhafaza edilmişlerdir. Kohezyon numuneleri santrifüj sonrası elde edilmişlerdir. Toprak ve sediment numuneleri EPA 3051A'ya göre parçalama işlemi gerçekleştirilmiş ve tüm numunelerin ICP-OES'de ağır metal tayinleri yapılmıştır.

Analiz sonucunda toprak ve sediment numunelerinde yüksek seviyelerde Fe, Zn, Pb, Al, Mn ve As sırasıyla 131,6; 11,52; 8,55; 6,72; 0,84; 0,63 gr/kg

ortalamalarıyla bulunmuştur. Bu metallere ait en yüksek konsantrasyon değerleri sırasıyla: 309,33; 45.04, 79,67; 24,38; 1,85; 3,32 gr/kg olarak tespit edilmiştir.

Su ve kohezyon suyu numunelerinde ise Fe, Al, Zn ve Pb sırasıyla 20,45; 4,34; 3,42; 2,13 mg/l ortalamalarıyla tespit edilmiştir. Bu metallere ait en yüksek konsantrasyon değerleri sırasıyla 71,87; 7,05; 7,2; 3,43 mg/l olarak tespit edilmiştir.

Yapılan analizlerde, özellikler kohezyon suyu numunelerinde yüksek miktarlarda çözünmüş demir, mangan ve arsenik tayin edilmiştir. Tespit edilen miktarlar, alıcı ortam için herhangi bir tehlike arz etmemektedir. Maden atık kümelerine kireç eklenerek nötralize edilmesi ve ağır metallerin hidroksit formunda çöktürülmesi ile alıcı ortamlara ulaşması engellenmektedir.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım esnasında tüm bölüm olanaklarından yararlanmamı sağlayan Ç.Ü. Mühendislik Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölüm Başkanlığı'na ve lisans dönemi boyunca hep yüksek lisans öğrencisi olmak istediğim çok sayın hocam Prof. Dr. Mesut Başıbüyük'e içten teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Çalışmamın her aşamasında yanımda olan, yardımlarını esirgemeyen, beni teşvik eden, cesaretlendiren ve bana abla, danışman, öğretmen olan sayın Dr. Azra Bilgin'e saygılarımı sunarım.

Beni projesine dâhil eden, tez çalışmam içinde yer alan analizler için yardımcı olan ve laboratuvar konusunda çok şey öğreten Hamburg- Harburg Teknik Üniversitesi'nden Dr. Torsten Bettendorf'a teşekkür ederim.

Hayat boyu yanımda olan daimi destekçim ve idolüm annem Mine Çelik'e sonsuz teşekkürlerimi ve minnetlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER **SAYFA**

ÖZ I
ABSTRACT II
GENİŞLETİLMİŞ ÖZET III
TEŞEKKÜR V
İÇİNDEKİLER… VI
ÇİZELGELER DİZİNİ VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ X
SİMGELER VE KISALTMALAR XII
1. GİRİŞ 1
1.1. Madencilik 2
1.2. Çevresel Etkiler 3
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 5
2.1. Su Kirliliği 6
2.2. Ağır Metaller 7
2.2.1. Ağır Metal Kaynakları 7
2.2.2. Ağır Metaller ve Çevre 9
2.2.3. Toprak ve Bitkilerde Ağır Metal 17
2.3. Arsenik 18
2.3.1. Doğal Sularda Arsenik 18
2.3.2. Madencilik ve Arsenik 19
2.3.3. Arsenik Kimyası 20
3. MATERYAL VE METOD 29
3.1. Materyal ..... ……..38
3.2. Metod 39
3.2.1. Numunelerin Alınması ve Deneye Hazır Edilmesi 39
3.2.2. Mikrodalga ile Parçalama 39
3.2.3. Ardışık Ekstraksiyon 40

4. BULGULAR VE TARTIŞMA 43
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 67
KAYNAKLAR 69
ÖZGEÇMİŞ 81

ÇİZELGELER DİZİNİ **SAYFA**

Çizelge 2.1. Ağır metallerin antropojenik kaynakları 9
Çizelge 2.2. İnsanlar tarafından alınan metaller 12
Çizelge 2.3. Önemli ağır metallerin ekolojik sınıflandırılması 13
Çizelge 2.4. Metallerin canlılara geçme yolları ve toksik olup olmadıkları.... 16
Çizelge 2.5. Azalan Eh(V) ile redoks reaksiyon basamakları 23
Çizelge 2.6. Toprak numunelerinin ağır metal konsantrasyonları..... 26
Çizelge 3.1. Numune adlandırmaları 31
Çizelge 3.2. Mikrodalga çalışma parametreleri..... 40
Çizelge 3.3. Sedimentteki As için ardışık ekstraksiyon prosedürü 41
Çizelge 4.1. Bölgenin ortalama ağır metal konsantrasyon değerleri 44
Çizelge 4.2. U.S. EPA Sediment Kalite Kılavuzu..... 46
Çizelge 4.3. Topraktaki ağır metal sınır değerleri 47
Çizelge 4.4. Toprak ve sediment numunelerinin ağır metal konsantrasyonları 47
Çizelge 4.5. Su ve kohezyon suyu numunelerinin ağır metal konsanstrasyonları..... 59
Çizelge 4.6. 1993 WHO, 1998 AB, 2005 TSE 266 Standartlarının karşılaştırılması 60

ŞEKİLLER DİZİNİ **SAYFA**

Şekil 2.1. Ağır Metallerin Biyosfere Karışması 14
Şekil 2.2. As-O_2-H_2O Sisteminde Arsenik İçin Eh-pH Diagramı..... 21
Şekil 2.3. As(III) Gideriminde Ph Etkisi..... 22
Şekil 3.1. Horzum Yaylası Civarında Terkedilmiş Pb-Zn Madeninden Numune Alınan Noktalarının Gösterildiği Şematik Diyagram.. 30
Şekil 3.2. Maden Alanının Harita Görüntüsü 1 30
Şekil 3.3. Maden Alanının Harita Görüntüsü 2 30
Şekil 3.4. Maden Alanından Bir Görüntü 32
Şekil 3.5. Atık Yığını 33
Şekil 3.6. Atık Yığınına Tepeden Bakış..... 33
Şekil 3.7. N1 Numune Noktası..... 34
Şekil 3.8. N8 Numune Noktası..... 35
Şekil 3.9. N9 Numune Noktası..... 36
Şekil 3.10. N10 Numune Noktası..... 36
Şekil 3.11. N11 Numune Noktası..... 37
Şekil 3.12. N12 Numune Noktası..... 38
Şekil 3.13. Berghof Marka MWS-2 model Mikrodalga..... 39
Şekil 4.1. Bölge Sedimentlerinin Ortalama Ağır Metal Konsantrasyonu ... 45
Şekil 4.2. Bölge Sularının Ortalama Ağır Metal Konsantrasyonu..... 45
Şekil 4.3. Toprak ve sediment numunelerinin As konsantrasyonları..... 48
Şekil 4.4. Toprak ve sediment numunelerinin Al konsantrasyonları 48
Şekil 4.5. Toprak ve sediment numunelerinin Cd konsantrasyonları 49
Şekil 4.6. Toprak ve sediment numunelerinin Cr konsantrasyonları 49
Şekil 4.7. Toprak ve sediment numunelerinin Cu konsantrasyonları 50
Şekil 4.8. Toprak ve sediment numunelerinin Fe konsantrasyonları 50
Şekil 4.9. Toprak ve sediment numunelerinin Mn konsantrasyonları..... 51

Şekil 4.10. Toprak ve sediment numunelerinin Ni konsantrasyonları 51
Şekil 4.11. Toprak ve sediment numunelerinin Pb konsantrasyonları..... 52
Şekil 4.12. Toprak ve sediment numunelerinin Zn konsantrasyonları..... 52
Şekil 4.13. Su ve kohezyon suyu numunelerinin As konsantrasyonları 53
Şekil 4.14. Su ve kohezyon suyu numunelerinin Cd konsantrasyonları 53
Şekil 4.15. Su ve kohezyon suyu numunelerinin Cr konsantrasyonları..... 54
Şekil 4.16. Su ve kohezyon suyu numunelerinin Cu konsantrasyonları 54
Şekil 4.17. Su ve kohezyon suyu numunelerinin Fe konsantrasyonları..... 55
Şekil 4.18. Su ve kohezyon suyu numunelerinin Mn konsantrasyonları 55
Şekil 4.19. Su ve kohezyon suyu numunelerinin Nikonsantrasyonları..... 56
Şekil 4.20. Su ve kohezyon suyu numunelerinin Pb konsantrasyonları..... 56
Şekil 4.21. Su ve kohezyon suyu numunelerinin Zn konsantrasyonları 57
Şekil 4.22. Toprak ve sediment numunelerinin ortalama metal içerikleri 57
Şekil 4.23. Su ve kohezyon suyu numunelerinin ortalama metal içerikleri .. 58
Şekil 4.24. Maden Drenaj Suyu ve Maden Drenaj Sedimentlerinden Toplanan Kohezyon Suyu Numunelerindeki Bazı Ağır Metal Konsantrasyonları 1..... 61
Şekil 4.25. Maden Drenaj Suyu ve Maden Drenaj Sedimentlerinden Toplanan Kohezyon Suyu Numunelerindeki Bazı Ağır Metal Konsantrasyonları 2..... 62
Şekil 4.26. Maden Atık Kümesi Drenaj Suyu Maden Drenaj Sedimentlerinden Toplanan Kohezyon Suyu Numunelerindeki Bazı Ağır Metal Konsantrasyonları 1..... 63
Şekil 4.27. Maden Atık Kümesi Drenaj Suyu Maden Drenaj Sedimentlerinden Toplanan Kohezyon Suyu Numunelerindeki Bazı Ağır Metal Konsantrasyonları 2..... 64

SİMGELER VE KISALTMALAR

Ag	: Gümüş
Al	: Alüminyum
AMD	: Asit Maden Drenajı
As	: Arsenik
B	: Bor
Be	: Berilyum
°C	: Santigrat derece
Cd	: Kadmiyum
$CH_3AsO(OH)_2$	: Metil Arsenik Asit
$(CH_3)_2As(OH)$	: Dimetil Arsenik Asit
Cr	: Krom
Co	: Kobalt
Cu	: Bakır
dak.	: Dakika
EPA	: Çevre Koruma Ajansı (Environmental Protection Agency)
Eh	: İndirgenme -Yükseltgenme Potansiyeli
Fe	: Demir
H_2AsO_3	: Arsenit
H_2AsO_4	: Arsenat
HCl	: Hidroklorik Asit
HDPL	: Yüksek yoğunluklu polietilen (High Density Polyetylene)
Hg	: Civa
HNO_3	: Nitrik Asit
IARC	: Uluslararası Kanser Araştırma Kurumu (International Agency for Research on Cancer)

IUPAC	: Uluslararsı Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (International Union of Pure and Applied Chemistry)
Kg	: Kilogram
L	: Litre
mm	: Milimetre
Mg	: Miligram
µg	: Mikrogram
Mn	: Mangan
Mo	: Molibden
Ni	: Nikel
N1	: Maden drenaj suyu
N2	: Maden drenajı sediment numunesi / kohezyon suyu
N3	: Maden drenaj atık kümesinden alınan Carex bitkisinin toprağı
N4	: Maden drenaj atık kümesinin tepesinden alınan kırmızı toprak
N5	: Toprak yığını
N6	: Maden drenaj atık kümesinden alınan birinci bitki toprağı
N7	: Maden drenaj atık kümesinden alınan ikinci bitki toprağı
N8	: Kaya numunesi
N9	: Maden drenaj atık kümesinin tepesindeki sert toprak yığınından alınan toprak örneği
N10	: Maden drenaj atık kümesinin drenaj kanalı ağzından alınan toprak
N11	: Maden atık drenajının aktığı kanal sedimenti / kohezyon suyu
N12	: Maden Atık Kümesi Drenaj Suyu
$NO3^-$	: Nitrat
Pb	: Kurşun

pH	: Hidrojen Potansiyeli
ppm	: Milyonda bir (parts per million)
Pt	: Platin
Se	: Selenyum
Sb	: Antimon
Sn	: Kalay
T	: Titanyum
Tl	: Talyum
U	: Uranyum
V	: Vanadyum
W	: Tungsten
Zn	: Çinko
Zr	: Zirkonyum
%	: Yüzde

1. GİRİŞ

Toprak, kayaçların, organik atıkların; çok uzun süreler zarfında fiziksel, kimyasal ve biyolojik ayrışmasıyla ortaya çıkan, insan, hayvan ve bitkilerin dünya üzerindeki yaşam alanlarından biri olan yapıdır. Günümüzde, nüfus ve kentselleşmedeki artış, toprağa olan ihtiyacın dikkat çekilmesini dolayısıyla toprak kirliliğin öneminin kavranmasını sağlamıştır.

Toprak Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği, toprak kirliliğini; toprağın, insan etkinlikleri sonucu oluşan çeşitli bileşikler tarafından bulaştırılmasını takiben, toprakta yaşayan canlılar ile yetişen ve yetiştirilen bitkilere veya bu bitkilerle beslenen canlılara toksik etkide bulunacak ve zarar verecek düzeyde anormal fonksiyonda bulunması, toprağa eklenen kimyasal materyalin toprağın özümleme kapasitesinin üzerine çıkması ve toprağın verim kapasitesinin düşmesi olarak tanımlar (TKKY, 2005). İnsanların, toprak üzerine doğrudan ya da dolaylı olarak pek çok etkisi bulunmaktadır. Özellikle madencilik ve endüstri faaliyetleri, tarımda kontrolsüz aşırı gübre ve pestisit kullanımı, erozyon, volkanik olaylar gibi doğal afetler sonucu toprak kirliliği görülebilmektedir. Toprak kirliliğine sebep olan kirleticiler ana olarak organik, inorganik ve radyoaktif kirleticiler olarak ayrılabilir.

Doğal veya antropojenik faaliyetlerden çevreye yayılan bu kirleticilerin en başında ağır metaller gelmektedir. Çevrenin toksik metallerce kirlenmesi toprak kirliliğini etkileyen dünya çapında bir problemdir.

Topraklardaki kirleticiler, üzerinde yetişen bitkilerin bünyelerine, civardaki yüzey sularına dolayısıyla o ortamda yaşayan hayvanlara ve oradan da bu bitki ve hayvanlarla beslenen hayvanların besin olarak tüketilmesiyle insana geçmektedir.

1.1.Madencilik

Türkiye madenler bakımından zengin bir ülkedir, yataklarında pek çok mühim cevheri bulundurmaktadır. Ülkemizde madencilik, sanayinin gelişmiş kollarından birisidir. Madencilikle uğraşan kuruluşların ülke ekonomisine ve bölge insanlarına başlıca iki önemli etkisi bulunmaktadır. Olumlu etkileri arasında, bölgede istihdam yaratması, işsizliği azaltması ve sanayi dallarını geliştirmesi gibi etkiler sayılabilirken; olumsuz etkileri arasında, yer altı ve yer üstü maden işletmelerinin arazi yapısını bozduğu, ekolojik dengeye zarar verdiği (kontrolsüz maden atıkları dolayısıyla tarım alanlarına, akarsulara ve canlılara geri dönüşü olmayan zararlar vermektedir) ve turistik bölgelerde doğal ve tarihi yapıyı bozduğu söylenebilmektedir.

Dünyada kullanılmakta olan maden çıkarma metotlarına bakılmaksızın, her türlü maden işletmesi yoğun olarak arazi bozulmalarına ve doğal çevrenin tahribine sebep olmaktadır. Madencilik faaliyetleri sonucu, başlıca iki çeşit bozunma görülmektedir: Doğrudan bozunma ve dolaylı bozunma. Doğrudan bozunmada, maden ocakları sahalarındaki örtü ve atık yığınları ile maden inşa alanındaki toprak ve bitki örtüsünün yok edilmesi görülmektedir. Dolaylı bozunmada ise, eski hafriyat yerleri, örtü ve atık yığınları, maden binaları ile mineral zenginleştirme tesislerinin bulunduğu yerlerde toprak yapısı, su ilişkileri, kimyasal özellikler, toprak ve bitki örtüsü, yerel iklim ve insan ve hayvan sağlığının değişime uğraması söz konusudur (http://www2.cedgm.gov.tr). Türkiye madenler bakımından zengin bir ülkedir, yataklarında pek çok mühim cevheri bulundurmaktadır ve madencilik, sanayinin gelişmiş kollarından birisidir. Madencilik faaliyetleri sonucu oluşan kirlilik akıntılarla ve nehirler yoluyla yüzeyden taşınabileceği gibi, sızma ve süzülme yollarıyla yeraltı sularına karışarak da taşınabilir.

Yaklaşık 240 tanesi aktif, çok büyük bir kısmı onyıllardır kapalı şekilde olan çinko-kurşun madenleri dünya genelinde yaygın madenler arasındadır (Gutierrez, 2016).

Dünya kurşun rezervi 140 milyon ton civarındadır. Türkiye'de ise toplamda 3.250.000 ton kurşun rezervi bulunmaktadır. Türkiye'de ise çinko metali rezervi 5471338 ton olup araştırma alanımız olan Horzum Bölgesi'ndeki madenin çinko-kurşun rezervi görünür 50 bin ton, muhtemel 100 bin ton ve toplam 250 bin tondur. Ortalama metal içeriği ise %15-40 Pb, %30 Zn, %959 ppm Cd, %141 ppm Ag'dir (MTA, 2001).

Kozan Horzum'daki %1,5 Pb ve %28,15 Zn tenörlü kurşun çinko cevherleşmesinde 20 bin ton rezerv belirlenmiş olup yatak zaman zaman işletilmiştir (Ekotek, 2014).

1.2.Çevresel Etkiler

Madenler, arkalarında bozunmuş arazi, kirlenmiş su ve zarar görmüş komüniteler bırakan yapılardır. Madencilikte altın, gümüş ve bakır gibi metallerin çıkarımı, çevreyi inanılmaz bir şekilde etkilemektedir; yüzey ve yer altı suları, sucul yaşam, vejetasyon, toprak, hava, vahşi yaşam ve insan sağlığı üzerine etkileri bulunmaktadır.

Maden faaliyetleri çevreye, cevher çıkarma işlemleri sırasında öğütücüler ve kırıcılar ile kaynaktan kimi zaman yüzlerce kilometre öteye kadar taşınabilen, ağır metal dökütüleri ve toksik bileşenler salmaktadırlar. Madenlerin çevreye uzun vadede pek çok etkisi bulunmaktadır.

Maden atıkları ve drenaj suları, alıcı ortamlarda ağır metal ve arsenik yüklemesi sonucu son derece önemli bir kirlilik kaynağı oluşturmaktadır. Adana ve çevresinde yer alan aktif veya aktif olmayan maden işletmelerinin bilgimiz doğrultusunda maden atıkları ve drenaj sularındaki ağır metal yükleri ve bunların alıcı ortamlara olan potansiyel etkileri ile ilgili herhangi bir çalışma yapılmamıştır. Söz konusu maden sülfür cevherli maden olduğundan asidik sızıntılar söz konusu olabilmektedir. Ağır metaller düşük pH'ta daha çok çözünmektedirler. Dolayısıyla bu çalışmanın amacı, Adana'nın Kozan bölgesinde yer alan Horzum Yaylası civarında, işletimi durmuş bir çinko-kurşun madeninden çıkan atıklardaki ve drenaj

sularındaki ağır metal ve arsenik konsantrasyonlarını belirlemek ve bunların alıcı ortamlara olan potansiyel kirlilik düzeyini araştırmaktır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Madencilik faaliyetleri sonucu oluşan kirlilik, akıntılarla ve nehirler yoluyla yüzeyden taşınabileceği gibi, sızma ve süzülme yollarıyla yeraltı sularına karışarak da taşınabilir ve çevreye yayılmaya sebep olabilir. Tesis atığı içinde bulunan metaller ve diğer elementlerin büyük çoğunluğu canlılar için zehirleyici özellikte maddelerdir. Bunlar arasında özellikle Bor (B), Kadmiyum (Cd), Krom (Cr), Berilyum (Be), Antimon (Sb), Gümüş (Ag), Arsenik (As), Kurşun (Pb), Cıva (Hg), Mangan (Mn), Nikel (Ni), Selenyum (Se), Titanyum (T), Uranyum (U), Vanadyum (V), Çinko (Zn) ve Alüminyum (AI) en önemlileridir. Bu maddeler, yüksek konsantrasyonlarda öldürücü etki yapabilir (Çetiner ve ark, 2006).

Her yıl yer altı madencilik endüstrisi milyarlarca ton toksik kimyasalı çevreye salmaktadır. EPA'nın Toksik Salınım Envanteri, 2001 yılında yer altı madencilikten 1,3 milyar kilogram toksik atığın çevreye salındığını belirtmiştir (EPA, 2001a).

Madencilik, döküm ve ilgili aktiviteler, yerel toprak profilinin ve yapısının tahribatının yanı sıra metallerin toksik seviyelerde varlığı sebebiyle, toprak, bitki ve yüzey suları içinde önemli kirlilik kaynaklarıdır (Down ve Stocks, 1977). Dünyada sadece İngiltere ve Galler Bölgesi'nde bile toplam 4000 km^2 alan madencilik faaliyetleri sonucu ortaya çıkan ağır metaller tarafından kirlenmiştir (Thornton, 1980).

2.1. Su Kirliliği

Su, yaşam için vazgeçilmez bir unsurdur. Sürdürülebilir bir kalkınmanın ön koşulu, kirletilmemiş nehirler, okyanuslar, akarsu ve göller olmalıdır. Madencilik, temiz suyu, cevher prosesinde kullanılan su ve madenden desarj edilen atıksular ile kirletmektedir. (www.safewater.org). Madencilik faaliyetlerinden kaynaklanan su kirliliğinin çevreye farklı şekillerde etkileri bulunmaktadır. Asit maden drenajı (AMD), dünyanın her yerinde madencilik alanlarında önemli bir çevresel problemdir. Sülfürlü minerallerin madencilik alanlarında depolanması ve atılması sürecinde su ve oksijene maruz bırakılması sonrasında, bu tür minerallerin doğal oksidasyonunun bir sonucu olarak AMD meydana gelmektedir (Çiftçi ve Akçıl, 2006). Suda düşük pH ve yüksek konsantrasyonlarda metal varlığı bitki ve vahşi yaşam için toksik olabilir. Ayrıca balık dokularında birikim yaparak, besin zinciri yoluyla insan ve hayvanlara geçebilmektedir. İncelemesi yapılan Horzum'daki maden, sülfürlü bir madendir. Madencilik faaliyetleri sonucu açığa çıkan ağır metaller taşınabilir özellikleri ile etrafa yayılmakta ve uzun yıllar boyunca doğada kalabilmektedir. Böylece madenler, ağır metal kirliliğine sebep olmaktadırlar. Maden şirketleri cevherden hedef minerali ayırmak için siyanür ya da sülfürik asit gibi kimyasalların kullanmaktadırlar, bu tip kimyasallar da doğa ve vahşi yaşam için oldukça toksiktir. Bir çay kaşığı kadar %2'lik bir siyanür çözeltisi insanı öldürmeye yetebilir. Kuş ve memeliler litrede miligram (ppm) konsantrasyonlarında ölümle sonuçlanırken, balık ve diğer sucul organizmalar litrede mikrogram seviyesindeki konsantrasyonlarda ölebilmektedirler. Madencilik endüstrisi her yıl 180,000 ton gibi büyük miktarlarda siyanür kullanmaktadır ve sorumsuzca kullanımın sonucu olarak pek çok doğa felaketi görülebilmektedir (http://www.earthworksaction.org/). Erozyon, dünya yüzeyinin su veya rüzgâr ile aşınmasıyla oluşur. Maden zeminleri, yollar, atık kaya yığınları ve diğer bitki örtüsüz alanlar sebebiyle erozyona duyarlıdır. Toprak parçalarının akıntılara

taşınmasıyla, sedimantasyon gözükür. Atık kayaçlardan ve atık yığınlarından kaynaklanan bu sedimentler balıkların yumurtlama yataklarını kapatabilmektedir (http://www.tu.org). Sedimantasyon sucul organizmaların yaşam alanlarına zarar vermektedir.

2.2. Ağır Metaller

Ağır Metal teriminin günümüzde standart, özgün bir bilimsel tanımı bulunmamaktadır. Kimyada, biyolojide, tıpta bu terimi ifade etmek için farklı tanımlamalar yapılmıştır. Tıp alanında, toksik özelliklerine göre ağır metallerin tanımı yapılırken, kimya alanında ise yoğunluk ve atom ağırlığına göre tanım yapılmaktadır. Van Nostrand (1964), ağır metali, yoğunlukları 4gr/cm^3 den daha fazla olan elementler olarak ve Lorber (2011), 4,5gr/cm^3'den fazla olan elementler olarak tanımlamışken; Thornton (1995), yoğunluğu 6gr/cm^3'den fazla olan elementler olarak tanımlamıştır. IUPAC (2002)'ın bir teknik raporu ise ağır metalleri tanımlamak için "anlamsız" ve "yanlış yönlendirici" ifadelerini kullanmıştır. En genel şekli ile "Ağır Metal" terimi düşük konsantrasyonlarda toksik özellik gösteren ve yüksek atom ve özgül ağırlıklarına sahip kimyasal elementler şeklinde tanımlanabilir. Metalin doğaya karışması, toprak, sediment ve su gibi çevre bileşenlerine yayılımını sağlayan bir takım biyolojik ve kimyasal prosesler sonucu gerçekleşir (Herreweghe ve ark., 2002; Jung ve ark., 2002; Liu ve ark., 2003).

2.2.1. Ağır Metal Kaynakları

Ağır metaller yerkabuğunda kendiliğinden var olan elementlerdir. Biyosfere volkanik faaliyetler gibi doğal kaynaklardan girebildikleri gibi antropojenik kaynaklardan da biyosfere girebilmektedir. Bu yüzyılın ortalarına kadar ağır metallerin büyük bir kısmı, fosil enerji kaynakları ve yenilenemeyen

ham maddeler olarak yer kürenin derinliklerinde bulunmaktaydılar. Endüstriyel, evsel ve taşıt kullanımının gereksinim duyduğu hammadde talebi arttıkça, bu madenlerin ve fosil yakıtların aşırı kullanımı ile birlikte ağır metallerin dağılımı da artmıştır (Avcıl, 2005). Tüm bu etkinlikler; kimyasal yan ürünler, hava, toprak ve suları kirletmektedirler. Günümüzde, özellikle metal tuzları ile petrol kalıntılarına, doğrudan kirlenme olmayan ortamlarda bile rastlanmaktadır (Landis ve Yu, 1999).

Kullanımlarının artmasıyla birlikte ağır metaller, hava, içme suyu ve beslenme ile canlı bünyesine karışabilmekte buradan da yaşamsal döngüye katılmaktadırlar. Ağır metaller ve bileşikleri, bozunmaz, kalıcı, kanser yapıcı ve toksik oldugu için, çevre ve insan sağlığı açısından ciddi kirleticiler olduklarınaa inanılmaktadır (Öztürk, 2009). Canlı bünyesinde birikme özelliği olduğundan, zamanla yüksek konsantrasyonlara ulaşmakta ve canlıya zarar vermektedir.

Çizelge 2.1. Ağır Metallerin Antropojenik Kaynakları (Lorber, 2011)

Endüstri Dalı	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Pb	Ni	Sn	Zn
Kağıt/Karton		x	x		x		x	x		x
Organik Kimya Petrokimya	x	x		x	x		x		x	x
Klor-alkali ve Anorganik Kimya	x	x		x	x		x		x	x
Gübre Üretim	x	x	x	x	x	x	x	x		x
Petrol Rafineri	x	x	x	x			x	x		x
Çelik Döküm	x	x	x	x	x		x	x	x	x
Demirsiz Metal San.		x	x		x		x			x
Otomotiv/Uçak	x	x	x		x			x		
Cam, Çimento, Asbest ve Seramik		x								
Tekstil Endüstrisi		x								
Deri Endüstrisi		x								
Buhar Santralleri		x								x

2.2.2.Ağır Metaller ve Çevre

Yüzeysel sular, yer altı suları ve topraklardaki ağır metaller, doğal veya insani faaliyetlerden kaynaklanabilmektedirler. Kirliliğin ana kaynakları organik ve inorganik olarak ikiye ayrılabilir (Duke, 2008). İnorganik kirlilik temel olarak ağır metallerden kaynaklanmaktadır.

Çevre kirliliğine katkısı olan ağır metaller gibi kimyasal maddelerin canlı ekosisteme zarar verdiği düşünülmekteydi (Kabata-Pendias, 2001). Şimdi ise,

artan endüstriyelleşme ve kentleşme sonucunda insani faaliyetler sonucu ortaya çıkan ağır metaller, doğal kaynaklı ağır metallerden daha fazladır. Endüstriyel atıklar, kalabalık şehirlerden kaynaklanan atmosferik birikim ve diğer evsel atıklar yüzeysel sular, yer altı suları ve topraklardaki ağır metallerin ana kaynağıdır (Varalakshimi, 2010).

Ağır metaller hem antropojenik hem de doğal kaynaklardan çevreye yayılırlar. Madencilik, döküm ve ilgili aktiviteler, toprak, bitki ve yüzey suları için önemli kirlilik kaynaklarıdır. Ayrıca, madenlerde çalışan işçilerin yanı sıra maden etrafında yaşayanların da sağlıkları yaşadıkları habitatın bozulma riski ile tehlike altındadır (Jung, 2008).

Ağır metaller çevrede jeolojik ve biyolojik devirlerle dağılıma uğrarlar. Dağılım ve taşınma sonucu metaller emisyona uğradıkları yerlerden çok uzaklarda birikerek çevredeki konsantrasyonları artar. Grönland buzullarında kurşun konsantrasyonunun daha önceki yıllara göre 200 defa artması, yeniden dağılım ve taşınım olduğunu göstermektedir (Karakaş, 2000).

Önceki çalışmalar, doğadaki ağır metal kirliliginin genellikle maden ve metalurjik faliyetlerden kaynaklandigini göstermektedir (Kusin, 2012, 2014; Benvenuti ve ark., 1997; Wang ve Mulligan 2005; Navorro ve ark. 2007; Schwab 2007). Ağır metaller çoğunlukla çevreye rüzgar ya da su yoluyla dağılmışlardır. Son zamanlardaki su kıtlığı, nehirlerde meydana gelen kuraklık ve su kirliliği nedeniyle büyük bir sorun haline gelmiştir. Ağır metallere uzun süreli maruz kalma merkezi ve periferik sinir sistemi ve dolaşımı etkileyen kanserojen olabilir. Yüksek ağır metal konsantrasyonları insanda olumsuz sağlık etkilerine sabep olabilir (Madzin ve ark. 2015).

Madencilik faaliyetleri ve endüstriyel faaliyetler sonucu atmosferik kirlenme, ısıtma sistemleri, hayvan gübreleri, katı sıvı atıkların tarımda kullanımı, pestisit kullanımı gibi etkenlerle ağır metal kirliliği oluşmaktadır. Asit yağmurları

sonucunda hidrojen florid, azot oksit ve kükürt dioksit yoğunlaşması ile topraklarda meydana gelen asitleşme topraklarda ağır metal çözünmesini artırarak kirliliği artırmaktadır. Yeryüzüne inen toksik metal bileşikleri nehir, yağmur ve kar sularıyla yeryüzü sularına (deniz, göl, gölet, baraj gibi) ulaştığı gibi yağmur ve kar sularıyla topraktan sızma suretiyle eser oranda da yer altı sularına da karışabilir. Bu nedenle bazı yer altı suları da çeşitli toksik metaller ihtiva edebilir. İçme suları da bu kaynaktan temin edildiğinden içlerinde çeşitli toksik metaller içerebilir. Ağır metal yükleri en çok tehlikeli olan bölgeler kaynağın 3 km civarında olan kısımlardır (Kalınbacak ve Ark., 2000).

Çizelge 2.2. İnsanlar tarafından alınan metaller (Gündüz, 2004)

Metal	Günlük Alınan Miktar (mg)		Zehirleyici Miktar (mg)	Vücuttaki Toplam Miktar(mg)	Vücuttaki Yarılanma Ömrü (gün)
	Besin ve Su	Hava			
Antimon	0,100	0,0017	100	7,9	38
Bakır	1,325	0,0014	250-500	72,0	80
Baryum	0,735	0,030	200	22	65
Berilyum	0,012	0,00004	-	0,03	180
Bizmut	0,020	0,00076	-	0,23	5
Cıva	0,025	-	-	-	70
Çinko	14,50	0,0168	-	2300	933
Demir	15,0	0,084	-	4200	800
Gümüş	0,60	-	60	1	5
Kadmiyum	0,160	0,074	3	50	200
Kalay	7,3	0,000	2000	17	35
Kobalt	0,390	0,00012	500	1,5	9,5
Kurşun	0,30	0,046	-	12,0	1460
Krom	0,245	0,0011	200	1,8	616
Mangan	4,40	0,0288	-	12	17
Molibden	0,335	0,006	-	9,3	5
Nikel	0,600	0,00236	-	10	667
Titan	1,375	0,001	-	9	320
Uranyum	0,050	-	-	0,7	100
Vanadin	0,116	0,00916	-	22	42
Zirkonyum	0,490	-	-	420	450

Ağır metaller insan vücuduna hava, su ve besin yoluyla girebilmektedirler. Bitkiler ve hayvanlar yine besin yoluyla aldıkları ağır metalleri bünyelerinde biriktirebilmektedirler dolayısıyla, yine bunlarla beslenen insanlar vücutlarına, bünyelerinde ağır metal birikmiş olan besin maddeleri almaktadırlar. İhtiyaçtan fazla alınan ağır metal ise bünyede toksik etki göstermektedir.

Ağır metalleri diğer toksik elementlerden ayıran en önemli özellikleri, insanlar tarafından oluşturulabilir ya da yok edilebilir olmamalarıdır (Karakaş, 2000). Bu yüzden ağır metaller, toprakta, sedimentte, yüzey ve yeraltı su kaynaklarında birikmeye eğilimlidirler.

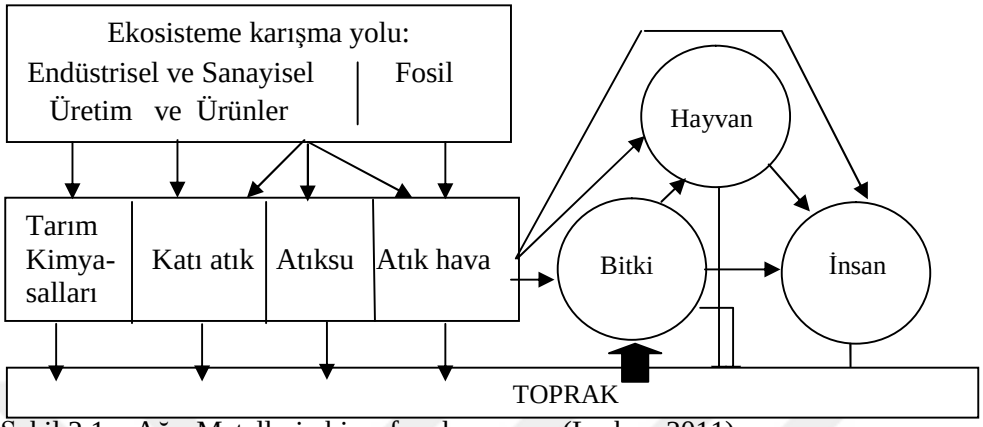
Çizelge 1.3.: Önemli Ağır Metallerin Ekolojik Sınıflandırılması (Davies, 1980)

Element	Özgül Ağırlık (gr/cm3)	Bitki ve Hayvan İçin Gereklilik	Kirletici Olup Olmadığı
Ag (gümüş)	10.5	-	K
Cd (kadmiyum)	8.7	-	K
Cr (krom)	7.2	G	K
Co (kobalt)	8.9	G	K
Cu (bakır)	8.9	G	K
Fe (demir)	7.9	G	K
Hg (cıva)	13.6	-	K
Mn (mangan)	7.4	G	-
Pb (kurşun)	11.3	-	K
Mo (molibden)	10.2	G	K
Ni (nikel)	8.9	G	K
Pt (platin)	21.5	-	-
Tl (talyum)	11.9	-	K
Sn (kalay)	7.3	-	K
U (uranyum)	19.1	G	K
V (vanadyum)	6.1	G	K
W (tungsten)	19.3	G	K
Zn (çinko)	7.1	G	K
Zr (Zirkonyum)	6.5	-	-

G: Gerekli K: Kirletici

Bu tür kirleticilerin artmasıyla ağır metaller, katı veya gaz formlarında çevreye daha da fazla yayılarak ekosistemin tümüne girerler ve belirli elementlerin konsantrasyonlarına bağlı olarak bitki, hayvan ve insanlarda rahatsızlıkların oluşmasına sebebiyet verirler. Sonuç olarak, bu tür kirleticilerin toprakta ve canlılardaki birikiminin etkileri ilk başlarda fark edilmeyebilir, görülemeyebilir (Herpin ve ark. 1996).

Ağır metaller havaya, suya, toprağa yani biyosfere şu şekilde karışırlar:



Şekil 2.1. : Ağır Metallerin biyosfere karışması (Lorber, 2011).

Toprak, dünya üzerindeki tüm canlılar için destekleyici bir tabakadır. Bitkilerin ihtiyaç duyduğu besin ve kaynak geri dönüşümü yapabilmekte ve bitkilerin büyüyebilmesi için ortam görevi görmektedir. Yüzeysel sularda ve kirlenmiş nehirlerdeki ağır metalleri toprak absorbe etmekte ve bu da bitkisel büyüme için yan etki yapmaktadır. Toprakta kök büyürken, toprak çözeltisinden su ve besin almaktadır (Plaster, 2003). Toprak, su ve toprak partikülleriyle birlikte olan ağır metaller bitki kökleri tarafından absorbe edilmekte ve bitkilerde birikim yapmaktadırlar (Alirzayeva, 2006; Arora, 2008; Kachenko, 2004).

Madencilik aktiviteleri fazla miktarlarda cevher artığı oluştururlar. Çıkan bu cevher artıkları, düşük pH özelliği, yüksek konsantrasyonlarda toksik metal ve düşük nutrient içeriğinden dolayı bitki büyümesi için elverişsiz bir substrat oluşturmakta aynı zamanda toprak kalitesini de bozmaktadır (Wong, 1998). Toprakta yüksek hacimde atık birikimine neden olduklarından madencilik aktiviteleri çevreye zararlı etkileriyle bilinmektedirler. Dudka ve Adriano (1977) bu madencilik aktivitelerinin çevreye olumsuz etkisinin esas olarak yüksek hacimdeki atık yığınlarından kaynaklandığını kabul etmişlerdir. Bu yığınlar düşük

pH, toksik metal konsantrasyonları, su tutma kapasitesinde ve bitki besin seviyesinde düşüş yaratarak bitki örtüsü için tercih edilmeyen şartlar oluşturmaktadırlar. Çoğu durumda atık yığınları hareketli ve erozyona meyilli dik yamaçlara bırakılmaktadırlar. Bütün bunlar maden aktiviteleri kaynaklı atık yığınlarını kirlilik kaynağı yapmaktadır.

Çizelge 2.4.: Metallerin Canlılara Geçme Yolları ve Toksik Olup Olmadıkları
H:hava, S:su, B:beslenme (Lorber, 2011)

Element	Gerekli ya da yararlı		Olası Toksik Etki			Ana Geçiş Yolu	Yorumlar
	Bitki	Hayvan	Bitki	Hayvan	İnsan		
As	-	-	+	+	+	H,S	Kanserojen
B	+	-	+			S	Bitkilerde yaygın olarak bulunur.
Ba	-	Uygun		+	+		Az toksik
Be	-	-	+	+	+	H	Kimyasal bağlanma formları mühim, nadiren kanserojen
Bi	-	-	+	+	+		Az toksik
Cd	-	-	+	+	+	B	Yüksek toksik,kans.
Co	+	+	+	+		B	Az toksik, kans.
Cr	-	+	+			S,B	Cr^{+6} hariç,az tok.,kans.
Cu	+	+	+			B	Bitkilerde yaygın olarak bulunur.
F	-	+	+			B,S	Bitki ve hayvanda birikir
Hg	-	-	+	+		B	Sucul ortamda yiyecek döngüsüne katılır.
Mn	+	+	+				Nadiren toksik
Mo	+	+	+	+		B,S	Bazı bitkilerde birikir
Ni	-	+	+	+		B,S	Oldukça hareketli, hayvanlar için biraz toksik, kanseröjen
Pb	-	-	+	+	+	B,H	Hayvanlarda birikir
Sb	-	-		+	+	B,S	Çözünmez, az toksik.
Se	+	+	+	+		B	Diğer iz elementlerle etkileşime gireri, hayvanlarda bulunma aralığı dardır.
Sn	-	+		+	+	B	Düşük bitki alımı, az toksik
Ti	-	Uygun					Çözünmez, az toksiktir, kanserojen
Tl	-	-	+	+	+	B,H	Bitkilerde birikim
V	+	+	+	+	+	H	Kanserojen
Zn	+	+	+			B	-

2.2.3. Toprak ve Bitkilerde Ağır Metal

Ağır metaller kayaçların ve dolayısıyla toprakların doğal bileşenleridir ve topraklar bileşimlerine bağlı olarak farklı oranlarda ve formlarda ağır metal içerirler. Ağır metallerin çevredeki jeolojik nedenlerle oluşan doğal dağılım deseni son yıllarda antropojen etki ile önemli ölçüde değişmeye başlamıştır (Başkaya ve Teksoy, 1997).

Bilindiği üzere toprak, su ve hava gibi canlıların doğrudan kullandıkları bir ortam değil dolaylı olarak kullandıkları bir ortamdır. Toprağın tampon gücü olarak tanımlanan, toksik maddelere olan dayanıklılığının kimyasal yolla çıkabilecek kirliliğin saptanmasını güçleştirdiğinden, toprakta meydana gelen etkilenmeler, suda ve havada olduğu gibi hemen fark edilememektedir. Topraklar, üzerinde yapılan tarımsal ya da endüstriyel faaliyetler sonucunda, kendi doğal yapısına aykırı maddeler tarafından kirletilmektedir. Bu maddelerin pek çoğu toprak içerisinde eser miktarlarda olarak bulunmaktadır. Çeşitli maddelerin içinde de mevcut olan bu eser elementler, kirletici birer toksik maddedir. Bu bakımdan kimyasal kirlilik denince akla ilk gelen bu kirletici elementlerdir (Mater, 1998). Topraktaki ağır metaller, çevre için potansiyel risk olarak görülmektedir.

Toprak ekosistemine ulaşan ağır metaller ve iz elementler, toprak tarafından tutulmaktadır. Bu metallerin toprak içindeki çözünürlüğü (hareketliliği) toprak pH'sı tarafından kontrol edilmektedir. Ağır metaller genellikle düşük pH'larda daha fazla çözünmektedir (Ağca, 1998).

2.3. Arsenik

2.3.1. Doğal Sularda Arsenik

Yüzey sularında arsenik hem doğal olarak bulunabilmekte hem de insan faaliyetleri sonucu ortaya çıkabilmektedir. Arsenik jeolojik materyallerin bileşenlerinden oluşmakta ve yerkabuğunda ortalama arsenik konsantrasyonu 2 – 5 mg/kg olarak değişirken, sedimental ve volkanik kayalarda bu değer fazlalaşmaktadır. As, yüksek konsantrasyonlarda (yüzlerce mg/kg) bazalt, arduvaz, killi şist ve fosforitlerde görülmektedir. Arsenik içeren pirit (FeS) doğada bulunan arseniğin muhtemelen en büyük kaynağıdır. Toprakların As içeriği <0,1 mg/kg'dan, yüzlerce mg/kg'a kadar değişebilmekle birlikte çok yüksek miktarlardaki arsenik, volkanik ya da jeotermal aktivite bölge topraklarından veya mineralize alanlardaki topraklardan ve killi şistlerden kaynaklanmaktadır (Welch ve ark., 1988; Bhumbla ve Keefer, 1994). Pek çok kayanın As içeriği 0,5 – 2,5 mg/kg aralığında değişebilirken kirlenmiş topraklarda 10 – 2470 mg/kg aralığında değişebilmektedir (Fazal ve ark., 2009).

Doğal sularda arseniğin bulunma aralığı çok geniştir; 0,5 µg/l'den az bir konsantrasyonla başlayıp 5000 µg/l'ye kadar çıkabilmektedir. Tipik bir tatlı suda As konsantrasyonu 10 µg/1'den az olmakla birlikte çoğunlukla 1 µg/l'den az konsantrasyonlarda görülmektedir (Smedley ve Kinniburgh, 2002). Arsenik suda, arsenit ($H_2AsO_3^-$) ve arsenat ($H_2AsO_4^-$) gibi inorganik türde, metil arsenik asit ($CH_3AsO(OH)_2$) ve dimetil arsenik asit ($(CH_3)_2As(OH)$) gibi organik formda olmak üzere dört ana türde bulunmaktadır (Fazal ve ark., 2009).

Arseniğin doğal sularda yüksek konsantrasyonlarda bulunması dünya genelinde milyonlarca insanın sağlığını tehdit etmektedir (Chen ve ark., 2001). Uluslararası Kanser Araştırma Kurumu (International Agency for Research on Cancer – IARC) arseniği, birinci grup kanserojen olarak sınıflandırmasına rağmen,

kardiyovasküler üzerine etkisi gibi insan sağlığına diğer etkilerinin kanıtı henüz tam olarak yayımlanmamıştır (Navas-Acien ve ark., 2005; Wang ve ark., 2007).

2.3.2. Madencilik ve Arsenik

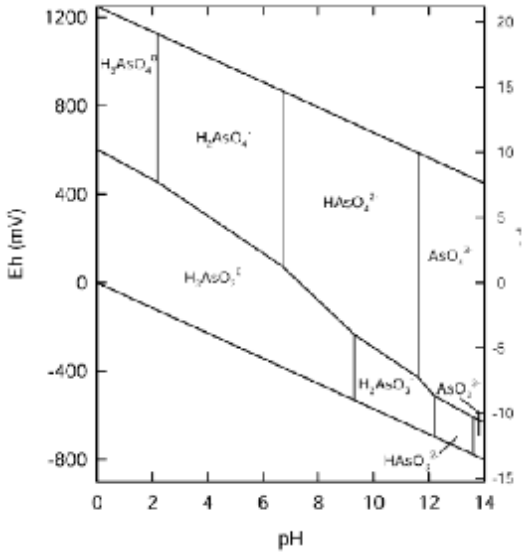
Arsenik yaygın bilinen ve yüzey suları için sık rastlanan bir kirleticidir (Joshi ve Chaudhuri, 1996). Yeryüzü kabuğunda en çok bulunan elementler içinde 20. sırada , deniz suyunda 14.sırada ve insan vücudunda en çok bulunan 12. sıradaki elementtir (Mandal, 2002). Arseniğin, insan vücudu için küçük miktarlarda alınması gerekli olurken kronik alımlarda öldürücü olabilmektedir (Kartinen ve Martin, 1995). Yunanistan, Amerika Birleşik Devletleri, Tayland, İngiltere, Meksika, Güney Afrika gibi madencilik faaliyetlerinin yaygın olduğu yerlerde toprak ve yeraltı sularında arsenik kirliliği görülmektedir. (Smedley ve Kinnuburg, 2002).

Madencilik faaliyetleri veya kontrolsüz biriktirilen maden atıkları sonucu alıcı ortamlara yüksek konsantrasyonlarda ağır metal girişi ile birlikte madenin mineralojik yapısına bağlı olarak arsenik girişi de gerçekleşebilmektedir. Nitekim bilim adamları maden atıklarının neden olduğu kirlilik ile ilgili çalışmalarında maden atıklarında ve drenaj sularında yüksek arsenik konsantrasyonları belirlemişlerdir. (Bech ve ark., 1997; Lee ve ark. 2001; Lizarraga-Mendiola ve ark., 2008).

Maden yığınları yüksek miktarlarda arsenik içerebilmekte ve bu depozitlerin aşınması arseniğin pek çok kimyasal ve biyolojik transformasyonların oluştuğu yüzey ya da yer altı sularına geçişini sağlayabilmektedir (Lee ve ark., 2001).

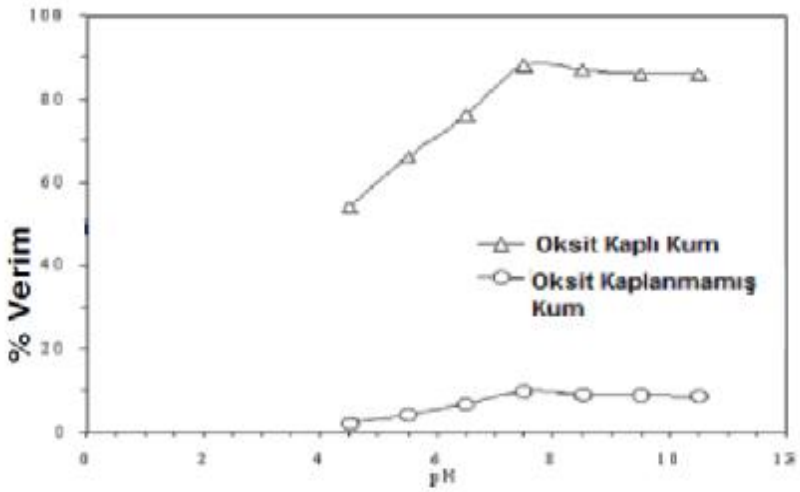
2.3.3. Arsenik Kimyası

Arsenik yönünden zengin yüzey suları jeotermal bölgelerde, özellikle madencilik faaliyetlerinin olduğu bölgelerde ve sülfit minerallerinin oksidasyonunun oluştuğu yerlerde görülebilmektedir. Bu minerallerden biri olan arsenopritlere, özellikle çinko–kurşun madenleri çevresinde sıkça rastlanmaktadır. Arsenopiritin oksidasyon – redüksiyon dengesini etkileyen faktörler arasında; nem (hidroliz), pH, sıcaklık, çözünürlük, türlerin redoks karakteristikleri, türlerin, CO_2/H_2O ile reaktivitesi sayılabilir. Arsenik, Arsenat (+V), Arsenit (+III), Arsenik (0) ve Arsin (-III) olarak dört oksidasyon basamağında bulunur. Sulu ortamlarda arsenik, organik veya inorganik türlerde bulunabilir. Organik türleri, genellikle metilenmiş yapıları olan monometil arsonik asit, dimetil arsinik asit ya da diğer bilinen organoarseniklerden, arseno betain ve arsenocholin olarak bulunur (O'Day, 2006). İnorganik arsenik, çeşitli koşullar altında -3, 0, +3 ve +5 gibi birçok yükseltgenme basamağına sahiptir. Yükseltgen ortamlarda arsenat türleri H_3AsO_4, $H_2AsO_4^-$, $HAsO4^{-2}$; indirgen kosullarda ise arsenit türleri H_3AsO_3, $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{-2}$ stabildirler ve baskın bilesik özelligi gösterirler (Bissen, 2003; Mulligan 2006). Arsenigin +5 değerlikli oksidasyon durumunda bulunan organik türleri, dimetilarsinik asit (DMAA; (CH3)2AsO(OH)) ve monometilarsonik asit (MMAA; CH3AsO(OH)2) yüzeydeki sularda daha az görülmekte ve bu organik türlerin miktarı, mikrobial aktivite (bakteri, maya, su yosunu) sonucu katalize olan metilleme reaksiyonları sonucu artış göstermektedir (Smedley ve Kinniburg, 2002; Bissen, 2003). Arseniğin oksijen, su içeren bir sistemdeki Eh-pH diyagramı Şekil 2.2'dedir (Çakıroğlu, 2009).



Şekil 2.2: As – O_2 – H_2O Sisteminde arsenik için Eh-pH diyagramı (Smedley ve Kinniburg, 2002).

Gupta ve arkadaşları (2005), As (III)' ün demir oksit kaplı kumu absorban olarak kullanarak bertaraf edilmesi üzerine yaptıkları çalışmada pH değeri, zaman, baslangıçtaki arsenik konsantrasyonu ve kullanılan adsorban miktarının etkileri incelenmistir. Sekil 2.3.'de temas deneylerinde pH 4,5 – 7,5 arasında; pH degeri arttırıldıkça arsenik bertaraf veriminde artış olduğu gösterilmistir. pH 10,5 değerine çıkıldığında verimin sabit kaldığı görülmüştür (Çakıroğlu, 2009).



Şekil 2.3: As (III) gideriminde pH etkisi (Gupta ve ark., 2005)

Doğada, arseniğin mobilitesini kontrol eden, metal oksihidroksitlerin davranışı ve arsenik türleri için önemli olan pek çok redoks reaksiyon seriler oluşmaktadır. Redoks potansiyeli (Eh, volt cinsinden ölçülmekte) sistemdeki elektron alıcılarının elektron transfer eğilimini belirler. Su-Toprak sistemi için Tablo 2.5'de verilen redoks reaksiyon basamakları bakterilerin organik maddeyi indirgemesi ve çözünmüş karbondioksit salınımıyla oksijen tüketimi ile başlar. Oksijen tükendiğinde, nitrat ($NO3^-$) elektron alıcısı olarak kullanılır, reaksiyonlar (sequence) metanojen (anaerobik bakteriler tarafından metan oluşumu) ve fermantasyon ile metan oluşumuyla biter.

Çizelge 2.5. Azalan Eh(V) ile Redoks Reaksiyon Basamakları. < > Sembolleri Organik Karbonun Okside Olduğunu Göstermektedir.

Reaksiyon	Redoks Çiftleri	Eşitlik
Oksijen indirgenmesi	O_2/H_2O $<CH_2O>/CO_2$	$CH_2O_2+O_2 \rightarrow CO_2+H_2O$
Denitrifikasyon		
Hetetrofik	NO_3/NO_2 $<CH_2O>/CO_2$	$CH_2O+4/5NO_3^-+4/5H^+ \rightarrow CO_2+ 2/5\ N_2+7/H_2O$
Ötotrofik	NO_3/NO_2 FeS_2/Fe_2^+	$5FeS_2+14NO_3^-+4H^+ \rightarrow 7N_2+10SO_4^{2-}+5Fe_2^++2H_2O$
Mangan indirgenmesi	MnO_2/Mn_2^+ $<CH_2O>/CO_2$	$CH_2O+2MnO_2+4H^+ \rightarrow 2Mn_2^+ + 3H_2O+CO_2$
Demir indirgenmesi	$Fe(OH)_3/Fe_2^+$ $<FeS_2>/SO_4$	$FeS_2+14Fe(OH)_3+26H^+ \rightarrow Fe_2^++2SO4_2^-+34H_2O$
Demir indirgenmesi	$Fe(OH)_3/Fe_2^+$ $<CH_2O>/CO_2$	$CH_2O+4\ Fe(OH)_3+8H^+ \rightarrow 4Fe_2^++11H_2O+\ CO_2$
Arsenik indirgenmesi	H_2AsO_4/H_3AsO_3 $<CH_2O>/CO_2$	$CH_2O^{+2}H_2AsO_4+4H^+ \rightarrow 2\ H_3AsO_3+H_2O+CO_2$
Sülfat indirgenmesi	SO_4/HS $<CH_2O>/CO_2$	$CH_2O+ ½\ SO_4^{2-}+1/2H^+ \rightarrow ½\ HS^-+H_2O+CO_2$
Metanojenis	CO_2/CH_4 $<CH_2O>/CO_2$	$CH_2O+ ½\ CO_2 \rightarrow ½\ CH_4+CO_2$

Arsenopiritin oksijen ve su varlığında aşınmasının doğal veya antropojenik faaliyetler sonucu sülfürün (S), sülfata (SO_4^{-2}) ve arsenitin (As(III)), arsenata (As(V)) oksidasyonu sonucu çevreye karıştığı Kim tarafından 2002 yılında rapor edilmiştir:

$$4FeAsS + 13O_2 + 6H_2O \leftrightarrow 4Fe^{+2} + 4H_3\ AsO_4 + 4SO_4^{-2} \quad (I)$$

$$4FeAsS + 13O_2 + 6H_2O \leftrightarrow 4Fe^{+3} + 4AsO_4^{-3} + 4SO_4^{-2} + 12H^+ \quad (II)$$

Arseniğin geniş alanlara yayılmasını iki ana sebep tetiklemektedir. Birincisi ortam pH'ının azalması, özellikle demir (Fe) oksitler ve diğer anyon formundaki elementler tarafından adsorbe edilmiş As (özellikle As(V) türleri) salınımına ya da adsorbe edilmesini engellemeye sebep olur. İkincisi ise mineral oksitlerden As salınımına ya da demir ve mangan (Mn) oksitlerden indirgenerek çözünmesine yol açan nötral pH civarında güçlü indirgeyici şartların gelişmesidir. (Smedley ve Kinniburgh, 2002).

Redoks potansiyeli (Eh) ve pH, As türlerini kontrol eden en önemli faktörlerdir. Yükseltgen koşullar (oksitleyici) altında $H_2AsO_4^-$ düşük pH seviyelerinde (6,9'dan az) dominant özellik gösterirken, $HAsO_4^{-2}$ yüksek pH'larda dominanttır (H_3AsO_4 ve AsO_4^{-3} sırasıyla aşırı derecede asidik ve alkali koşullarda bulunabilmektedir).

Kum, çakıl gibi gevşek sedimentlerden çıkarılan kohezyon sularında yüksek miktarlarda As konsantrasyonuna rastlanmıştır, Widerlund ve Ingri (1995) Kuzey İsveç'de Kalix Nehri'nde 1,3 – 166 µg/l aralığında As oranı rapor etmişlerdir. Yan ve ark (2000) Kanada'daki Saskatchewan'daki kil sedimentlerinin kohezyon suyunda 3,2 – 99 µg/l aralığında As konsantrasyonu bulmuşlardır.

Maden etrafındaki toprak ve bitkilerdeki arsenik kirliliği üzerine yapılan çalışmalar mevcuttur.

Bech ve arkadaşları, 1997'de Kuzey Peru'daki bakır madeni çevresindeki bitki örtüsü ve toprağı arsenik ve ağır metal kirliliği yönünden araştırmışlardır. Bitki analizleri sonucunda numune alınan pek çok alanda, yapraklarda alışılmışın dışında yüksek miktarlarda Fe ve Al elementleri saptanmıştır. Maden civarındaki farklı alanlardan toplanan toprak örneklerindeki As, Cd, Zn, Cu, Pb, Mn konsantrasyonları en fazla sırasıyla 7670, 499, 772, 5270, 285, 965 mg/kg olmakla birlikte Fe ve Al konsantrasyonları % 5,95 ile 9,14 olarak bulunmuşlardır (Bech, 1997).

Jung ve Thornton'un Kore'de, Dalsung Cu-W madeni çevresinde gerçekleştirdiği araştırmada civar bitki, su ve toprak örneklerinin As (arsenik), Sb (antimon) ve Bi (bizmut) konsantrasyonları araştırılmıştır. As, Sb ve Bi periyodik tabloda 5A grubunda yer almakta ve benzer jeokimyasal davranışlar göstermektedir. Maden atık bölgesi 0 - 15 cm derinlikten toplanan toprak örneklerindeki As, Sb ve Bi konsantrasyonları sırasıyla; 539 – 9380, 6-165 ve 42 – 1510 µg/gr aralıklarında tespit edilmiştir (Jung ve ark., 2002).

Malezya'da eski bir kalay madeni bölgesinde gerçekleştirilen bir diğer araştırmada atık yığınları ve atık havuzunun bölgelerinden alınan toprak numunelerinde tespit edilen kurşun, bakır, çinko, arsenik ve kalay sırasıyla 541 – 3589, 761 – 2781, 638 – 3698, 239 – 2956 ve 1896 – 6453 mg/kg (kuru ağırlık) aralığındadır (Ashraf, 2010).

Pek çok araştırmacı, arsenik haricinde diğer ağır metallerin de toprak ve bitkiler üzerindeki etkilerini araştırmış ve Mn, Pb, Fe, Zn gibi metallerin yaygın olarak toprakta biriktiğini ortaya koymuşlardır.

Zhang ve ark., Çin'de bir cıva madeni olan Xunyang Madeni'nde yapmış oldukları çalışmada bölge civa konsantrasyonunu, yayılımını ve bioakümülasyonunu araştırmışlardır. Sediment, toprak, su ve bitkilerde yapmış oldukları bu araştırmada, cıva konsantrasyonunun yüzeye yaklaştıkça arttığı sonucuna varmışlardır (Zhang, 2009).

1996 yılında Jung ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir araştırmada maden bölgesinden toplanan toprak örneklerinde Cd, Cu, Pb, Zn tespit edilmiş ve bunların konsantrasyonları sırasıyla ortalama 11, 8, 208, 2700, 8300 µg/g olarak verilmiştir (Jung, 1996).

Jung ve arkadaşları, Kore'de Au-Ag-Pb-Zn madeni olan Daduk Madeni ve çevresinin ağır metal kirliliğini araştırmışlardır. Toprak örneklerinde de yapmış oldukları ağır metal tayinleri sonucu, Cd, Cu, Pb, Zn kirlenmesi bulunmuş ve bunların konsantrasyonlarının sırasıyla 8,57; 481; 4450 ve 753 mg/kg olduğu tespit edilmiştir (Jung, 2001).

Rotkittikhun ve arkadaşlarının 2005 yılında Tayland Bo Ngam Madeni'nde yapmış oldukları çalışmada, toprak numuneleri, bitki çevresinden; yüzeyden 0-10 cm ve yüzey altı 10-40 cm olmak üzere toplanmış ve kurşun konsantrasyonları tayin edilmiştir. En yüksek Pb, yüzey toprakta 142400 ve yüzey altı toprakta 120850 mg/kg olmak üzere cevher zenginleştirme tesis alanında tespit edilmiştir. Maden civarında en düşük Pb konsantrasyonu ise yüzey toprak numunesinde 325, yüzey altı numunede 86 mg/kg doğal gölet alanında bulunmuştur.

Madzin ve ark, Malezya Selangorda, Betari Jaya bölgesinde terkedilmiş maden alanları civarında ağır metal üzerine çalışma gerçekleştirmişlerdir. Araştırma sonucunda terkedilmiş maden bölgesindeki sulardan alınan örneklerdeki

ağır metal miktarlarının , Sağlık Bakanlığı'nın hamsu için bildirmiş olduğu kalite standartlarının altında olduğunu tespit etmişlerdir. pH değişimi metal çözünürlüğünü etkildiğinden su ve sedimentlerdeki ağır metal miktarları arasında pH'a göre ters bir ilişki olduğunu bildirmişlerdir (Madzin Z., 2015).

Yine Madzin ve arkadaşlarının 2016 yılında Batı Malezya Pahang'da terkedilmiş ve aktif demir madenlerinde asit maden drenajı ve ağır metaller üzerine yapmış oldukları çalışmada, kireç uygulamasından dolayı pH'ın nötral seviyelerde tutulduğu ve asit maden drenajının oluşmadığı ancak su analizlerinde Malezya Sağlık Bakanlığı'nın öngördüğü limitlerin üzerinde Fe, Mn, Pb ve Al konsantrasyonlarına rastlandığı raporlanmıştır (Madzin Z., 2016).

Fas, Zaida'da 1972 ila 1985 yılları arasında işletilmiş kurşun madeninde bölgedeki toprakların ağır metal kirlilikleri araştırılmıştır. Çizelge 2.6'da toprak numunelerinin ortalama ve maksimum ağır metal konsantrasyonları verilmiştir (Laghlimi, 2015).

Çizelge 2.6. Toprak Numunelerinin Ağır Metal Konsantrasyonları (mg/kg)

	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Zn	Pb
Ortalama	0,99	5,42	47,35	15,31	13,12	48,50	94,49
Maksimum	3,00	20,40	777,20	77,2	48,90	206	830,95

Gutierrez ve arkadaşlarının 2016 yılında terkedilmiş Pb-Zn madeninde yaptıkları araştırmada, toprak ve sedimentlerdeki ağr metal konsantrasyonlarının çoğunlukla 1000 mg/kg Zn, 100 mg/kg Pb ve 10 mg/kg Cd sıralamasıyla olduğu ve mobilitelerinin ise Cd>Zn>Pb şeklinde olduğu raporlanmıştır (Gutierrez, 2016).

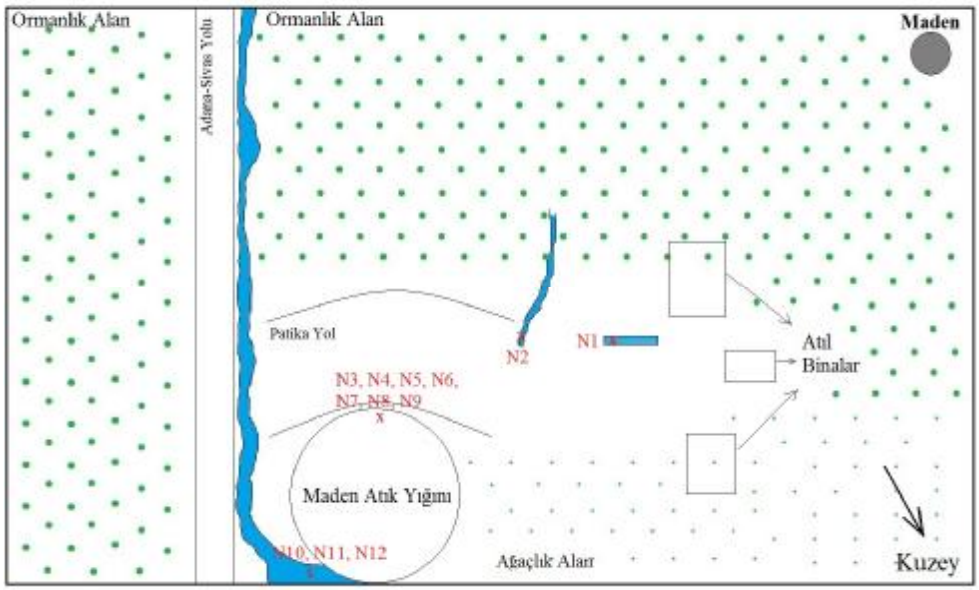
Monterroso ve ekibi, İspanya'da Pb-Zn maden topraklarında ağır metal yayılımını araştırmışlardır. Maden topraklarının yüksek heterojenlikte olduğu ve ana olarak Cd, Hg, Pb ve Zn metal içerdiklerini bulmuşlardır. Toplam ağır metal

konsantrasyonları ise 2 – 95 mg/kg Cd, 0,2 – 24,8 mg/kg Hg, 46 – 6100 mg/kg Pb ve 340 – 52000 mg/kg Zn olarak raporlanmıştır (Monterroso, 2014).

3.MATERYAL VE METOD

Araştırma alanı olan işletimi durmuş çinko-kurşun madeni Horzum yaylasında yer alıp, Adana'nın Kozan ilçesine bağlıdır. 35°50'52.66" doğu boylamı ile 37°38'16.53" kuzey enlemi arasında yer almaktadır. Kozan, Adana şehir merkezine yaklaşık 70 km uzaklıkta bulunmaktadır. Maden atık kümeleri hem işletimde olduğu dönemde, hem de halen ihtiyaç duyuldukça kireç eklenerek nötralize edilmesi ve ağır metallerin hidroksit formunda çöktürülmesi ile alıcı ortamlara ulaşması engellenmektedir.

Horzum Yaylası bölgesinde işletimi durmuş çinko-kurşun madeninden, Şekil 3.1.'de gösterildiği gibi maden atık kümesinden ve drenaj suyundan seçilen noktalardan toprak, sediment ve su numuneleri toplanmıştır.



Şekil 3.1. Horzum Yaylası civarında terkedilmiş Pb - Zn madeninden numune alınan noktaların gösterildiği şematik diyagram.



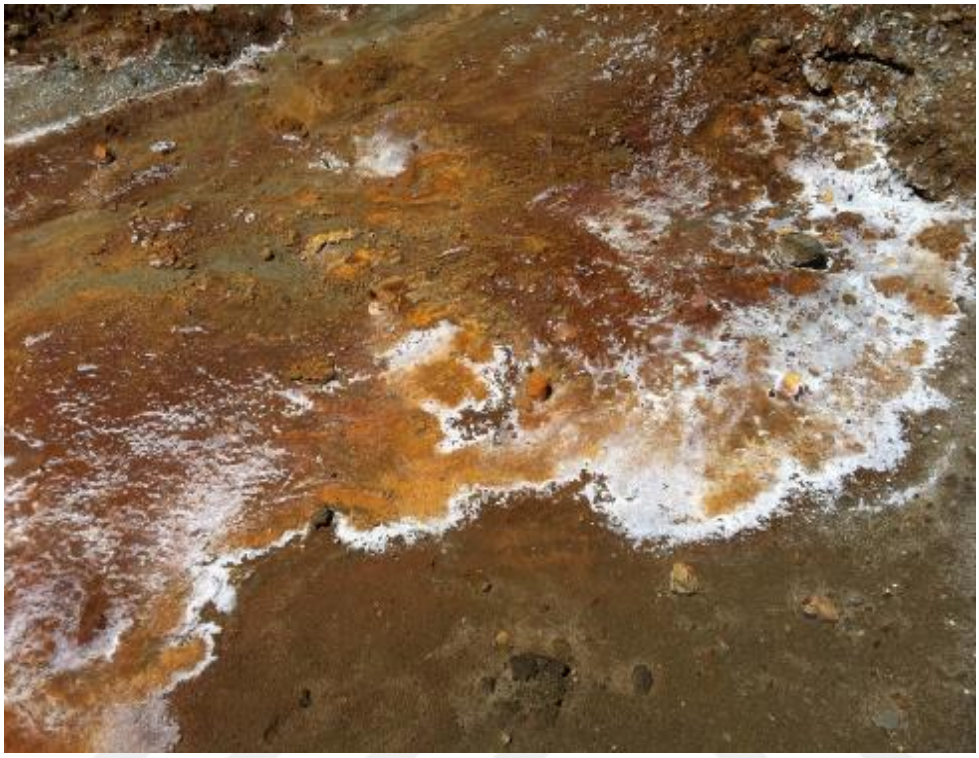
Şekil 3.2. Maden alanının harita görüntüsü 1



Şekil 3.3. Maden alanının harita görüntüsü 2

Çizelge 3.1.Numune Adlandırmaları

Numune Kodu	Uzun Tanımı
N1	Maden drenaj suyu
N2	Maden drenajı sediment numunesi / kohezyon suyu
N3	Maden drenaj atık kümesinden alınan Carex bitkisinin toprağı
N4	Maden drenaj atık kümesinin tepesinden alınan kırmızı toprak
N5	Toprak yığını
N6	Maden drenaj atık kümesinden alınan birinci bitki toprağı
N7	Maden drenaj atık kümesinden alınan ikinci bitki toprağı
N8	Kaya numunesi
N9	Maden drenaj atık kümesinin tepesindeki sert toprak yığınından alınan toprak örneği
N10	Maden drenaj atık kümesinin drenaj kanalı ağzından alınan toprak
N11	Maden atık drenajının aktığı kanal sedimenti / kohezyon suyu
N12	Maden Atık Kümesi Drenaj Suyu



Şekil 3.4.: Maden alanından bir görüntü



Şekil 3.5.: Atık Yığını



Şekil 3.6.: Atık Yığınına Tepeden Bakış



Şekil 3.7. N1 Numune Noktası



Şekil 3.8. N8 Numune Noktası



Şekil 3.9. N9 Numune Noktası



Şekil 3.10. N10 Numune Noktası



Şekil 3.11. N11 Numune Noktası



Şekil 3.12. N12 Numune noktası

3.1. Materyal

Ön çalışma yapmak amacıyla bölgeye Kasım 2011 tarihinde gidilerek sediment ve su numuneleri muhtelif yerlerden toplanmıştır. Mevsimsel farklılıkları incelemek ve daha detaylı çalışma yapmak maksadıyla bölgeye tekrar Nisan 2012 tarihinde gidilerek önceden belirlenmiş istasyonlardan numuneler alınarak üniversite laboratuvarına getirilmişlerdir.

3.2. Metod

3.2.1. Numunelerin Alınması ve Deneye Hazır Edilmesi

Tespit edilen noktalardan numuneler alınırken yüzeydeki taş, çakıl, bitki örtüsü v.s. temizlendikten sonra toprak numuneleri 0-15 cm derinlikten toplanmış (Liu ve ark., 2006) ve toprak numune kaplarına koyularak Çukurova Üniversitesi Çevre Mühendisliği Kimya Laboratuvarına getirilmişlerdir. Sediment ve toprak numuneleri oda sıcaklığında kurutulmaya bırakılmış ve 2 mm (10 mesh) boyutlu elekten geçirilerek ekstraksiyona hazır hale getirilmişlerdir. Laboratuvara getirilen sıvı örnekler, saklama koşulları için uygun pH seviyelerine düşürülerek, +4 C°'de muhafaza edilmişlerdir. Kohezyon suyu numuneleri, sediment numunelerinin 5000 rpm devirde 5 dakikalık santrifüj işlemi sonrası elde edilmişlerdir.

3.2.2. Mikrodalga ile Parçalama

Toprak ve sediment numunelerinin ICP-OES'deki ağır metal tayini için yapılan ön hazırlık işlemidir. Bunun için BERGHOF marka MWS-2 model mikrodalga fırın kullanılmış ve parçalama işlemi EPA 3051A'ya göre yapılmıştır (bkz: Şekil 3.13.) (EPA, 2007).



Şekil 3.13. BERGHOF Marka MWS-2 Model Mikrodalga

Mikrodalga sistemi ile ekstraksiyon, iz element analizine numuneyi hazırlamak için yaygın bir metoddur. Haznelere alınan yaklaşık 0,45 gr toprak ve sediment numunelerinin her birinin üzerine EPA 3051A'ya uygun olarak 3 ml % 30 HCl ve 9 ml %70 HNO_3 eklenerek mikrodalgaya yerleştirilmiş ve mikrodalgaya önceden yüklenmiş EPA 3051A'ya göre uygun basınç, sıcaklık, güç ve diğer parametre ayarlarının kayıtlı olduğu program (P2), teknik föy yardımıyla seçilmiştir (Çizelge 3.2) (EPA, 2007).

Çizelge 3.2. Mikrodalga çalışma parametreleri

Adım	1	2	3
Sıcaklık (°C)	175	düşük	düşük
Güç (%)	99	0	0
Zaman (dk)	10	10	10

Parçalama işlemlerinden çıkan çözelti ise Whatman GF/C filtre kağıdı ile filtre edilerek 100 ml'ye saf su ile tamamlanmış ve ICP-OES'de ağır metal analiz tarihine kadar 4°C'de HDPL-plastik şişelerde saklanmışlardır.

3.2.3. Ardışık Ekstraksiyon

Eser elementlerin (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe ve Mn) beş farklı fraksiyona: iyon değişimi ile çözünebilen, karbonatlara bağlı olarak bulunan, Fe-Mn oksitlerine bağli bulunan, organik maddeye bağli olan ve bunun haricindeki silika ile bagli ve cozunmeyen formlarin ayrılması için geliştirilmiş ardışık ekstraksiyon prosedürü uygulanmıştır. Kurutulan ve elenen sediment ve toprak numunelerine parçalama amaçlı olarak Çizelge 3.3.'de belirtilen kimyasallar uygulanmıştır. Her bir adımı "yıkama basamağı" takip etmiştir. Yıkama basamağı sonrası numuneler, santrifüjden geçirilerek üstfaz toplam ağır metal konsantrasyonunu belirlemek uzere ICP-OES analizi için ayrılmıştır. Santrifüj sonrası elde edilen kalıntı kısmı, bir sonraki adımda kullanılmış ve beş basamak bu şekilde tamamlanmıştır. Beşinci

adımın sonunda elde edilen kalıntıya EPA 3051A'ya göre parçalama işlemi uygulanmıştır (EPA, 2007).

Çizelge 3.3. Sedimentteki As için Ardışık Ekstraksiyon Prosedürü (He ve ark, 2010)

Adım	**As türü için hedef fazı**	**Ektsraktant**	**KSO[a]**	**Yıkama Basamağı**
1	İyon değişimi ile çözünebilen	0,05M$(NH_4)SO_4$; 4sa 20°C	1:25	15ml H_2O
2	Karbonata bağlı bulunan	0,05M$(NH_4)H_2PO_4$;16s 20°C	1:25	15ml H_2O
3	Fe – Mn oksitlerine bağlı	0,2M amonyum oksalat tamponu pH 3,25; 4 sa; karanlıkta, 20°C	1:25	0,2M NH_4- oksalat pH3,25;10 dk (karanlıkta) KSO 1:15
4	organik maddeye bağlı	0,2M amonyum oksalat tamponu +0,1 M askorbik asit, pH 3,25 ; 30 dk, 96+-3°C		
5	Kalan fazlar	HNO_3/H_2O_2 [b]		

[a] Katı-Solusyon Oranı
[b] 3050B metodu uygulanmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

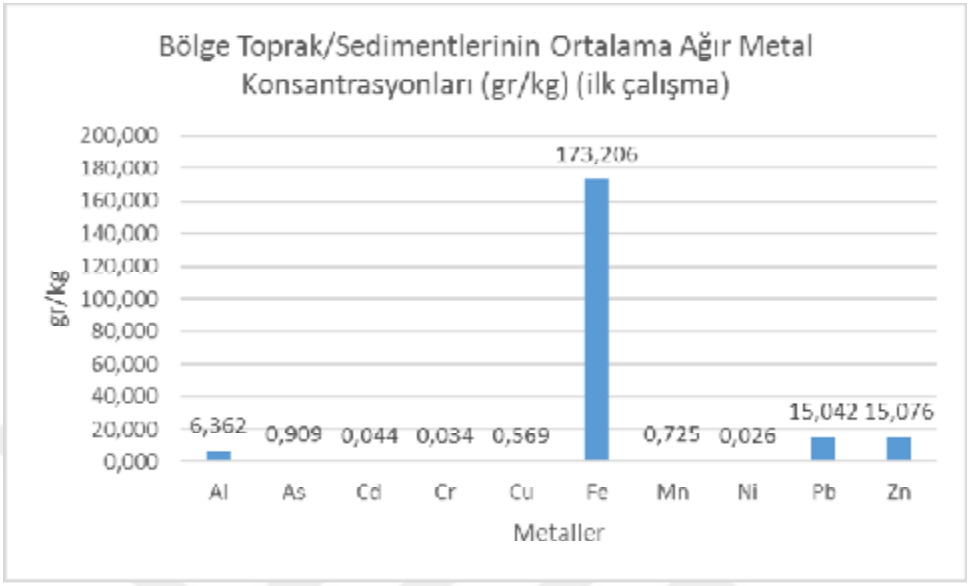
Maden atık kümesi ve maden çevresinden toplanan toprak ve sediment örneklerinin içeriğinde yer alan ağır metal konsantrasyonları Çizelge 4.3.'de; maden ve maden atık kümesi drenaj suları ile sedimentlerinin santrifüjlenmesi sonucu elde edilen kohezyon suyu ağır metal ve arsenik konsantrasyonları ise Çizelge 4.3.' de gösterilmiştir.

Yerkabuğunda As, Sb ve Bi elementleri sırasıyla ortalama 1,5 , 0,2 , 0,048 µg/g değerlerinde bulunmaktadır, kontamine olmamış topraktaki metal kompozisyonun ortalama değeri ise 6 µg/g As, 1 µg/g Sb ve 0,2 µg/g Bi'dir (Bowen, 1979).

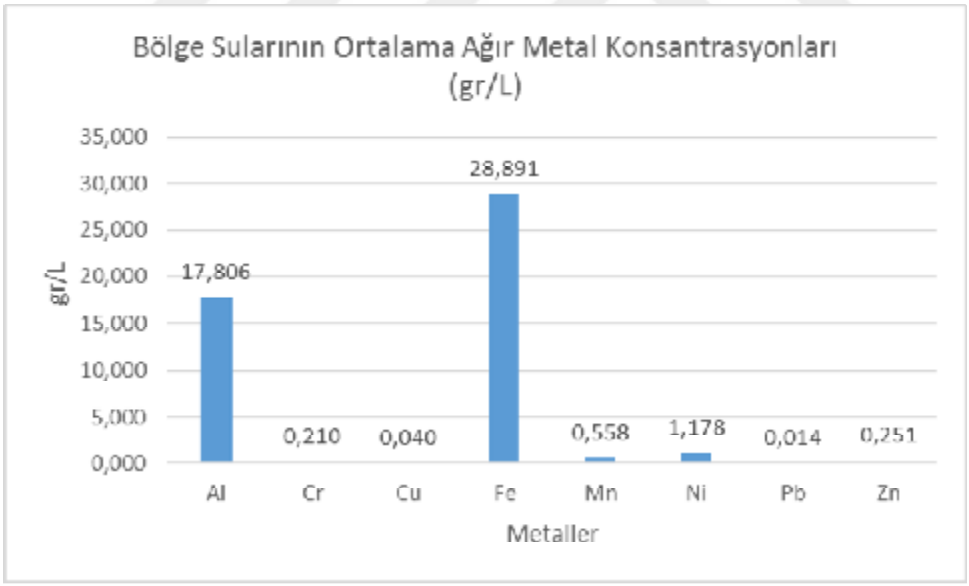
Kasım 2011 tarihinde ön çalışma yapmak maksadıyla muhtelif yerlerden rastgele alınan sediment ve su numunelerinin ortalama ağır metal içerikleri Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Bölgenin Ortalama Ağır Metal Konsantrasyonu Değerleri

Numune Türü	Element	Konsantrasyon	Birim
Sediment	Al	6,36	g/kg
	As	0,909	g/kg
	Cd	0,044	g/kg
	Cr	0,034	g/kg
	Cu	0,569	g/kg
	Fe	173,2	g/kg
	Mn	0,725	g/kg
	Ni	0,026	g/kg
	Pb	15,042	g/kg
	Zn	15,076	g/kg
Su	Al	17,806	g/L
	Cr	0,21	mg/l
	Cu	0,04	mg/l
	Fe	28,89	mg/l
	Mn	0,558	mg/l
	Ni	1,178	mg/l
	Pb	0,014	mg/l
	Zn	0,251	mg/l



Şekil 4.1. Bölge sedimentlerinin ortalama ağır metal konsantrasyonu (gr/kg)



Şekil 4.2. Bölge sularının ortalama ağır metal konsantrasyonu (g/L)

Maden bölgesinden rastgele alınan su (pH 6,0 – 6,5) ve sediment numuneleri incelendiğinde topraktaki Fe oranının %12 civarında olduğu görülmektedir (ortalama 173,2 gr/kg). Bech ve arkadaşları, 1997 yılında Peru'daki bir madende yapmış oldukları çalışmada topraktaki Fe oranını %5,95 olarak tayin etmişlerdir.

Nisan 2012 tarihinde alınan toprak ve sediment numuneleri incelendiği zaman atık kümesinin üzerinden alınan toprak numuneleri, drenaj borusunun ağzından alınan toprak numunesi, drenaj kanalından alınan sediment ve kaya numunelerinde US EPA toprak toksisite ve Toprak Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde belirtilen topraktaki ağır metal sınır değerlerine göre yüksek konsantrasyonlarda demir (120-309 g/kg), çinko (32-45 g/kg), arsenik (1,5-3,3 g/kg), mangan (0,8-1,4 g/kg) bakır (0,1-0,54 g/kg), kadmiyum (0,079-0,193 g/kg), krom (0,042-0,099 g/kg), nikel (0,01-0,045 g/kg) mevcut olduğu belirlenmiştir (Perin, 1997).

Çizelge 4.2. U.S. EPA Sediment Kalite Kılavuzu (mg/kg kuru ağırlık) (Perin,1997).

U.S. EPA Toksisite Sınıflandırması	**Kirli Olmayan**	**Kısmen Kirlenmiş**	**Çok Kirli**
Pb	<40	40-60	>60
As	<3	3-8	>8
Cd	-	-	>6
Cr	<25	25-75	>75
Cu	<25	25-50	>50
Ni	<20	20-50	>50
Zn	<90	90-120	>200

Çizelge 4.3. Topraktaki Ağır Metal Sınır Değerleri (TKKY, 2005).

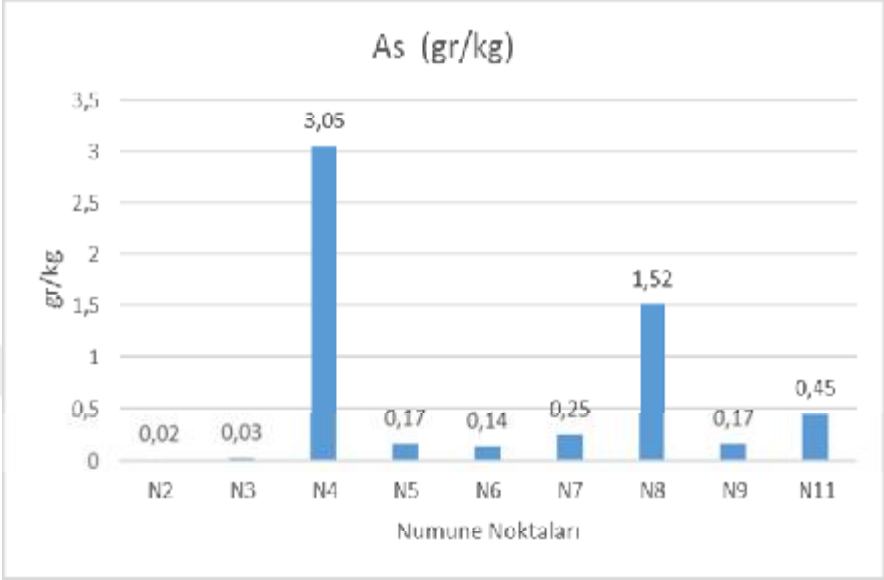
Metal	Birim	Ph 5-6 fırın kuru toprak	Ph>6 fırın kuru toprak
Kadmiyum	mg/kg	1	3
Krom	mg/kg	100	100
Bakır	mg/kg	50	140
Kurşun	mg/kg	50	300
Civa	mg/kg	1	1,5
Çinko	mg/kg	150	300
Nikel	mg/kg	30	75

Çizelge 4.4. Toprak ve Sediment Numunelerinin Ağır Metal Konsantrasyonları

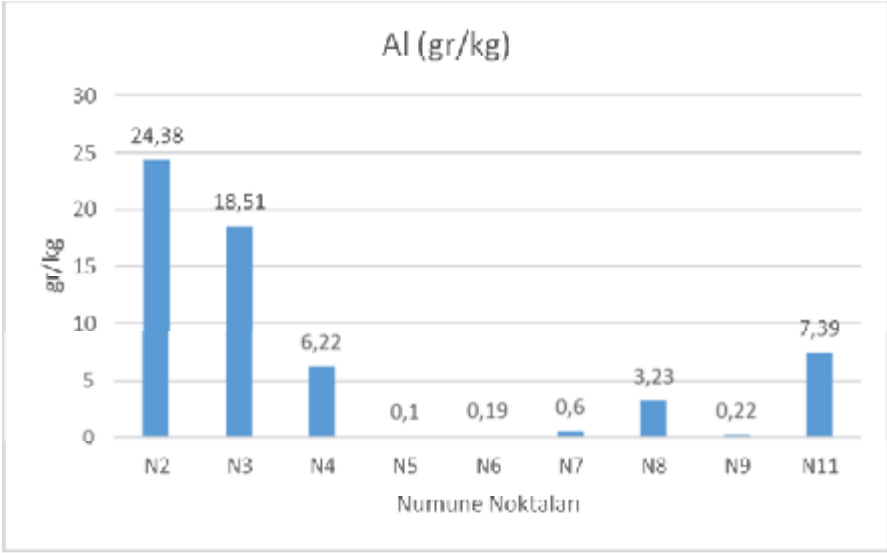
Numune (g/kg)	Al	As	Cd	Cr	Cu
N2	24,38	0,024	0,013	0,032	0,1
N3	18,5	0,03	0,008	0,024	0,095
N4	5,86	3,32	0,079	0,099	0,545
N5	0,1	0,17	0,005	0,007	0,108
N6	0,19	0,14	0,0014	0,021	0,09
N7	0,6	0,25	0,015	0,027	0,221
N8	3,233	1,524	0,193	0,042	2,6
N9	0,22	0,17	ND	0,027	0,091
N10	ND	0,24	ND	0,024	0,122
N11	7,39	0,45	0,01	0,034	0,205
Ortalama	6,72	0,63	0,04	0,03	0,42
Numune (g/kg)	**Fe**	**Ni**	**Mn**	**Pb**	**Zn**
N2	41,35	0,043	0,665	0,032	5,48
N3	31,15	0,03	0,641	0,34	3,73
N4	297,89	0,045	0,175	79,67	32,12
N5	52,43	ND*	1,97	0,36	2,91
N6	51,5	ND	1,443	1,15	2,18
N7	63,97	0,003	1,85	0,7	9,01
N8	309,33	ND*	0,8	0,313	45,04
N9	70,55	ND*	0,19	0,74	2,34
N10	277,02	ND	0,119	0,56	2,57
N11	120,76	0,01	0,562	1,63	9,84
Ortalama	131,60	0,03	0,84	8,55	11,52

*ND=Cihaz, ölçüm değerinin altında sonuçlar elde edilmiştir.

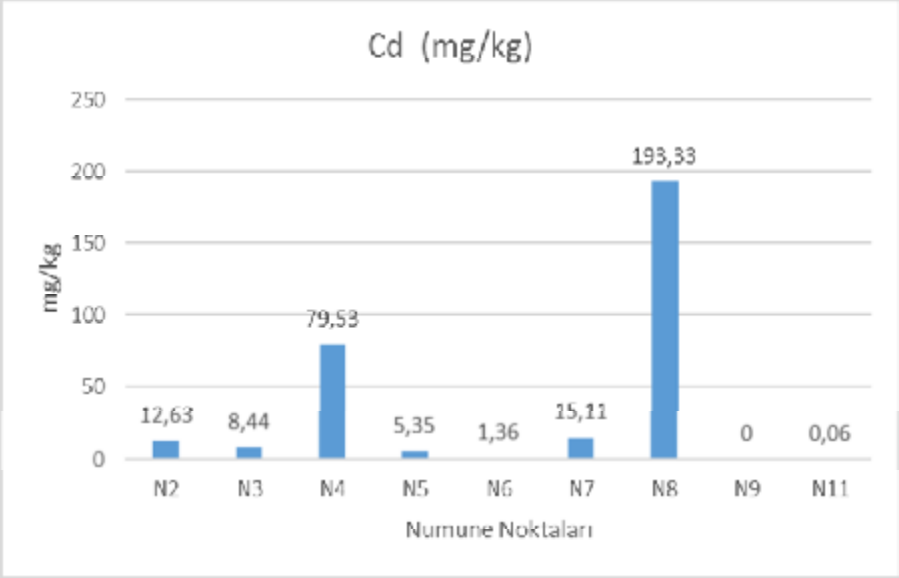
Metal içeriklerini numuneler arasında birbirleriyle kıyasladığımızda aşağıdaki grafikler ortaya çıkmaktadır:



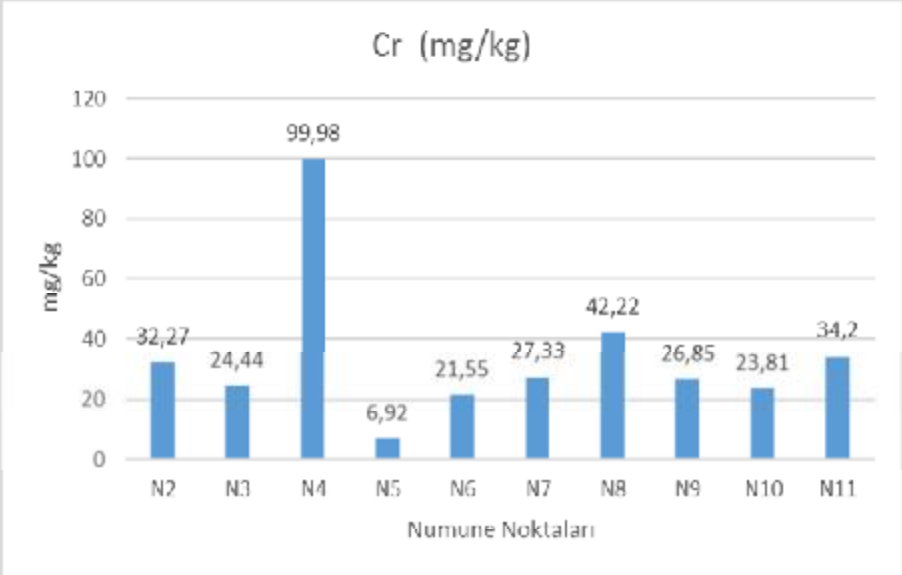
Şekil 4.3. Toprak ve sediment numunelerinin As konsantrasyonları (gr/kg)



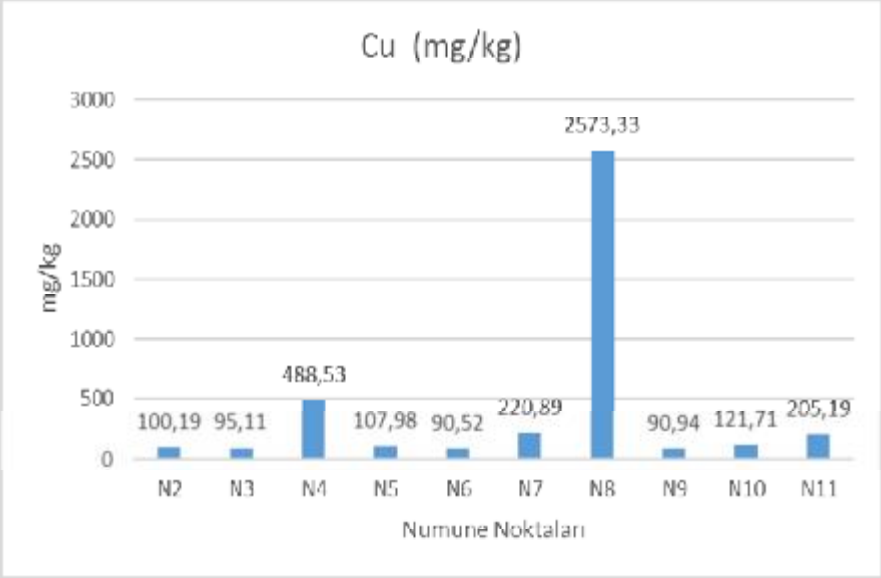
Şekil 4.4. Toprak ve sediment numunelerinin Al konsantrasyonları (gr/kg)



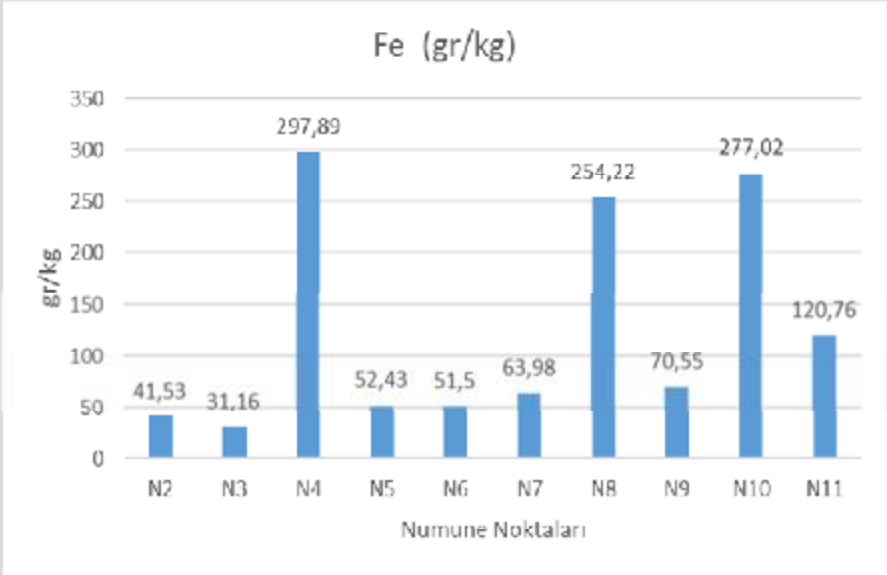
Şekil 4.5. Toprak ve sediment numunelerinin Cd konsantrasyonları (mg/kg)



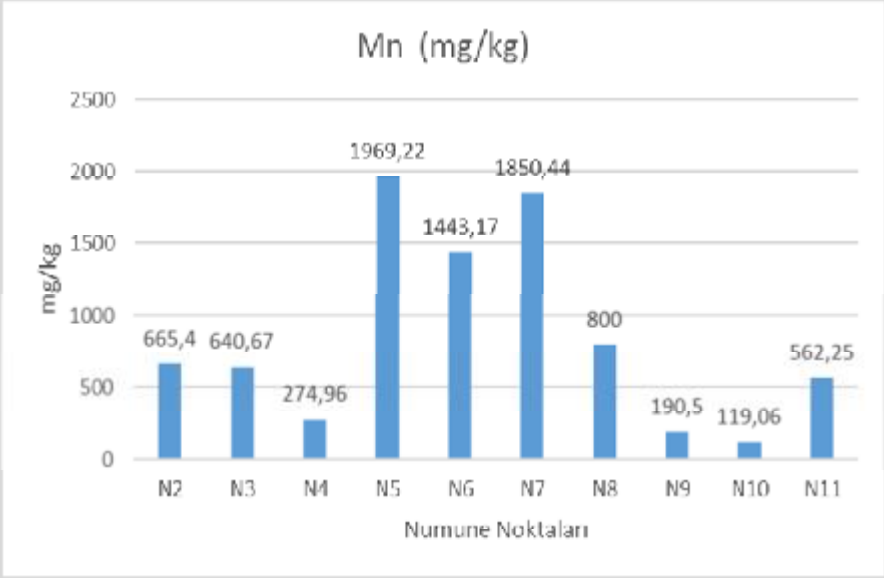
Şekil 4.6. Toprak ve sediment numunelerinin Cr konsantrasyonları (mg/kg)



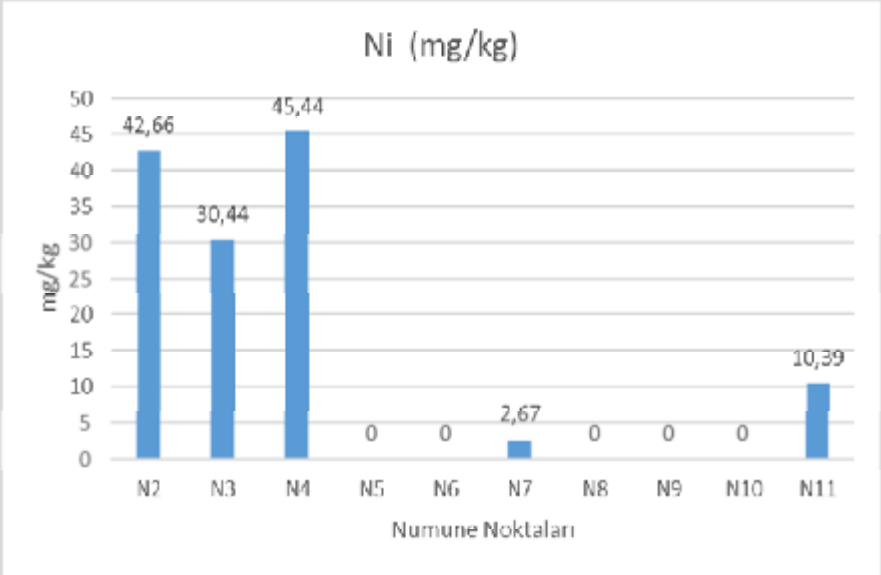
Şekil 4.7. Toprak ve sediment numunelerinin Cu konsantrasyonları (mg/kg)



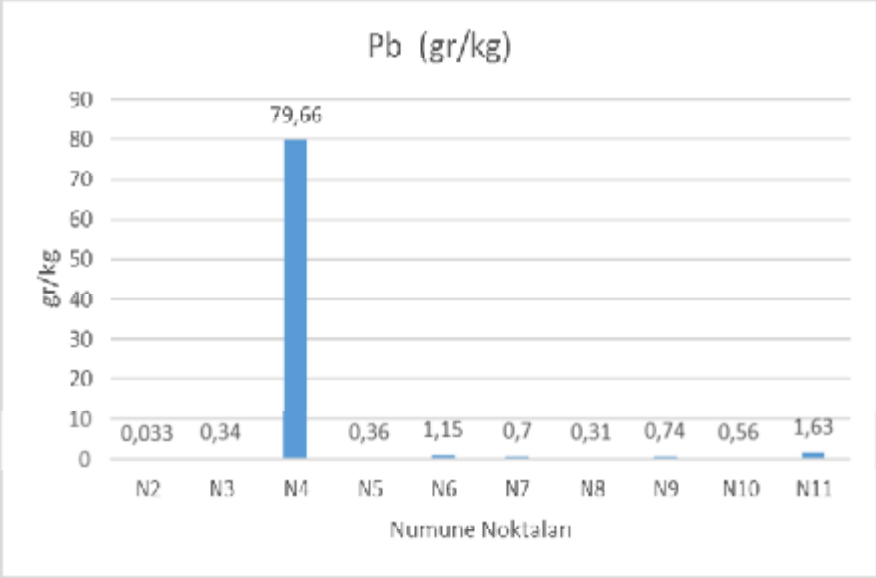
Şekil 4.8. Toprak ve sediment numunelerinin Fe konsantrasyonları (gr/kg)



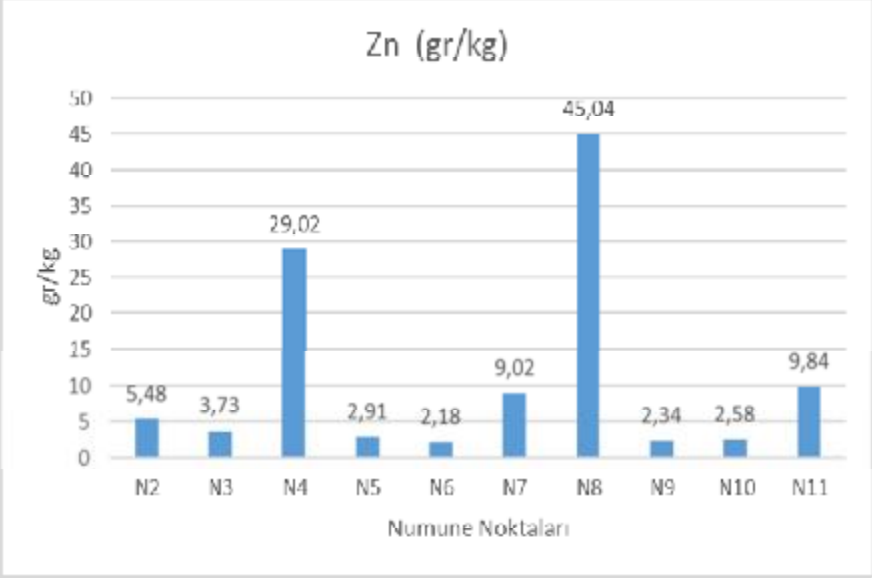
Şekil 4.9. Toprak ve sediment numunelerinin Mn konsantrasyonları (mg/kg)



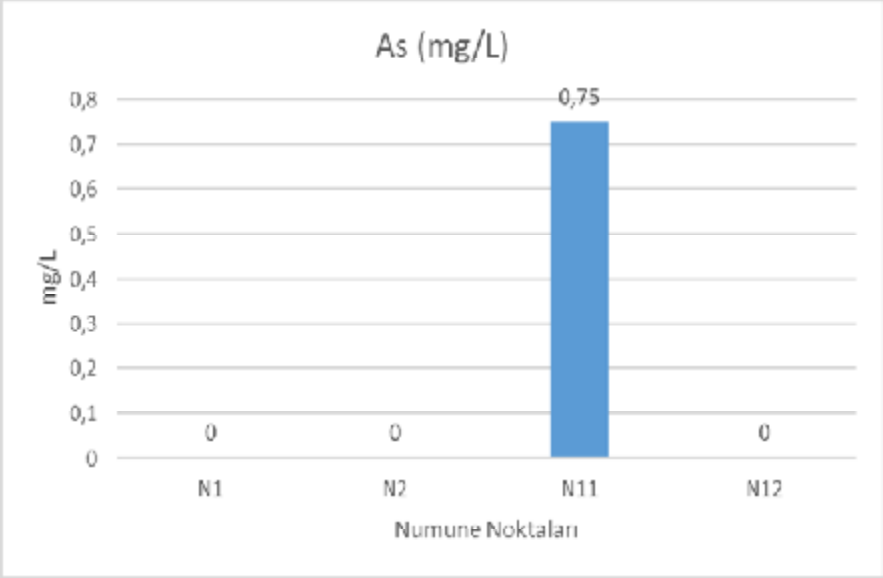
Şekil 4.10. Toprak ve sediment numunelerinin Ni konsantrasyonları (mg/kg)



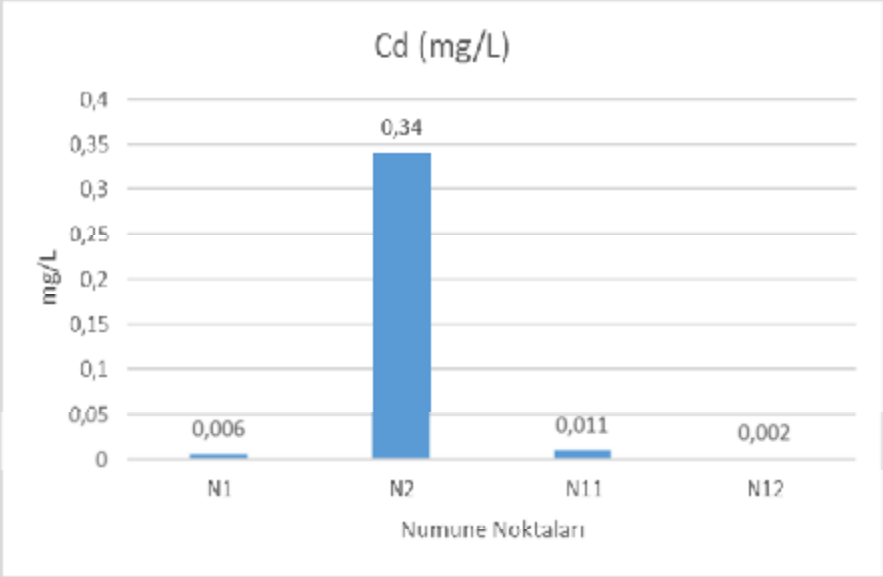
Şekil 4.11. Toprak ve sediment numunelerinin Pb konsantrasyonları (gr/kg)



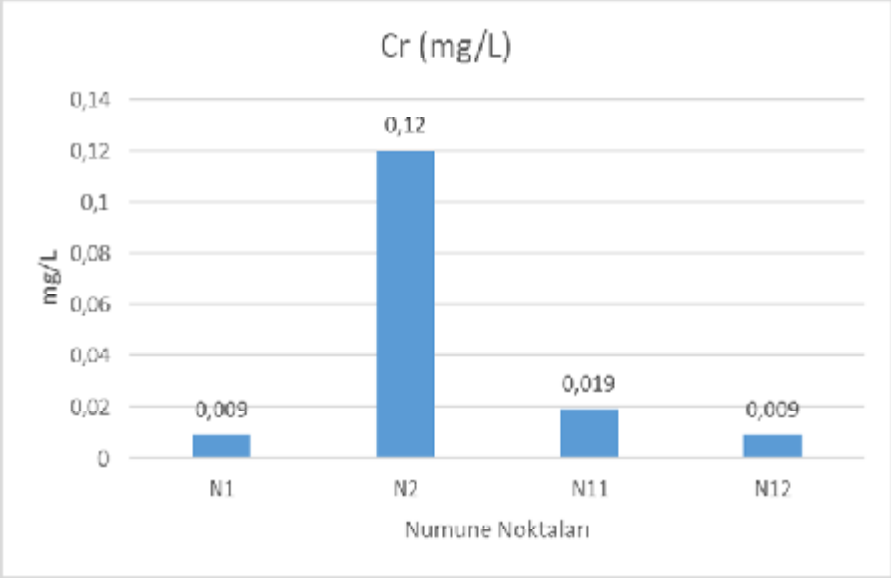
Şekil 4.12. Toprak ve sediment numunelerinin Zn konsantrasyonları (gr/kg)



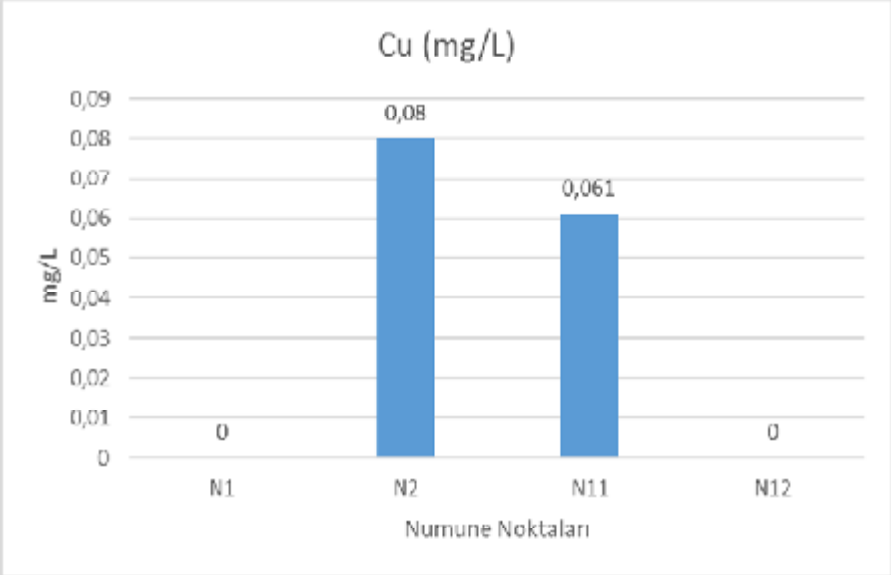
Şekil 4.13. Su ve kohezyon suyu numunelerinin As konsantrasyonları (mg/L)



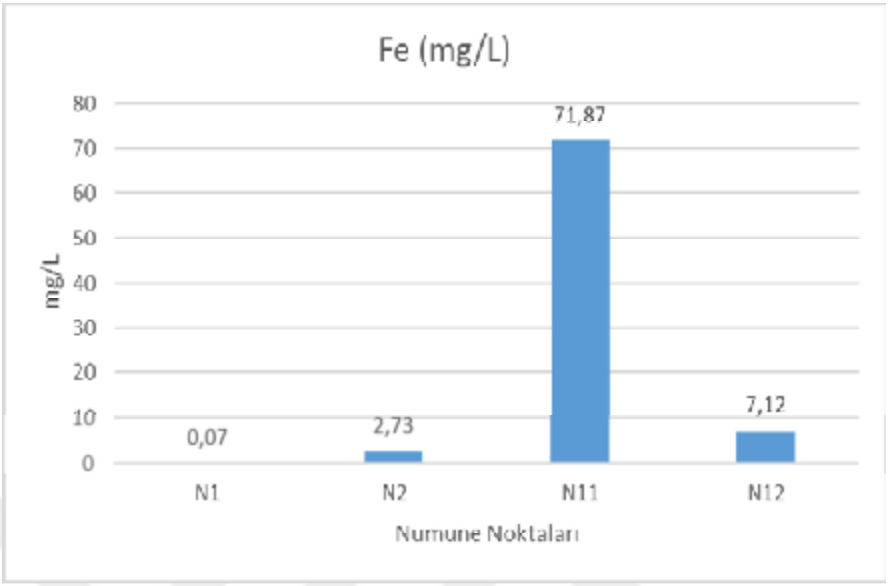
Şekil 4.14. Su ve kohezyon suyu numunelerinin Cd konsantrasyonları (mg/L)



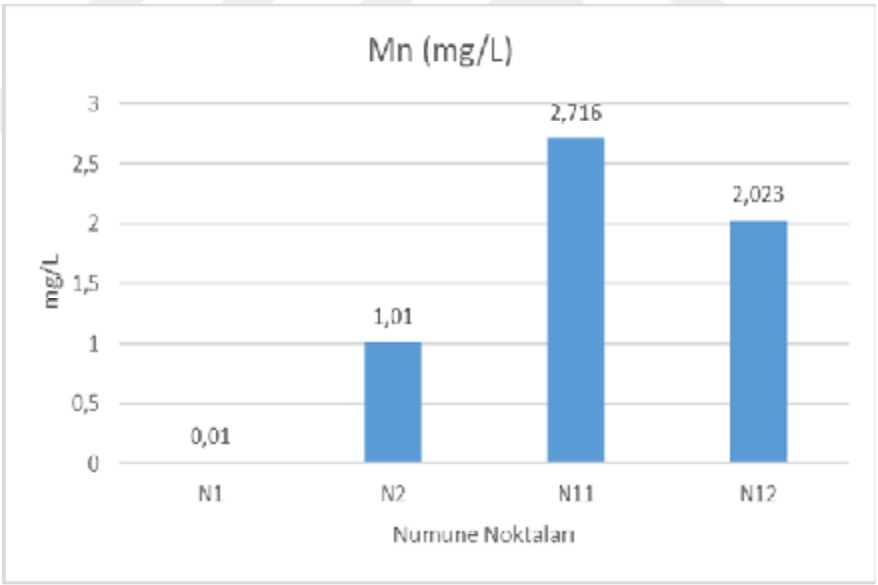
Şekil 4.15. Su ve kohezyon suyu numunelerinin Cr konsantrasyonları (mg/L)



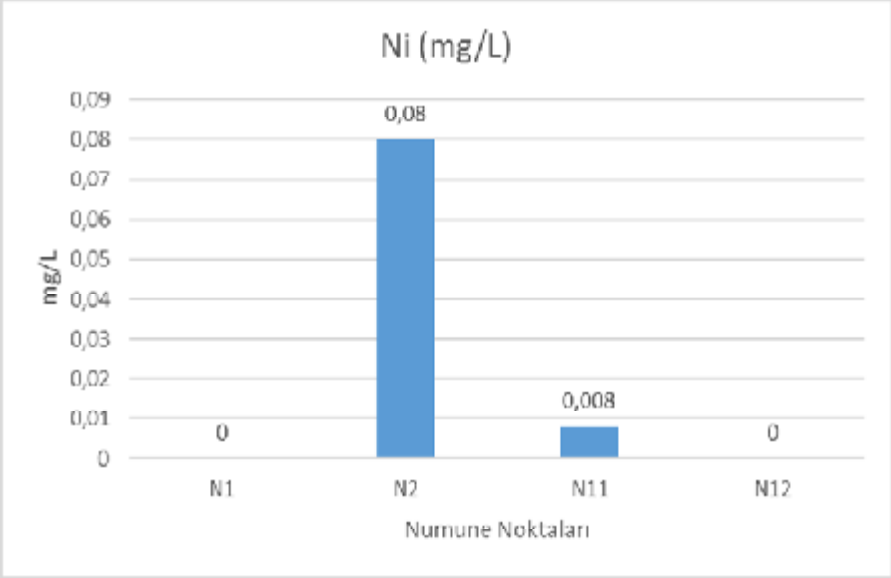
Şekil 4.16. Su ve kohezyon suyu numunelerinin Cu konsantrasyonları (mg/L)



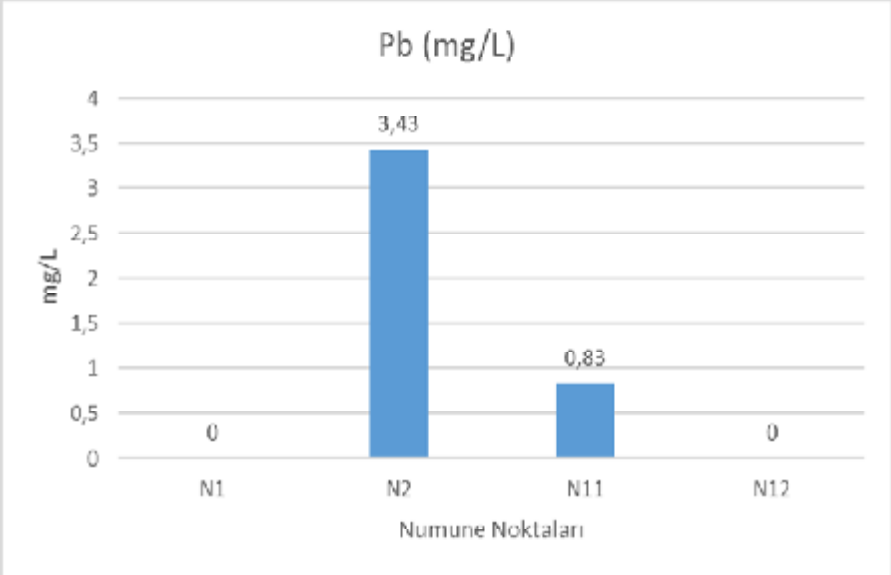
Şekil 4.17. Su ve kohezyon suyu numunelerinin Fe konsantrasyonları (mg/L)



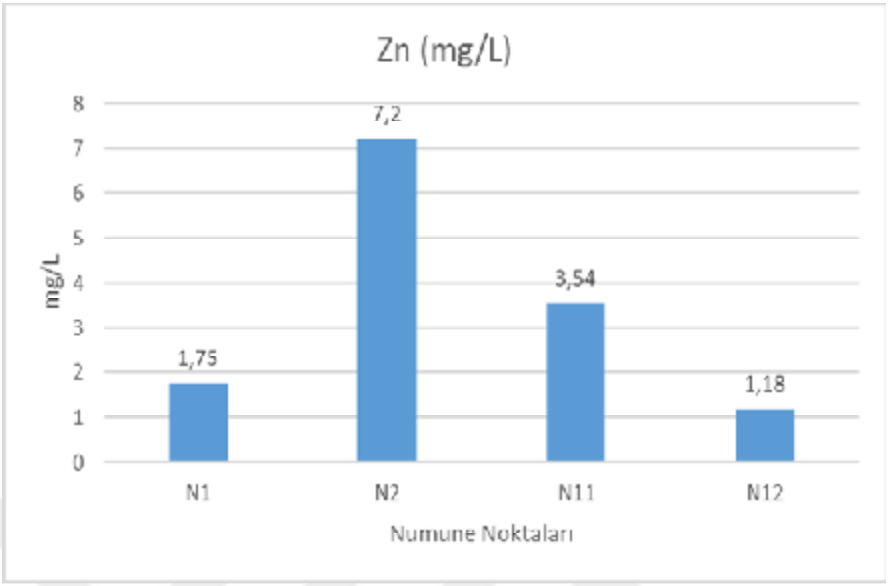
Şekil 4.18. Su ve kohezyon suyu numunelerinin Mn konsantrasyonları (mg/L)



Şekil 4.19. Su ve kohezyon suyu numunelerinin Ni konsantrasyonları (mg/L)

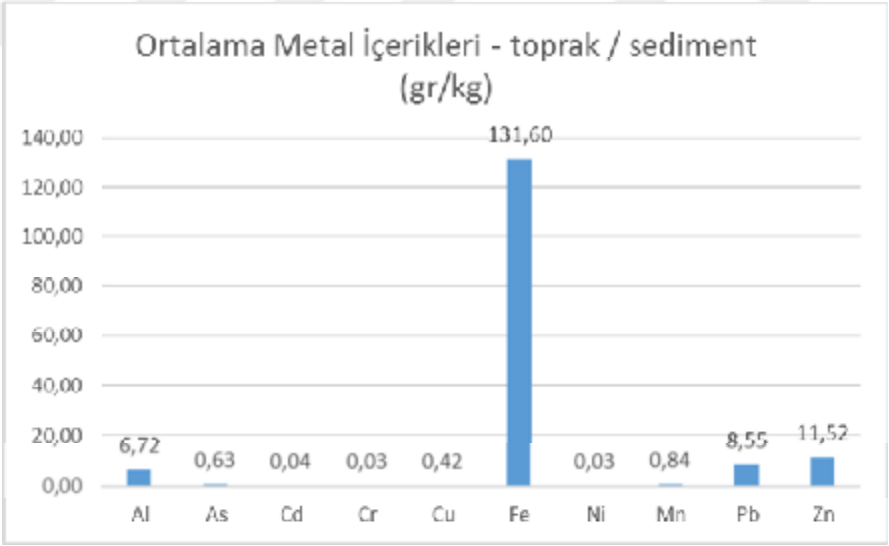


Şekil 4.20. Su ve kohezyon suyu numunelerinin Pb konsantrasyonları (mg/L)

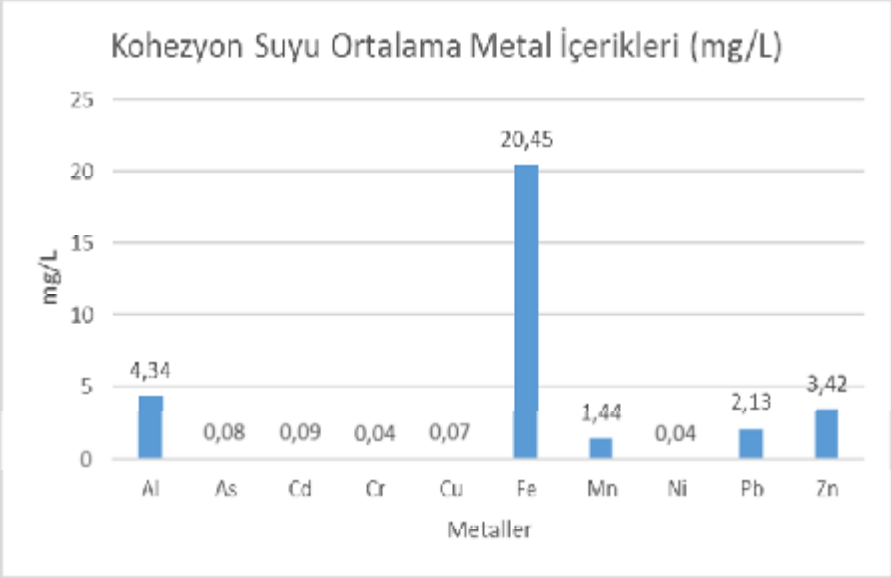


Şekil 4.21. Su ve kohezyon suyu numunelerinin Zn konsantrasyonları (mg/L)

Toprak/sediment ile su/kohezyon suyu numunelerinin ortalama metal içerikleri:



Şekil 4.22. Toprak ve sediment numunelerinin ortalama metal içerikleri (gr/kg)



Şekil 4.23. Su ve kohezyon suyu numunelerinin ortalama metal içerikleri (mg/lt)

Bu grafiklerden de anlaşılacağı üzere, ortamdan alınan su numunelerinde yüksek Fe, Zn, Pb ve Al içerikleri göze çarparken; kohezyon su numunelerinde özellikle yüksek Mn içeriği dikkat çekmektedir.

Daha önce maden atıkları ile yapılan araştırmalarda farklı bilim adamları benzer hatta daha yüksek metal konsantrasyonları tespit etmişlerdir (Babalonas ve ark., 1987; Jung ve ark., 1996; Bech ve ark., 1997; Lee ve ark., 2001; Krasnodebska-Ostrega ve ark., 2005; Lizzarraga-Mendiola ve ark., 2009). Diğer bilim adamlarının çalıştıkları madenler, alanlarında en büyük madenlerdir. Jung, 1996 yılındaki çalışmasını ülkenin %10-20 Pb ve Zn ihtiyacını karşılayan Sambo (Kore) Pb-Zn madeninde; 2001 yılındaki çalışmasını ise 1950 yıllarında ülkenin en büyük Au-Ag-Pb-Zn madeni olan Daduk'ta gerçekleştirmiştir. Bech, 1997 yılında en büyük madenlerden biri üzerine çalışmıştır.

Söz konusu çalışma alanındaki maden drenaj atıkları yerleştirilirken ve yerleştirildikten sonra üzerlerine kireç eklenmesi ile ortam pH'ı nötral düzeylere yükseltilmekte dolayısıyla ağır metallerin ortamda çökelmiş veya adsorblanmış

halde bulunması ve suya karışmaması sağlanmaktadır (de Andrade ve ark., 2008; Perez-Lopez ve ark., 2011).

Çizelge 4.5. Su ve kohezyon suyu numunelerinin ağır metal konsantrasyonları

Numune(mg/L)	Al	As	Cd	Cr	Cu
N1	ND	ND	0,006	0,009	ND
N2	7,05	ND	0,34	0,12	0,08
N11	1,62	0,075	0,011	0,019	0,061
N12	ND	ND	0,002	0,009	ND
Ortalama	4,34	0,08	0,09	0,04	0,07
Numune(mg/L)	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
N1	0,07	0,01	ND	ND	1,75
N2	2,73	1,01	0,08	3,43	7,2
N11	71,87	2,716	0,008	0,83	3,54
N12	7,12	2,023	ND	ND	1,18
Ortalama	20,45	1,44	0,04	2,13	3,42

ND=Cihaz ölçüm değerinin altında sonuçlar elde edilmiştir.

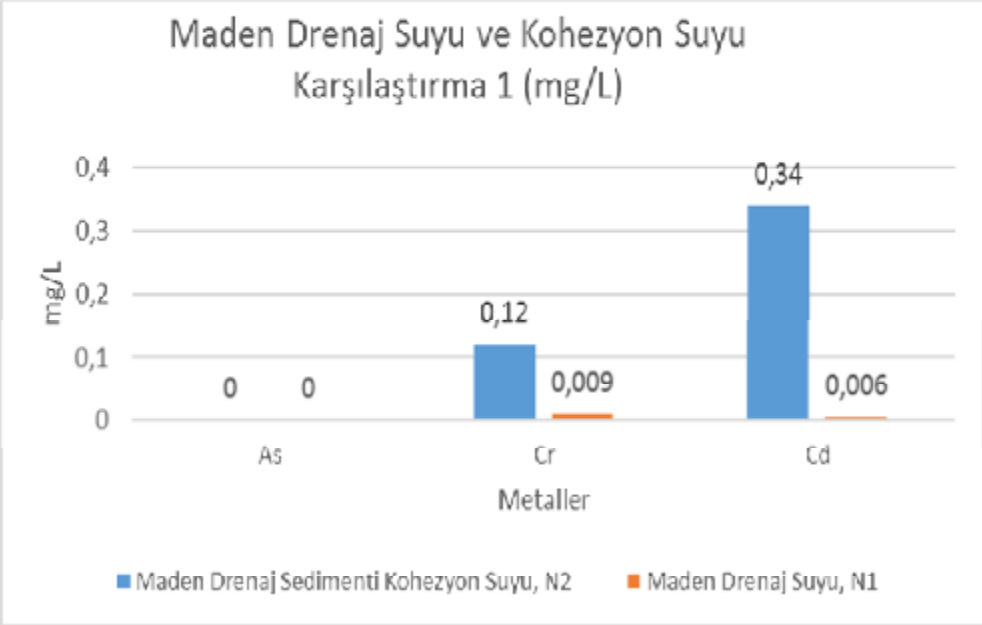
Nitekim maden bölgesinden alınan maden drenaj suyu ve maden atık kümesi drenaj suyu örnekleri de bu durumu doğrulamıştır. Çizelge 4.4.'de gösterilmekte olan maden drenaj suyu ve maden atık kümesi drenaj suyu numunelerinin analiz sonuçlarına bakıldığı zaman ağır metal ve arsenik konsantrasyonlarının çoğunun Çizelge 4.6'te yer alan TS 266 içme suyu standartlarından daha düşük olduğu görülmüştür. Maden atık kümesi drenaj suyunda görülen demir konsantrasyonu 7,12 mg/L ve mangan konsantrasyonu 2,023 mg/L olarak tespit edilmiş ve içme suyu standartları (Çizelge 4.6.) ile belirlenen standartların üzerinde yer almıştır. Bu konsantrasyon standartların üzerinde olmasına rağmen alıcı ortam olan dereye ulaştığında seyrelmenin de etkisi ile standartların altında bir değere düşecektir. Konsantrasyonların daha fazla yükselmesi durumunda alıcı ortamlara ağır metal ve arsenik girişi gerçekleşebilir ancak maden atık kümesine kireç eklenmesiyle ağır metallerin çözünmelerinin önüne geçilerek alıcı ortama ağır metallerin karışması engellenmektedir.

Çizelge 4.6. 1993 WHO, 1998 AB, 2005 TSE 266 Standartlarının karşılaştırılması

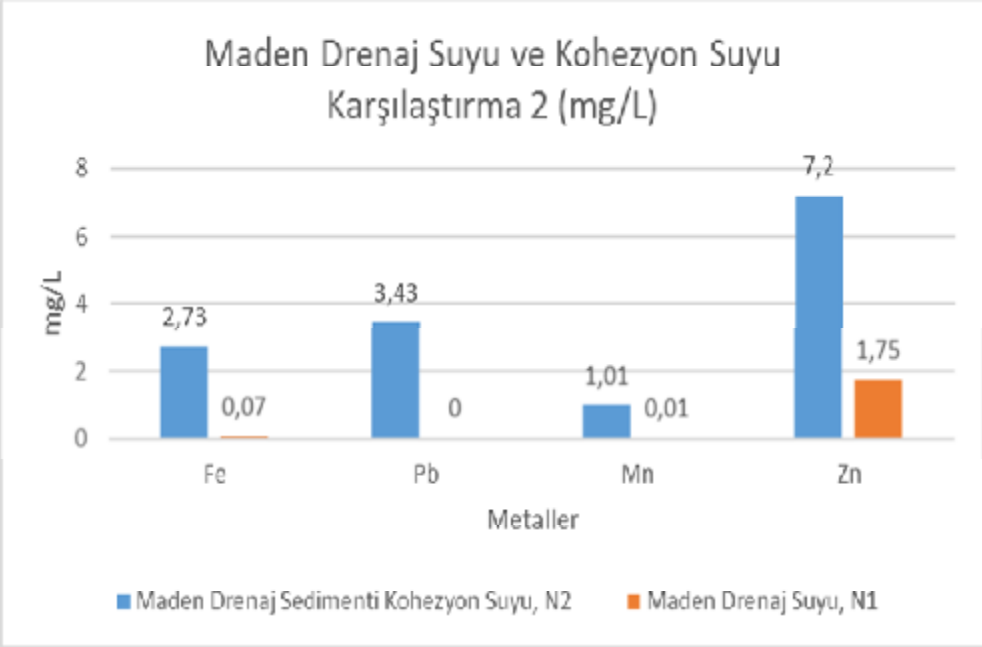
Metal	Birim	WHO	AB	TSE
Antimon	µg/L	5	5	5
Arsenik	µg/L	10	10	10
Benzen	µg/L	-	1	1
Bor	µg/L	0,3	1	1
Bromat	µg/L	-	10	10
Kadmiyum	µg/L	3	5	5
Krom	µg/L	50	50	50
Bakır	µg/L	2000	2000	2000
Siyanür	µg/L	70	50	50
Florür	µg/L	1,5	1,5	1,5
Kurşun	µg/L	10	10	10
Civa	µg/L	1	1	1
Nikel	µg/L	20	20	20
Nitrat	µg/L	50	50	50
Nitrit	µg/L	50	0,5	0,5

Buna karşılık, maden drenajı sedimentlerinin kohezyon sularında ve maden atık kümesi drenaj suyu sedimentlerinden alınan kohezyon suyu numunelerinde çeşitli metallerde TS 266 ile belirtilen standartların üzerinde konsantrasyonlar ölçülmüştür. Bech'in 1997 yılında Ku<ey Peru'daki kurşun madeni civarında yapmış olduğu benzer bir çalışmada toprak numunelerinde As, Pb, Cu, Cd, Zn, Mn ve Fe bakmış olup sırasıyla 7,67; 0,28; 5,27; 0,499; 0,77; 0,965; 0,059 gr/kg olarak tayin etmiştir.

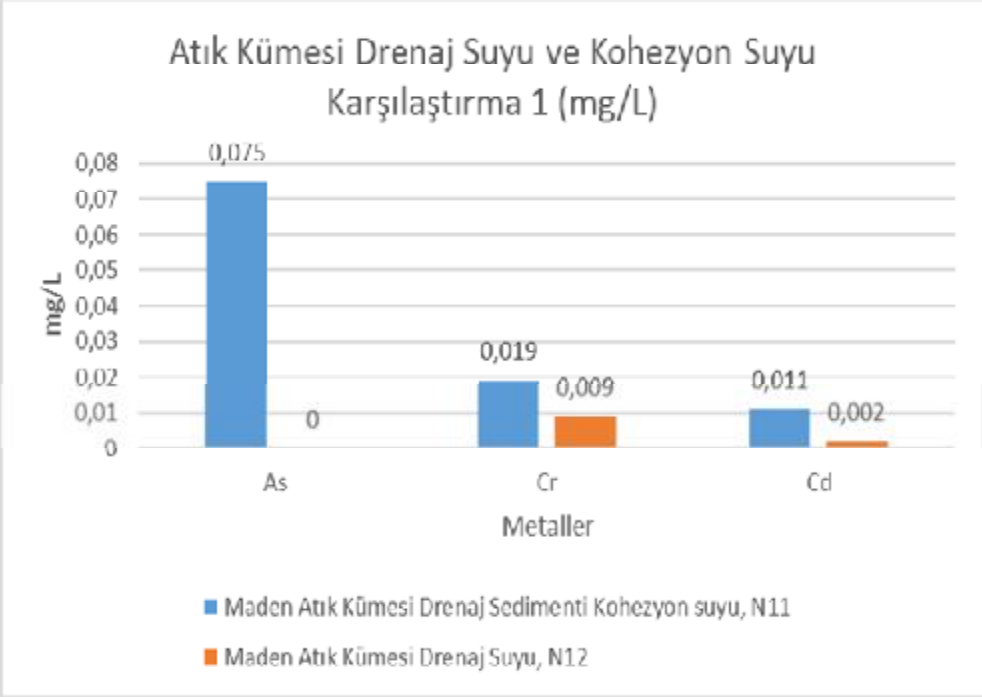
US EPA Sediment Kalite Kılavuzu sedimentlerde arsenik, krom, bakır, nikel, kurşun ve çinko konsantrasyonları sırasıyla 8, 75, 50, 50, 60 ve 200 mg/kg'ın üzerinde olan sınıfı "çok kirli" olarak tanımlamıştır. Araştırma alanındaki sediment ve toprak numuneleri arsenik konsantrasyonu 30 – 3320 mg/kg arasında değişmekte olup alınan numunelerin ortalama arsenik konsantrasyonu 630 mg/kg olarak tespit edilmiştir. (Perin, 1997). Araştırma bölgesinden alınan toprak ve sediment numunelerinin Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Mn, Pb ve Zn içerikleri sırasıyla 6,72; 0,63; 0,04; 0,03; 0,42; 131,6; 0,03; 0,84; 8,55 ve 11,52 g/kg'dır.



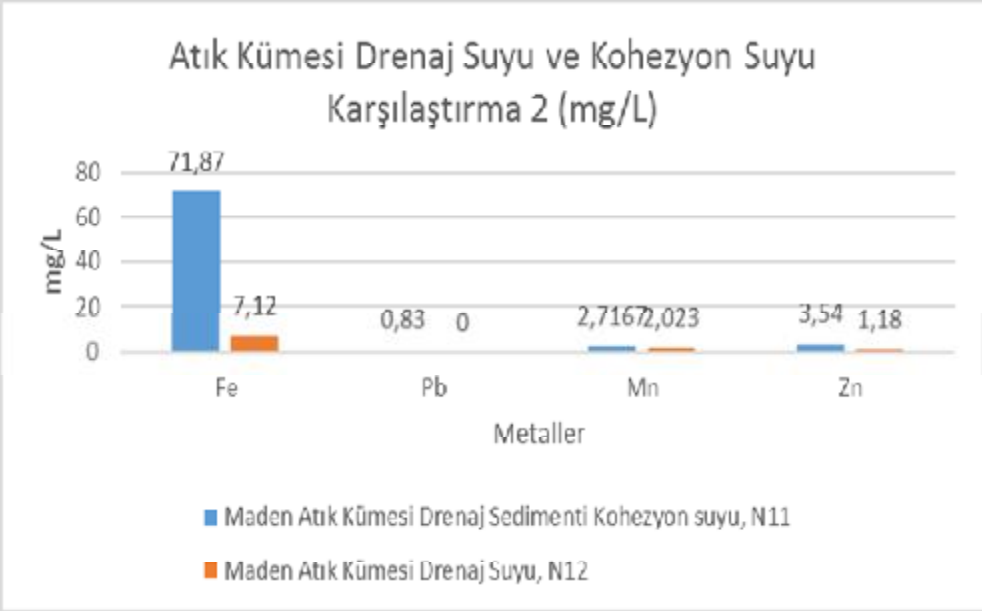
Şekil 4.24. Maden drenaj suyu ve maden drenaj sedimentlerinden toplanan kohezyon suyu numunelerindeki bazı ağır metal konsantrasyonları 1.



Şekil 4.25. Maden drenaj suyu ve maden drenaj sedimentlerinden toplanan kohezyon suyu numunelerindeki bazı ağır metal konsantrasyonları 2.



Şekil 4.26. Maden atık kümesi drenaj suyu ve maden atık kümesi drenaj sedimentlerinden toplanan kohezyon suyu numunelerindeki bazı ağır metal konsantrasyonları 1.



Şekil 4.27. Maden atık kümesi drenaj suyu ve maden atık kümesi drenaj sedimentlerinden toplanan kohezyon suyu numunelerindeki bazı ağır metal konsantrasyonları 1.

Maden drenaj sedimentlerinden alınan kohezyon suyu numunesinde mangan 1,01 mg/l, kadmiyum 0,34 mg/L, kurşun 7,05 mg/L ve krom 0,12 mg/L olarak tespit edilmiştir. Maden atıkları drenajından alınan sedimentlerin kohezyon suyu numunesinde ise daha yüksek konsantrasyon değerleri ile karşılaşılmıştır.

Bu numunede de yine yüksek mangan 2,7167 mg/L ve kurşun konsantrasyonları 1,62 mg/L ölçülmüş, bunun yanı sıra 71,87 mg/L demir ile 0,075 mg/L arsenik konsantrasyonu ölçülmüştür. Alınan toprak ve sediment numunelerinde tespit edilen arsenik konsantrasyonları, maden atıklarında yüksek miktarda arsenik bulunduğunu zaten ortaya koymaktadır. Ancak atıklara kireç eklenmesi ile pH'ın nötral düzeyde tutulması ve dolayısıyla oluşan demir hidroksit (Cozzarrelli ve ark., 2001; Smedley ve Kinniburgh, 2002; Vencelides ve ark., 2007;de Andrade ve ark., 2008) ve mangan oksit (Oscarson ve ark., 1981; 1983; Scott ve Morgan, 1995; Chiu ve Hering, 2000; Manning ve Suarez, 2000; Smedley

ve Kinniburgh, 2002; Manning ve ark., 2002; 2003; Deschamps ve ark., 2005; Amirbahman ve ark., 2006) minerallerinin arseniği adsorplanmış halde bulunduracağı düşünüldüğünden, maden atık drenajı kohezyon suyunda ölçülen bu arsenik değeri ortamda farklı bir jeokimyasal aktivitenin gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Arseniğin suda çözünmesi ancak bu demir hidroksit ve/veya mangan oksitlerin çözünmesi ile gerçekleşebilir (Smedley ve Kinniburgh, 2002; Hering ve ark., 2009). Kohezyon suyu demir konsantrasyonlarına baktığımız zaman sırasıyla, 71 ve 87 mg/L sonuçları görülmektedir. Bu değer yine sırasıyla maden atık kümesi drenaj suyundaki demir (7,12 mg/L) ile karşılaştırıldığında yaklaşık on katı bir değere sahiptir. Bu değer, sediment kohezyon sularındaki demir (hidr)oksitlerin bir jeokimyasal değişiklik sonucu çözünüp suya karıştığını göstermektedir. Nitekim maden atık kümesinde ölçülen standartların üzerindeki demir konsantrasyonları da, bu elementlerin oksitlerinin çözünmekte olduğunu doğrulamaktadır. Bu değişikliğin kaynakları net olarak bilinmemekle birlikte, ortamda oksijenin azalması ile oluşan bir indirgenme ortamının demir ve mangan (hidr)oksitlerin çözünmesine sebep olabileceği bilim adamları tarafından belirlenmiştir (Smedley ve Kinniburgh, 2002; Redman ve ark., 2002; Hering ve ark., 2009; Zhang ve ark., 2012). Nitekim drenaj suyu sediment numunesi alınırken bölgede yüksek miktarda yaprak ve benzeri bitki atıkları gözlenmiştir. Organik karbon analizi yapılmamış olmasına rağmen bu yaprakların çürümesi ile birlikte ortama ciddi bir organik karbon kaynağı sağlayacağı dolayısıyla oksijenin azalması ile birlikte indirgenme ortamı oluşacağı düşünülmektedir (Smedley ve Kinniburgh, 2002; Redman ve ark., 2002). Bu durumda demir ve mangan (hidr)oksitler çözünerek, yüzeylerine adsorplanan arseniğin suya karışması gerçekleşebilir. İndirgenme koşullarının artması durumunda yalnızca demir, mangan ve arsenik değil, diğer metallerinde çözünerek suya karışması söz konusu olacaktır. Mevcut duruma bakıldığında 0,075 mg/L arsenik konsantrasyonunun maden atık kümesi sedimentlerinin kohezyon suyunda tespit edilmisve maden atık kümesi drenaj suyunda görülmemistir.

Kohezyon suyundaki demir konsantrasyonlarının drenaj suyunun on katı civarında olması indirgenme ortamının henüz mikro düzeyde, sadece partiküller arasında yer alan suda gerçekleştiğini göstermektedir. Ancak, ortamdaki yaprak ve bitki kalıntılarının gerek mevsimsel olarak, gerek sürekli artması halinde bu konsantrasyonların maden atık kümesi drenaj suyuna geçebileceğini işaret etmektedir. Yine aynı şekilde bu drenaj suyunun yüzey veya yer altı suyuna karışması durumunda, bu alıcı ortamlarda mevcut bulunacak organik madde miktarına bağlı olarak ağır metal ve arsenik konsantrasyonlarında artışa sebep olabileceği de ayrıca önem taşımaktadır. Dolayısıyla bölgede daha detaylı bir çalışma yapılması, mevsimsel değişimler göz önüne alınarak drenaj suları ve sedimentlerin yanı sıra alıcı ortamlar olan dere, çay ve yer altı suyunda ağır metal ve arsenik yüklerinin ortaya konması gerekmektedir. Bununla birlikte ortamın oksidasyon redüksiyon potansiyeli, pH değişimi ve organik karbon miktarının da incelenmesi ağır metal ve arseniğin çözünme reaksiyonları hakkında önemli bilgiler verecektir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Adana'nın Horzum yaylası civarında bulunan işletimi durmuş bir çinko-kurşun madeni, maden drenaj ve maden atık kümesi drenaj bölgesinden alınan toprak, su, sediment ve bitki toprağı numunelerinde yapılan ağır metal ve arsenik analizleri sonucuna göre gerek maden drenaj suyu ve gerekse maden atık kümesi drenaj suyunda alıcı ortamlara ulaşacak yükseklikte bir kirlilik yüküne rastlanmamıştır. Maden atık kümesi üzerine eklenen kireç ilavesi ile pH yükseltilerek metallerin hidroksit formunda çöktürülmesi veya çöken metal hidroksitlerin üzerine adsorplanması sağlanmıştır. Böylece ağır metallerin ve arseniğin suya karışması engellenmiştir.

Yapılan analizlerde, özellikle maden atık kümesi drenaj sedimentinden alınan kohezyon suyu numunesi, yüksek miktarda çözünmüş demir, mangan ve arsenik içermektedir. Maden atık kümesi drenaj kanalında yoğun miktarda yaprak ve bitki kalıntıları gözlemlenmiş ve bu kalıntıların çürümesi dolayısıyla sedimentlerdeki organik karbon miktarının yükseldiği ve bir indirgeyici ortam oluştuğu düşünülmektedir. Demir ve mangan oksitlerin bu koşullarda indirgenmesi ve çözünmesi dolayısıyla arseniğin de kohezyon suyuna karışması muhtemeldir. Tespit edilen bu ağır metallerin kohezyon suyunda olması, alıcı ortam için herhangi bir tehlike teşkil etmemektedir. Kohezyon suyunda rastlanan demir, mangan ve arseniğin ortamda çözünme ve kohezyon suyundaki artış sebeplerini incelemek gerekmektedir. Ayrıca bölgenin mevsimsel olarak denetlenmesi ve artış görüldüğünde, bu durumun alıcı ortamlara olan etkilerini belirlemek üzere daha detaylı bir çalışma yapılması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

Ağca, N., 1998. Atıksuların Toprak Ekosistemine Etkileri, 1. Atıksu Sempozyumu Bildiri Kitabı, Kayseri, s:5-8.

Alirzayeva, E. G., Shirvani, T. S., Yazıcı, M. A., Alverdiyeva, S. M., Shulurov, E. S., Özturk, l., Alizade, V. M. ve Çakmak, I., 2006. Heavy Metal Accumulation in Artemisia and Foliaceous Lichen Species from the Azerbaijan Flora. Forest Snow and Landscape Research, 80(3): 339-348.

Amirbahman, A., Kent, D.B., Curtis, G.P., J.A. Davis. 2006. Kinetics of Sorption and Abiotic Oxidation of Arsenic(III) by Aquifer Materials. Geochimica et Cosmochimica Acta. 70:3:533-547.

Arora, M., Kiran, B., Rani, S., Rani, A., Barinder, K. ve Mittal N., 2008. Heavy Metal Accumulation in Vegetables Irrigated with Water from Different Sources. Food Chemistry, 111, 811-815.

Ashraf, M.A., Maah, M.J., Yusoff, I., Gharibreza, M.M., 2010. Heavy Metals Accumulation and Tolerance in Plants Growing on Ex-Mining Area, Bestari Jaya, Kuala Selangor, Peninsular, Malaysia, International Conference on Environmental Engineering and Applications (ICEEA 2010)

Asklund R. & Eldvall B. 2005. Contamination Of Water Resources In Tarkwa Mining Area Of Ghana. Yüksek Lisans Tezi, Department Of Engineering Geology, Lund University, Sweden.

Avcıl E., 2005. Zonguldak İli Merkezindeki Ağır Metal Birikiminin Biyomonitör Olan Karayosunları Üzerinden Araştırılması, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak.

Babalonas, D., Karataglis, S., V. Kabassakalis. 1987. Zinc, Lead and Copper Concentrations in Plants and Soils from Two Mines in Chalkidiki, North Greece. Journal of Agronomy & Crop Science. 158:87-95.

Başkaya, H.S. ve Teksoy, A. , 1997. Topraklarda Ağır Metaller ve Ağır Metal Kirliliği, I. Uludağ Çevre Mühendisliği Sempozyumu, Bursa, 763-771.

Bech, J., Poschenrieder, C., Llugany, M., Barcelo, J., Tuma, P., Tobias, F.J., Barranzuela, J.L., Vasquez, E.R., 1997. Arsenic and Heavy Metal Contamination of Soil and Vegetation Around a Copper Mine in Northern Peru, The Science of the Total Environment 203, 83 – 91.

Benvenuti M., Mascaro I., Lattanzi P., Parrini P. AND Tanelli G., 1997. Mine Waste Dumps And Heavy Metal Pollution In Abandoned Mining District Of Boccheggiano Southern Tuscany, Italy, Environmental Geology, 30: 238-243

Bissen M., Frimmel F. H., 2003, Arsenic – A Review. Part 1: Occurrence, Toxicity, Speciation, Mobility, Acta Hydrochim. Hydrobiol. 31, 1, 9-18.

Bhumbla, D.K., R.F. Keefer. 1994. Arsenic Mobilization and Bioavaliability in Soils. In: Nriagu, J.O. Editor. Arsenic in the Environment, Part 1. Cycling and Characterization. New York: John Wiley & Sons. P 51-58.

Bowen H.J.M., Environmental Geochemistry of The Elements, 1979. New York : Academic Press, 333.

Çakıroğlu M. E., 2009. Demir Oksitler ile İçme Sularından Arsenik Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, İstanbul Teknik Üniversitesi

Çetiner, E.G., Ünver, B., Hindistan, M.A., 2006. Maden Atıkları ile İlgili Mevzuat: Avrupra Birliği ve Türkiye, Madencilik, 45(1), 23 – 24 Ziraat Fakültesi Dergisi, 19:93-108.

Çevre ve Orman Bakanlığı, 2005. Toprak Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği Resmi Gazete (25831).

Çiftçi, H., Akçil, A., 2006. Asit Maden Drenajı Giderilmesinde Uygulanan Biyolojik Yöntemler, Madencilik, Vol 45, No. 1,35-45.

Chen, C.J., Chen. CL., Hsu, L.Y., Chou, W.L., Lin, Y.C., Tseng, M.P., Chiou, H.Y., Y.M. Hsueh. 2001. Biological Gradient Between Long-Term Arsenic Exposure and Cancer Risk in Taiwan. Toxicology. 164: (1-3)S: 17-18.

Cozzarelli, I.M., Bekins, B.A., Baedecker, M.J., Aiken, G.R., Eganhouse, R.P. and M.E. Tuccillo. 2001. Progression of Natural Attenuation Processes at a Crude-oil Spill Site. 1. Geochemical Evolution of the Plume. Journal of Contaminant Hydrology. 53:3-4:369-385.

Chiu, V.Q. ve J.G. Hering. 2000. Arsenic adsorption and oxidation at manganite surfaces. 1. Method for simultaneous determination of adsorbed and dissolved arsenic species. Environmental Science and Technology. 34:10:2029-2034.

Davies B.E., 1980. Applied Soil Trace Elements, John Wiley and Sons, NY.

Deschamps, C.S., Chong, G. Escudero, L., Mur, J.J.P., C. Pedros-Alio. 2007. Microbial Precipitation of Arsenic Sulfides in Andean Salt Flats. Geomicrobiology Journal. 24:2:111-123.

Down C.G. and J. Stocks, 1997a. Environmental Impact of Mining, Applied Science Publishers Ltd., London, 371.

Dudka, S.; Adriano, D. C., 1997. Environmental impacts of metal ore mining and processing: A review. J. Environ. Qual., 26 (3), 590602 (13 pages).

Duke, C.V.A. ve Williams, C.D, 2008, Soil Pollution. In: Chemistry for Environment and Earth Sciences. CRC Press: Taylor and Francis Group.

Ekotek Çev. Dan., 2014. Doğan Regülatörü ve HES ÇED Raporu, Ankara.

Environmental Protection Agency (EPA), 2001a. Toxic Release Inventory National Report. Washington, D.C., USA.

Environmental Protection Agency (EPA), Method 3051A. 2007. Microwave Assisted Acid Digestion Of Sediments, Sludges, Soils and Oils.

E.U. Council Directive 98/83/EC, 1998, Quality of Water Intended for Human Consumption, Official Journal of the European Communities.

Fazal, A., Kawachi, T., E. Ichion. 2009. Extent and Severity of Groundwater Arsenic Contamination in Bangladesh. Water International. 26: (3): 370-379.

Gupta, V.K., Saini, V.K., Jain, Neeraj, 2005. Adsorption of As (III) from Aqueous Solutions by Iron Oxide-Coated Sand, Journal of Colloidal and Interface Science, 288, 55 – 60

Gutierrez M., Mickus K., 2016, Abondened Pb- Zn Mine Mining Wastes and Their Mobility As Proxy to Toxicity : A Review, Science of the Total Environment 565, 392-400.

Gündüz, T., 2004, Çevre Sorunları, Üçüncü baskı, Gazi Büro Kitabevi, Ankaras. 1, 49-58, 131-147.

He T.Y., Fıtzmaurıce A.G., Bilgin A., Choı S., 2010, Geochemial Processes Controlling Arsenic Mobility in Groundwayer: A Case Study of Arsenic Mobilization and Natural Attenuation, Applied Geochemisty 25, 69-80

Hering J.G., O'Day P.A., Ford, R.G., He, Y.T., Bilgin, A.A., Reisinger, H.J., D.R. Burris. 2009. MNA as a Remedy for Arsenic Mobilized by Anthropogenic Inputs of Organic Carbon. Ground Water Monitoring δ Remediation. 29:3:84-92.

Herpin, U., Berlekamp J., Markert B., Wolterbeek B., Grodzinska K., Siewers U., Lieth H., Weckert V., 1996, The Distribution Of Heavy Metals In A Transect Of The Three States The Netherlands, Germany and Poland,

Determined With The Aid Of Moss Monitoring, The Science of the Total Environment, Vol. 187, pp. 185-198.

Herreweghe, S. V., Swennen R., Cappuyns V., 2002, Chemical Associations of Heavy Metals and Metalloids in Contaminated Soils Near Former Ore Treatment Plants, A Differentiated Approach with Emphasis on pHstat_leaching, Journal of Geochemical Exploration, 76, 113-138

IUPAC Technical Report, 2002, "Heavy Metals" – A Meaningless Term?, Pure Appl. Chem., Vol. 74, No: 5, pp. 793 – 807.

Joshi A., Chaudhuri M., 1996, Removal of Arsenic from Ground Water by Iron Hydroxide Coated Sand, Journal of Environmental Engineering, 769-771.

Jung, M.C., Thornton, I., 1996, Heavy Metal Contamination of Soils and Plants in the Vicinity of a Lead-Zinc Mine, Korea, Applied Geochemistry, Vol 11, pp 53 – 59

Jung, M.C., Thornton, I., Chon, H.T., 2002, Arsenic, Sb and Bi contamination of soils, plants, waters and sedimentts in the Vicinity of the Dalsung Cu-W mine in Korea, The Science of the Total Environment 295, 81-89

Jung M.C., 2008, Heavy Metal Concentrations in Soils and Factors Affecting Metal Uptake by Plants in the Vicinity of a Korean Cu-W Mine, Sensors, 8, 24 - 13

Kabata-Pendias, A. ve Pendias, H. 2001, Trace Element in Soil and Plant. (3rd ed.) USA: CRC Press.

Kachenko, A. ve Singh, B. (2004). Heavy Metals Contamination of Home Grown Vegetables Near Smelters in NSW. SuperSoil 2004: 3rd Australian New Zealand Soils Conference. 5-9 December 2004. University of Sydney, Australia.

Kalinbacak, K., Tongarlak, Ş., Gürbüz, M.A., 2000, Mikro Element ve Ağır Metal Analizleri İçin Bitki Örneklemesi İle Yeterlilik ve Toksik Seviyeleri, s. 3-9, Ankara.

Karakaş D., 2000. "Ağır Metallerin Toksik Etkileri" TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Eğitim Notları.

Kartinen E. O., Martin J., 1995, An Overview of Arsenic Removal Processes, Desalination, 103, 79-88

Krasnodebska-Ostrega, B., Dmowski, K., Stryjewska, E., J. Golimowski. 2005. Determination of Thallium and Other Elements (As, Cd, Cu, Mn, Pb, Se, Sb, and Zn) in Water and Sediment Samples from the Vicinity of the Zinc-Lead Smelter in Poland. Journal of Soils & Sediments. 5:(2):71-73.

Kusin FM, Jarvis AP, 2012 Gandy CJ. Hydraulic Performance Assessment Of Passive Coal Mine Water Treatment Systems in the UK, Ecological Engineering; 49:233-243.

Kusin FM, Jarvis AP, Gandy CJ. 2014, Hydraulic Performance And Iron Removal In Wetlands And Lagoons Treating Ferruginous Coal Mine Waters, Wetlands; 34:555-564.

Kusin FM, Aris A. 2013, Anoxic Limestone Drain For Treatment Of Highly Acidic Water. In: AZ Aris, TH Tengku Ismail, R Harun, AM Abdullah, MY Ishak (Editors); Proceedings of the International Conference on Environmental Forensics, From Sources to Solution; Malaysia: Springer; 2014, p. 369-373.

Laghlimi M., Baghdad B., 2015, Characterization of Soil Heavy Metal Contamination in the Abandoned Mine of Zaida (High Moulouya, Morocco), International Research Journal of Earth Sciences, Vol 3(3), 1-3.

Landis W.G.,YU M.H., 1999, Introduction to Environmental Toxicology, Impacts on Chemicals Upon Ecological Systems, Lewis Publishers, CRC Press, USA.

Lee C.G., Chon H.T., M.J. Jung. 2001. Heavy Metal Contamination in the Vicinity of the Daduk Au-Ag-Pb-Zn Mine in Korea. Applied Geochemistry, 16;1377-1386.

Lizarraga-Mendiola L., Gonzalez-Sandoval M.R., 2008, Geochemical Behaviour of Heavy Metals in A Zn-Pb-Cu Mining Area in the State of Mexico (Central Mexico), Environmental Monitoring Assessment, 155:355-372

Lorber K.E., 2011, Umweltschadstoffe, Montan Universitat.

Liu Y.G., Zhang, H.Z., Zeng, G.M., Huang, B.R., LI, X., 2006, Heavy Metal Accumulation in Plants on Mn Mine Tailings, Soil Science Society of China, 16(1), 131-136

Liu, W. X., Coveney, R. M., J.L. Chen. 2003. Environmental Quality Assessment on a River System Polluted by Mining Activities. Applied Geochemistry, 18, 749–764.

Madzin Z., Shaı-In M. Kusın F.,2015, Comparing Heavy Metal Mobility in Active and Abandoned Mining Sites at Bestari Jaya, Selangor, Procedia Environmental Sciences, 30, 232-237.

Madzin Z., Kusın F., 2016, Water Quality Monitoring for Heavy Metal Contamination Associated With Acid Mine Drainage at Abandoned and Active Mining Sites, Pahang , International Conference on Agricultural and Food Engineering, Cafei 2016-110.

Mandal B.K., Suzuki K.T., 2002, Arsenic Round The World: A Review. Talanta, 58:201-35.

Manning, B.A. ve D.L. Suarez. 2000. Modelling Arsenic(III) Adsorption and Heterogeneous Oxidation Kinetics in Soils. Science Society of America Journal. 64:1:128-137.

Manning, B.A., Fendorf, S.E., Bostick, B., D.L. Suarez. 2002. Arsenic(III) Oxidation and Arsenic(V) Adsorption Reactionson Synthetic Birnessite. Environmental Science and Technology. 36:5:976-981.

Manning, B.A., Fendorf, S.E., D.L. Suarez. 2003. Arsenic(III) Complexation and Oxidation Reactions on Soil. In Biogeochemistry of Environmentally Important Trace Elements, editörler: Y. Cai ve O.C. Braids. Washington, D.C.:American Chemical Society.

Mater, B., 1998, Toprak Coğrafyası, 263s, Çantay Kitabevi, İstanbul

Monterroso C., Rodriguez F., 2014, Heavy Metal Distribution in Mine-Soils and Plants Growing in a Pb/Zn Mining Area in NW Spain, Applied Geochemistry , 44, 3-11.

Mulligan, C., N., Wang, S., 2006. Occurrence of arsenic contamination in Canada sources, behavior and distribution, Science of the Total Environment, 366, 701 – 721.

MTA, Adana İli Maden ve Enerji Kaynakları, 2001.

Navas – Acen A., Sharrett A.R., Silbergeld E.K.., Schwartz B.S., Nachman K.E., Burke T.A., 2005, Arsenic Exposure and Cardiovascular Disease: A Systematic Review of the Epidemiologic Evidence, Am. J. Epidemiol, 162:1037-1049.

Navorro M.C., C. Perez-Sirvent, M.J Martinez-Sainchez, 2007, Abandoned mine sites as a source of contamination by heavy metals: A Casestudy In A Semi-Arid Zone. Journal of Geochemical Exploration , 96: 183-193.

Nostrand V., 1964, International Encyclopaedia of Chemical Science. New Jersey.

O'day P.A. 2006, Chemistry and Mineralogy of Arsenic, Elements, Vol 2, pp 77-83.

Öztürk M., 2009, Ağır Metal Kirlilik Haritası Çıkartılmalı, www.mozturk.com, web sitesi yayınlar, haberler.

Oscarson, D.W., Huang, P.M., W.K. Liaw. 1981. Role of Manganese in the Oxidation of Arsenite by Fresh-Water Lake-Sediments. Clays and Clay Minerals. 29:3:219-225.

Oscarson, D.W., Huang, P.M., Liaw, W.K., U.T. Hammer. 1983. Kinetics of Oxidation of Arsenite by Various Manganese Dioxides. Soil Science Society of America Journal. 47:4:644-648.

Perin, G., Bonardi, M., Fabris, R., Simoncini, B., Manente, S., Tosi, L. & Scotto, S. 1997. Heavy Metal Pollution in Central Venice Lagoon Bottom Sediments: Evaluation of Metal Bioavailability by Geochemical Speciation Procedure. Environmental Technology 18 593-604.

Perez-Lopez, R., Quispe, D., Castillo, J. ve Nieto J.M.. 2011. Acid Neutralization by Dissolution of Alkaline Paper Mill Wastes and Implications for Treatment of Sulfide-Mine Drainage. American Minerologist. 96, 5-6, 781-791.

Plaster, E.J., 2003, Heavy Metals Contamination: Soil Sciences and Management. (4th ed.) Thomson Delmar Learning.

Redman, A.D., Macalady, D.L., D. Ahmann. 2002. Natural Organic Matter Affects Arsenic Speciation and Sorption onto Hematite. Environmental Science and Technology. 36:13:2889-2896.

Rotkittikhun, P., Kruatrachue, M., Chaiyarat, R., Ngernsansaruay, C., Pokethitiyook, P., Paijitprapaporn, A., Baker, A.J.M., 2006, Uptake and Accumulation of Lead by Plants from the Bo Ngam Lead Mine Area in Thaliand, Environmental Pollution, 144, 681- 688.

Schwab P., Zhu D.,2007, Heavy Metal Leaching From Mine Tailings As Affected By Organic Amendments, 98: 2935-2941

Scott, M.J. ve J.J. Morgan. 1995. Reactions at Oxide Surfaces. 1. Oxidation of As(III) by Synthetic Birnessite. Environmental Science and Technology. 29:8:1898-1905.

Smedley P.L., Kinnburg D.G., 2002, A Review of the Source, Behaviour and Distribution of Arsenic in Natural Waters, Applied Geochemistry, 17:517-568

Sriporn PrdadiT et al., 2013, Arsenic Cadmium and Lead Concentrations in Sediment and Biota, Procedia - Social and Behavioral Sciences, , 573-580

Tessıer A, Campbell P.G.C., Bısson M.,1979, Sequential Extraction Procedure fort he Speciation of Particulate Trace Metals, Analytical Chemistry, Vol 51, No 7, 844

Thornton I.,1995, Metals in the Global Environment — Facts and Misconceptions, ISBN/ISSN, 1-895720-09-5, ICME, Ottawa.

Thornton, I.,1980, Geochemical aspects of Heavy Meal Pollution and Agriculture in England and Wales. In Inorganic Pollution and Agriculture (April, 1977 London U.K.) pp.105 – 125. Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, U.K., Ref. Book 326. HMSO

TSE, 1997, TS266 Türk İçme Suyu Standartları, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

Varalakshimi, L. R. ve Ganeshamurthy, A. N., 2010, Heavy metals Contamination of Water Bodies, Soils and Vegetables in Peri Urban Areas of Bangalore City of India. 19th. World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World. 1 – 6 August 2010. Brisbane, Australia.

Vencelides, Z., Sracek, O., H. Prommer. 2007. Modelling of Iron Cycling and Its Impact on the Electron Balance at a Petroleum Hydrocarbon

Contaminated Sitein Hnevice, Czech Republic. Journal of Contaminant Hydrology. 89:3-4:270-294.

Wang S. ve Mulligan C.N, 2005, Occurrence of Arsenic contamination in Canada: Sources Behavior And Distribution. Science of the total Environment, pg. 366: 701-721

Wang, H.B et al., 2007, Uptake and Accumulation of Arsenic by 11 Pteris Taxa from Southern China, Environ. Pollut. 145, 225–233.

Welch, A.H., Lico, M.S., J.L. Hughes. 1988. Arsenic in Ground-Water of the Western United States. Ground Water 26, 333–347.

Widerlung A., Ingri J., 1995, Early Diagnosis of Arsenic in Sediments of the Kalix River Estuary, Northern Sweden, Chemical Geology, Vol. 125, 3-4,185-196.

World Health Organization, 1993, Guidelines for Drinking –Water Quality.

Wong, J.W.C., IP, C.M., Wong, M.H., 1998, Acid-forming capacity of Lead-Zinc Mine Tailings and its Implicationss for Mine Rehabilitation, Environ. Geochem. Health 20, 149 – 155.

www.earthworksaction.org/AbandonedMineLegacy.cfm (Erişim tarihi: Ekim 2011)

www.safewater.org (Erişim Tarihi: Kasım, 2011).

www.tu.org/conservation/abandoned-mines-western-us/abandoned-mine-impacts (Erişim Tarihi : Ekim, 2011).

www2.cedgm.gov.tr/dosya/cevreatlasi/madencilik.pdf (Erişim Tarihi: Şubat, 2012)

Yan, X.P., Kerrich R., Hendry M.J., 2000, Distribution of Arsenic (III), Arsenic (IV) and Total Inorganic Arsenic in Porewaters from a Thck Till and Clay-Rich Aquitard Sequence, Saskatchewan, Canada, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol 62, No 15, pp 2637-2648

Zhang, L., Jin, Y., Lu, J., Zhang, C., 2009, Concentration , Distribution and Bioaccumulation of Mercury in the Xunyang Mercury Mining Area, Shaanxi Province, China, Applied Geochemistry 24, 950- 956.

Zhang, G.S., Liu, H.J., Qu, J.H., W. Jefferson. 2012. Arsenate Uptake and Arsenite Simultaneous Sorption and Oxidation by Fe-Mn Binary Oxides: Influence of Mn/Fe Ratio, pH, Ca2+, and Humic Acid. Journal of Colloid and Interface Science. 366:1:141-146.

ÖZGEÇMİŞ

1988 yılında Mersin'de doğdum. 2005 yılında Ö.Ç. Bilfen Lisesi'nden mezun olup aynı yıl Çukurova Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü'nde eğitime başladım. Şu an Şişecam Düzcam grubunda çevre mühendisi olarak çalışmaktayım.