



Yerbilimleri, 2020, 41 (1), 56-85, DOI:10.17824/yerbilimleri.693508

Hacettepe Üniversitesi Yerbilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi Bülteni

Bulletin of the Earth Sciences Application and Research Centre of Hacettepe University

Flotasyon Tesis Atıklarının Asit Üretme Potansiyeli ve Kirliliğin Önlenmesi, Gümüşhane, KD Türkiye

Acid Production Potential of Flotation Plant Tailings and Pollution Prevention, Gumushane, Turkey NE

SELÇUK ALEMDAĞ *¹, ENVER AKARYALI ¹, MEHMET ALİ GÜCER ¹

¹Gümüşhane Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 29100, Gümüşhane, Türkiye

Geliş (received): 24 Şubat (February) 2020

Kabul (accepted) : 25 Nisan (April) 2020

ÖZ

Madencilik faaliyetlerindeki çevre kirliliğinin birincil kaynağını, çoğunlukla metalik, kömür ve asfaltit madenlerinde meydana gelen asit drenajı oluşturmaktadır. Bu çalışmada, Pb-Zn cevherleşmesinin flotasyon tesisi atıklarının asit üretme potansiyelleri jeokimyasal analizler, kısa-dönem temas sızıntı testleri ve Asit-Baz Muhasebesi (ABM) işlemlerini kapsayan statik testlerle incelenmiştir. İşlenen cevherin mineral parajenezini başlıca pirit, kalkopirit, sfalerit ve galen mineralleri oluşturmaktadır. Cevherli atık örneklerinin iz element konsantrasyonlarında, özellikle S, Zn, Cu, As, Sb, Cd, Hg, Ag ve Bi gibi potansiyel toksik metallerdeki yüksek zenginleşme cevherin türü ile doğrudan ilişkili olup, yeraltı suyunu kirlenme potansiyeline sahiptir. Kısa-dönem temas sızıntı testlerine göre, örneklerin pH değerleri (9.55-10.60, n= 10), kıta içi su kaynaklarının kalite sınıflandırmasına göre, dördüncü-sınıf (IV) kalite sularını işaret etmektedir. Bununla birlikte, sülfid-sülfür (%S⁻²: 2.92-3.98, n= 10), Net Nötralizasyon Potansiyeli (NNP; -32 kg CaCO₃/t -149 kg CaCO₃/t, n= 10) ve Nötralizasyon Potansiyel Oranı (NPO; 0.20-0.80, n= 10) değerleri cevherli atık malzemenin potansiyel asit üreticisi olduğunu göstermektedir. Baraj eksen yeri ve rezervuar alanında açılan sondaj kuyularında kaya kütle geçirimsizliğini değerlendirmek için lugeon deneyleri yapılmış ve geçirgen özellikte ($K= 2 \times 10^{-6}$ m/s) olduğu belirlenmiştir.



*Selçuk ALEMDAĞ selcukalemdag@gmail.com

¹Gümüşhane Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 29100, Gümüşhane, Türkiye, ORCID 0000-0003-2893-3681

¹Gümüşhane Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 29100, Gümüşhane, Türkiye, ORCID 0000-0003-1495-9186

¹Gümüşhane Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 29100, Gümüşhane, Türkiye, ORCID 0000-0002-9075-3350

Rezervuar alanını geçirimsiz hale getirmek için 40-50 cm kalınlığında kil serilerek sıkıştırılmış, oluşan kesit sonlu elemanlar yöntemi ile modellenerek geçirimsizlik ve atıksu deşarjları belirlenmiştir. Sonlu elemanlar sızma analizi ile yapılan modellemede, temel kaya üzerinde 5m derinlikte elde edilen deşarj değeri 5.63×10^{-8} m³/s ve temel kaya kütlelerinin geçirimsizlik değeri ise 9.79×10^{-10} m/s olarak belirlenmiştir. Buna ilaveten atık baraj alanı, jeosentetik kil membran, jeomembran ve drenaj jeokompozit gibi jeotekstiller kullanılarak tamamen geçirimsiz hale getirilmiştir. Bu uygulamalar sayesinde, flatasyon tesisi atıklarının olası asit üretme potansiyellerinden kaynaklanacak yüzey ve yeraltı suyu kirliliği önlenmiş olacaktır.

Anahtar Kelimeler: Asit Üretme Potansiyeli, Asit-Baz Muhasebesi, Çevresel Değerlendirme, Jeokimya, Sızma Analizi, Sonlu Elemanlar Yöntemi.

ABSTRACT

The primary source of environmental pollution in mining activity is acid drainage, which mostly occurring metallic, coal, and asphaltite mines. In this study, the acid producing potential of Pb-Zn mineralization from flotation plant tailings was investigated by geochemical analysis and static tests including short-term contact leakage tests and Acid-Base Accounting (ABM) processes. The mineral assemblage of the processed ore mainly consists of pyrite, chalcopyrite, sphalerite, and galena minerals. The high enrichment in trace element concentrations of ore-bearing tailings samples, especially in potentially toxic metals such as S, Zn, Cu, As, Sb, Cd, Hg, Ag, and Bi is directly related to the type of mineralizations, and they have the potential to contaminate groundwater. According to short-term contact leaching tests, the pH (9.55-10.60, n= 10) values of samples indicated that they are four-class (IV) quality by classification of the intra-continental water resources. Besides, sulphide-sulfur (%S⁻²: 2.92-3.98, n= 10), Net Neutralization Potential (NNP; -32 kg CaCO₃/t -149 kg CaCO₃/t, n= 10), and Neutralization Potential Ratio (NPR; 0.20-0.80, n= 10) values show that the ore-bearing tailings material has an acid production potential. Lugeon tests were carried out to evaluate rock mass permeability in drilling wells drilled in the dam axis location and reservoir area and it was determined to be permeable (K= 2×10^{-6} m/s). In order to make the reservoir impermeable, 40-50 cm thick clay was laid and compacted, and the formed section was modeled by finite elements method, and permeability and wastewater discharges were determined. In the modeling with finite element seepage analysis, the wastewater discharge value obtained at a depth of 5m from

the foundation excavation was determined as $5.63 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$. Also, the permeability value for the reservoir area was determined as $9.79 \times 10^{-10} \text{ m/s}$ after the applied clay compaction process. In addition, the environment will be completely impermeable as a result of laying geotextiles such as geosynthetic clay membrane, geomembrane and drainage geocomposite on the bottom of the reservoir area to prevent a possible chemical leakage. Thanks to these applications, surface and groundwater pollution will be prevented due to the potential of acid production of flotation plant tailings.

Keywords: *Acid Producing Potential, Acid-Base Accounting, Environmental Assessment, Geochemistry, Seepage Analysis, Finite Elements Method.*

GİRİŞ

Toplumların gelişmesinde geçmişten günümüze anahtar bir parametre olan madencilik faaliyetlerinin gelecekte de devam edeceği bir gerçektir. Bununla birlikte, metalik maden üretimi, su ve toprak gibi diğer hayati kaynaklar üzerinde, özellikle de asit maden drenajı (AMD) olarak bilinen, sülfür ve kömür madenciliğinden kaynaklanan metal yüklü asit çözeltilerinin oluşumu önemli çevresel etkilere sahiptir. AMD genel olarak pirit, kalkopirit, galen, sfalerit ve pirotin gibi sülfürlü minerallerin atmosferik koşullar altında, bazen de *Acidophilic bacterium* ve *Acidithiobacillus ferrooxidans* mikrobiyolojik organizmaların katkısıyla, hava (oksijen) ve su ile reaksiyona girerek kimyasal oksitlenmenin gerçekleşmesi ve bunların neticesinde drenaj sularının asidik karakter kazanması olayı olarak tanımlanmaktadır (Singer ve Stumm, 1970; Sobek vd., 1978; EPA, 1994b; Skousen vd., 2000; Price, 2003; Lottermoser, 2010; Dold, 2014, 2017; Akaryalı vd., 2018). Sülfür içeren mineraller, madencilik faaliyetleri sırasında veya sonrasında, oksijen ve suyla reaksiyona girdiğinde bazı potansiyel toksik metaller (Fe, Pb, Cu, Zn vb.) çözünerek drenaj suyuna asidik karakter verir ve AMD oluşumu gerçekleşir (Morin ve Hutt, 2001; Dold vd., 2009).

AMD, herhangi bir insan etkisi olmadan doğal olarak ortaya çıkabileceği gibi, madencilik faaliyetleri, karayolu inşaatı ve/veya şev çalışmalarını gibi antropojenik faaliyetlerden de kaynaklanabilmektedir. Volkanojenik masif sülfür, yüksek sülfürlü epitermal, porfir bakır ve skarn cevherleşmeleri AMD oluşumu ile ilişkili en yaygın maden yataklarını oluşturmaktadır. Son yıllarda hem abiyotik hem de biyotik sistemlerde pirit oksidasyon kinetiği üzerinde de bir dizi çalışma gerçekleştirilmiştir (örneğin, Boon ve Heijnen, 1998;

Holmes ve Crundwell, 2000; Descostes vd., 2004; Gleisner vd., 2006; Brunner vd., 2008; Ma ve Lin, 2013; Jia vd., 2018).

Önceki çalışmalarda, araştırmacıların genellikle AMD oluşumu ve potansiyel çevresel sonuçlarının anlaşılmasına odaklanmış oldukları gözlenmektedir (örneğin, Lawrence vd., 1989; Blowes ve Jambor, 1990; Gray, 1997; Price, 2003; Cidu ve Frau, 2009). Bu çalışmada ise Gümüşhane'de faaliyet gösteren Gümüştaş Madencilik çinko-kurşun-bakır cevherleşmesinin zenginleştirme işlemi sonucu oluşan ve pirit içeren atıkların kısa süreli asit üretme potansiyeli ve çevresel etkisi incelenmiş, sonlu elemanlar yöntemi ile sızma analizi yapılarak baraj eksen yeri ve rezervuar alanı temel kayasının geçirimsizlik sınırlarının derinlikle değişimi belirlenmiştir. Ayrıca, rezervuar alanı geçirimsizliği için doğal kil serip sıkıştırma ve jeosentetiklerin kullanımı da değerlendirilmiştir.

ÇALIŞMA ALANININ KONUMU VE JEOLJİSİ

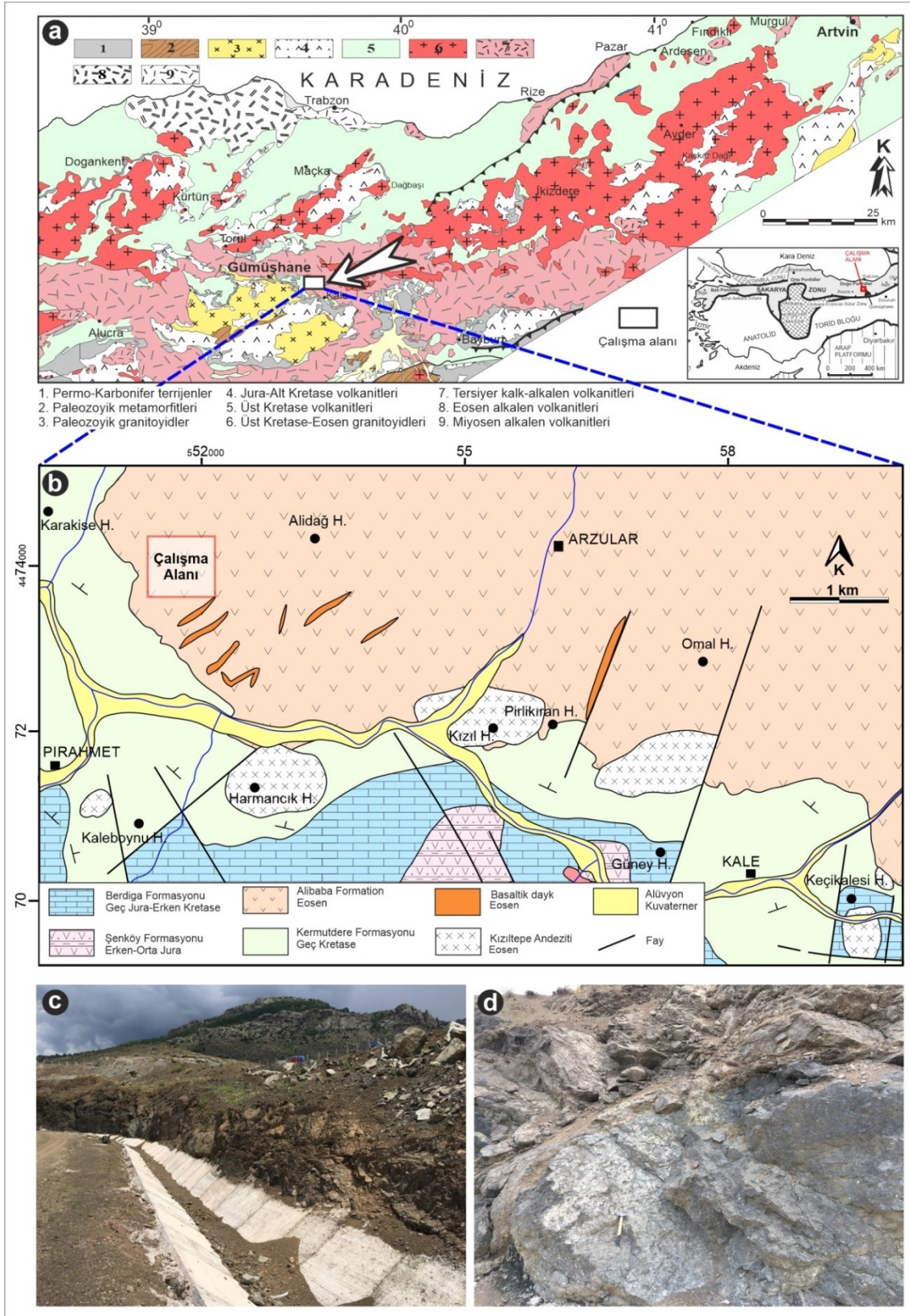
Çalışma alanı, Gümüşhane il merkezinin yaklaşık 10 km doğusunda, Yeniyol-Arzular mevkiinde yer almaktadır (Şekil 1). Çalışma alanının içerisinde yer aldığı, Türkiye'nin önemli bir bölümünü oluşturan ve Karadeniz'in güneydoğu kesimi boyunca uzanan Doğu Pontid orojenik kuşağı, tektonik olarak Sakarya Zonu'nun doğu kesimini teşkil etmektedir (Okay ve Tüysüz, 1999; Şekil 2a).

Alp-Himalaya metalojenik kuşağın önemli bir parçası olan Doğu Karadeniz bölgesinde, volkanizma ile ilişkili masif sülfid yatakları, porfiri Cu, Au, Mo yatakları, skarn ve epitermal damar tip Cu, Pb, Zn, Au ve Ag yatakları başta olmak üzere çok sayıda ve farklı tiplerde maden yatakları gözlenmektedir (Güven, 1993; Tüysüz, 2000; Lermi, 2003; Demir vd., 2008, 2013; Sipahi, 2011; Akaryalı ve Tüysüz, 2013; Akaryalı ve Akbulut, 2016; Akaryalı, 2016; Sipahi vd., 2020; Demir ve Dişli, 2020).



Şekil 1. Çalışma alanının konumu ve atık barajının genel görünümü.

Figure 1. The location of the study area and a general view of the waste dam.



Şekil 2. a) Doğu Pontidler'in basitleştirilmiş jeoloji haritası (Güven, 1993; Aydınçakır, 2012 ve Yücel vd., 2017'den değiştirilerek). **b)** Çalışma alanı ve yakın çevresinin jeoloji haritası (Eyüboğlu vd., 2013'den değiştirilerek). **c ve d)** Çalışma alanında Alibaba Formasyonu'na ait andezitler.

Figure 2. a) Simplified geological map of the Eastern Pontides (modified after Güven, 1993; Aydınçakır, 2012 and Yücel et al., 2017). **b)** Geological map of the study area (modified after Eyüboğlu et al., 2013). **c and d)** Andesites from the Alibaba Formation in the study area.

Bununla birlikte, cevherleşmenin çoğunlukla gözleendiği Tersiyer volkanitleri Gümüşhane yöresinde yaygın olarak yüzeylenmektedir (Arslan vd., 1997; Aslan, 2010; Alemdağ, 2015; Şahin ve Kaygusuz, 2016; Gücer vd., 2017; Sipahi vd., 2019).

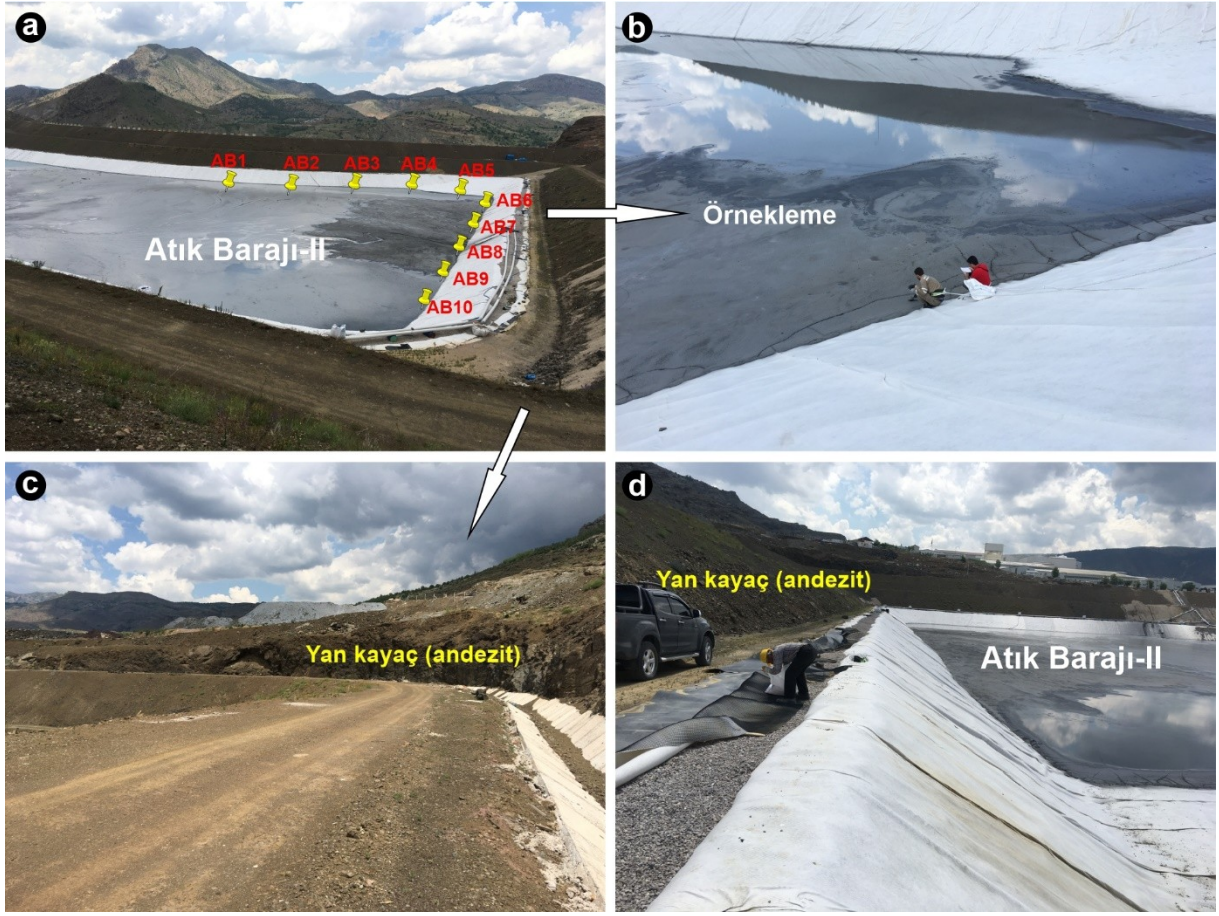
Çalışma konusunu oluşturan atık depolama tesisi Eosen yaşlı andezit ve bazalt ile bu kayaların piroklastitlerinden oluşan Alibaba Formasyonu (Tokel, 1972) üzerinde yer almaktadır (Şekil 2b). Tüm bu birimler Eosen yaşlı Kızıltepe Andeziti ile bazik dayklar tarafından kesilmiştir. Alibaba Formasyonu, genel olarak tabanda kumtaşı ve tüfit ara katkılı nummulitli kireçtaşları ile başlayarak, üst seviyelere doğru andezit, bazalt ve ilişkili piroklastikleri, bazaltik-andezitik aglomera, lapilli tuf ve tuf ardışımı ile devam etmektedir. Birim, yer yer aşınmış olarak bulunan kireçtaşı, kumtaşı, marn tuf aralanması ile son bulmaktadır. Çalışma alanı ve yakın çevresinde çoğunlukla gri, siyahımsı-gri renklere gözlenen andezit ve bazalt türü volkanik kayalar en yaygın litolojiyi oluşturmaktadır (Şekil 2c ve 2d). Bol çatlaklı ve çoğunlukla ayrılmış olan bu volkanitlerde, silikleşme, koyu yeşil rengin hâkim olduğu kloritleşme ve ayrıca çatlaklar boyunca yerleşen kalsit damarları sıkça gözlenmektedir. Andezitler başlıca plajiyoklas, hornblend (amfibol) ve opak mineralleri içermektedir.

ÖRNEKLEME VE ANALİTİK YÖNTEM

AMD oluşumunu belirleyebilmek amacıyla flotasyon tesisi cevherli atıklarının yer aldığı atık barajından 10 adet (AB1-AB10) örnek alımı gerçekleştirilmiştir (Şekil 3). Alınan örnekler üzerinde tüm kayaç jeokimyası analizleri, temas sızıntı suyu ve Asit-Baz Muhasebesi (ABM) testleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, tesis alanında yapılan iyileştirme çalışmaları sonlu elemanlar yöntemi kullanılarak yapılan sızıntı analizleri ile modellenmiştir.

Örneklerin kimyasal bileşimlerini ortaya koymak amacıyla tüm kayaç kimyası analizleri SGS Laboratuvarında (Ankara) gerçekleştirilmiştir. Analizlerde, ana oksitler İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektrometresi (ICP-AES), iz elementlerden As, B, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Sb, Th ve W İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) ve Ag ile Zn ise Atomik Absorbsiyon Spektrometresi (AAS) ile analiz edilmiştir. Örnekler halkalı öğütücü yardımı ile toz haline getirilmiş, 0.2 gr alınarak 1.5 gr LiBO₂ ile karıştırılmış ve % 5 HNO₃ içeren bir sıvı içinde çözündürülmüştür. Ana elementler %

ağırlık, iz elementler ise ppm mertebesinde ölçülmüştür. Ateşte kayıp miktarını belirlemek için örnekler 105°C'de 24 saat süreyle fırında kurutulmuş ve nemi uzaklaştırılmıştır.



Şekil 3. a ve b) Atık barajında gerçekleştirilen örnekleme işlemi. **c) ve d)** Yan kayaçların (Alibaba Formasyonu) genel görünümü.

Figure 3. a and b) Sampling from the waste dam. **c and d)** General view of the host rocks (Alibaba Formation).

Karbondioksit ve sülfür gazı ölçümleri için %2'lik C ve %1'lik S standartları kullanılmıştır. Sonrasında ise yaklaşık 1 saat süreyle 1000°C'lik sıcaklığa maruz bırakılmıştır. Isıtmadan önce ve sonraki ağırlıklar kontrol edilerek su, karbondioksit ve sülfür kayıpları belirlenmiş ve iki tartı arasındaki farkın yüzdesi alınarak örneklerin ateşte kayıp miktarları tespit edilmiştir.

Kısa süreli sızıntı oluşturma davranışlarını belirleyebilmek amacıyla temas sızıntı (contact leachate) testleri, Gümüşhane Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı, Uygulama ve Araştırma Merkezinde gerçekleştirilmiştir. Cevherli atıktan alınan örnekler "modifiye US EPA (United States Environmental Protection Agency) 1312" standardına göre 24 saat süreyle 3:1 sıvı/katı oranlı saf su (deiyonize) temas sızıntı testine tabi tutulmuştur. Ölçüm sırasında çökelmeyi önlemek amacıyla %65'lik suprapur nitrik asit (HNO₃)'den, %2'lik

HNO₃ çözelti hazırlanıp su numunelerine ilave edilmiştir. Hazırlanan çözeltilerden itibaren iz element derişimlerinin belirlenmesinde Agilent 7700 marka ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer) cihazı kullanılmıştır.

ABA testleri SGS Dilovası Çevre Laboratuvarı (Kocaeli)'nda yaptırılmış olup, analizlerde, karbon (toplam) ve karbonat ölçümlerinde TS 12089 EN 13137; sülfür (toplam) ölçümlerinde ISO 15178, Fizz testinde SOBEK ve diğer parametrelerde ise TS EN 15875 analiz/ölçüm metodu kullanılmıştır. C-S analizleri için; öncelikle kurutulup, öğütülmüş ve elenmiş numunenin C ve S miktarları yüksek sıcaklıkta cihazda yakılarak sonuçları % olarak alınmıştır. Bu sonuçlar toplam karbon ve toplam sülfür miktarlarını vermekte olup, elde edilen sülfür miktarından, "% sülfid sülfür x 31.25" formülü kullanılarak, Asit Üretme Potansiyeli (AP) hesaplanmıştır. Örnekler üzerine asit ilave edilip, dinlendirildikten sonra yüksek sıcaklıkta cihazda yakılarak sonuçları % olarak alınmış ve bu sonuçlardan SO₄-S ve CO₃ miktarları belirlenmiştir. Nötralizasyon Potansiyeli (NP) analizleri için; öncelikle kurutulup, öğütülmüş ve elenmiş numuneden 2 g alınıp, üzerine 90 mL su ilave edilmiş ve 15 dakika karıştırılmıştır. 15 dk sonra pH ölçümü yapılmış ve pH değeri ve zamanı kaydedilmiştir. 1 N HCl ile pH 2-2.5 aralığına indirilmiştir. İlave edilen HCl miktarı kaydedilip 22 saat bekletilmiş ve 22 saat sonunda pH tekrar ölçülmüştür. pH değeri 2.5'in üzerinde olması durumunda tekrar 1 N HCl ilave edilerek, ilave edilen HCl miktarı kaydedilmiştir. 2 saat daha bekletilen numunenin toplam 24 saat sonunda pH'ı tekrar ölçülmüştür. Aynı işlemler tekrar edilerek son (final) pH kaydedilmiştir. 24 saat sonunda 0.1 N NaOH ile pH 8.33 olana dek titre edilmiş ve NaOH sarfiyatı kaydedilmiştir. Harcanan HCl ve NaOH miktarlarından NP hesaplanmıştır. Hesaplamalarda "NP = 50 x (1 N HCl x eklenen toplam HCl-0.1 N NaOH x eklenen NaOH)" formülü kullanılmıştır. Bu metod ile örneklerin macun pH, sülfid (S²⁻), AP, NP, NNP (NP-AP) ve NPO (NP/AP) parametreleri elde edilmiştir.

Baraj eksen yerindeki kaya kütlelerinin geçirimsizlik özellikleri hem yerinde deneyler, hem de sonlu elemanlar tabanlı sızma analizi ile Phase² 8.0 bilgisayar programı kullanılarak belirlenmiştir. Geçirimsizliğin belirlenmesinde; açılmış olan araştırma sondajlarında basınçlı su testleri (BST) yapılmış ve kaya kütlelerinin Lugeon (Lugeon, 1933) değerleri belirlenmiştir. Deney esnasında 10 atm basınca çıkılamadığı seviyelerdeki geçirimsizliği hesaplamak için Nonveiller (1989) tarafından önerilen eşitlik (1) kullanılmıştır.

$$LU = \frac{Q * 10}{P * L} \quad (1)$$

Burada; LU: Lugeon değerini (l/dak/m), Q: Kuyuya verilen su miktarını (l/dak), L: Kademe boyu (m) ve P: Uygulanan gerçek basınç (kg/cm²) değerlerini göstermektedir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Cevherli Atık Örneklerinin Jeokimyası

Atık barajından alınan cevherli atık örneklerinin kimyasal bileşimlerini ortaya koymak ve metal salınımlarını belirleyebilmek amacıyla yapılan tüm kayaç kimyası analizlerine ait sonuçları ve ölçüm sınırları Çizelge 1 ve Çizelge 2’de sunulmuştur. Bununla birlikte, örneklerdeki zenginleşme/tüketilme miktarını görebilmek amacıyla Ortalama Yer Kabuğu Oranları (OYKO; Yaroshevsky, 2006) ile de karşılaştırılmıştır.

Örneklerin ana oksit bileşimlerinin OYKO değerlerine kıyasla; SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, K₂O, TiO₂ ve P₂O₅ konsantrasyonlarında 3 ila 20 kata kadar azalmaların olduğu, buna karşın, CaO, Fe₂O₃, MgO ve MnO değerlerinin ise zenginleştiği belirlenmiştir (Çizelge 1, Şekil 4a). Bu durum, cevherli malzemelerin işleme süreci ve zenginleştirme işlemleri ile bağlantılı olarak bünyesinde bulunan Si, Al, Na, K, Ti, P gibi elementlerin uçucularla birlikte kayaçlardan uzaklaştığını ve Ca, Fe, Mg ve Mn gibi elementler bakımından ise zenginleştiğini göstermektedir. Bununla birlikte, cevherleşmeden kaynaklı alterasyonlara bağlı olarak ateşte kayıp (AK) değerlerinin de oldukça yüksek (%27.18 - %31.37, n= 10) çıktığı görülmüştür.

Çizelge 1. Cevherli atık örneklerinin ana oksit (% ağırlık) analiz sonuçları.

Table 1. Results of major oxide (wt %) analysis of ore-bearing tailings samples.

| Ana Oksitler | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | Fe ₂ O ₃ ^T | MgO | Na ₂ O | K ₂ O | TiO ₂ | MnO | P ₂ O ₅ | Cr ₂ O ₃ | A.K. | Toplam |
|--------------|--|--------------------------------|--------------|---|--------------|-------------------|------------------|------------------|-------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------|--------|
| DL* | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | | |
| OYKO** | 53.54 | 15.87 | 9.41 | 8.71 | 5.44 | 2.66 | 1.09 | 0.97 | 0.164 | 0.189 | 0.03 | | |
| Örnek No | Atık barajı örnekleri (cevherli atıklar) | | | | | | | | | | | | |
| AB1-T | 10.21 | 2.96 | 27.15 | 9.53 | 16.56 | 0.15 | 0.33 | 0.15 | 2.08 | 0.06 | DLA | 30.09 | 99.28 |
| AB2-T | 10.56 | 3.50 | 26.25 | 9.43 | 16.57 | 0.13 | 0.38 | 0.16 | 2.04 | 0.07 | DLA | 29.94 | 99.04 |
| AB3-T | 11.37 | 3.95 | 25.85 | 8.66 | 15.89 | 0.12 | 0.50 | 0.16 | 2.10 | 0.08 | DLA | 29.86 | 98.56 |
| AB4-T | 10.63 | 3.20 | 26.42 | 9.36 | 16.08 | 0.12 | 0.41 | 0.15 | 2.14 | 0.07 | DLA | 29.26 | 97.85 |
| AB5-T | 10.43 | 3.36 | 25.37 | 8.70 | 15.21 | 0.16 | 0.44 | 0.14 | 1.90 | 0.07 | DLA | 29.93 | 95.72 |
| AB6-T | 10.16 | 2.96 | 26.58 | 7.75 | 15.11 | 0.14 | 0.40 | 0.13 | 1.83 | 0.07 | DLA | 30.54 | 95.67 |
| AB7-T | 10.36 | 2.88 | 25.86 | 8.05 | 15.43 | 0.11 | 0.37 | 0.14 | 1.86 | 0.06 | DLA | 30.55 | 95.67 |
| AB8-T | 10.28 | 2.05 | 25.23 | 9.02 | 15.64 | 0.11 | 0.28 | 0.11 | 1.91 | 0.05 | DLA | 30.62 | 95.29 |
| AB9-T | 10.75 | 3.20 | 25.90 | 7.43 | 15.98 | 0.10 | 0.43 | 0.14 | 1.96 | 0.07 | DLA | 31.37 | 97.32 |
| AB10-T | 10.41 | 3.66 | 24.16 | 7.06 | 14.13 | 0.12 | 0.49 | 0.15 | 1.91 | 0.07 | DLA | 27.18 | 89.35 |

*DL: Dedeksiyon Limiti, **OYKO: Ortalama Yer Kabuğu Oranı (Yaroshevsky, 2006), A.K.: Ateşte Kayıp, DLA: Dedeksiyon Limiti Altında, OYKO konsantrasyonlarının üzerinde çıkan değerler koyu renkte gösterilmiştir.

Çizelge 2. Cevherli atık örneklerinin iz element (ppm) analiz sonuçları.**Table 2.** Results of trace element (ppm) analysis of ore-bearing tailings samples.

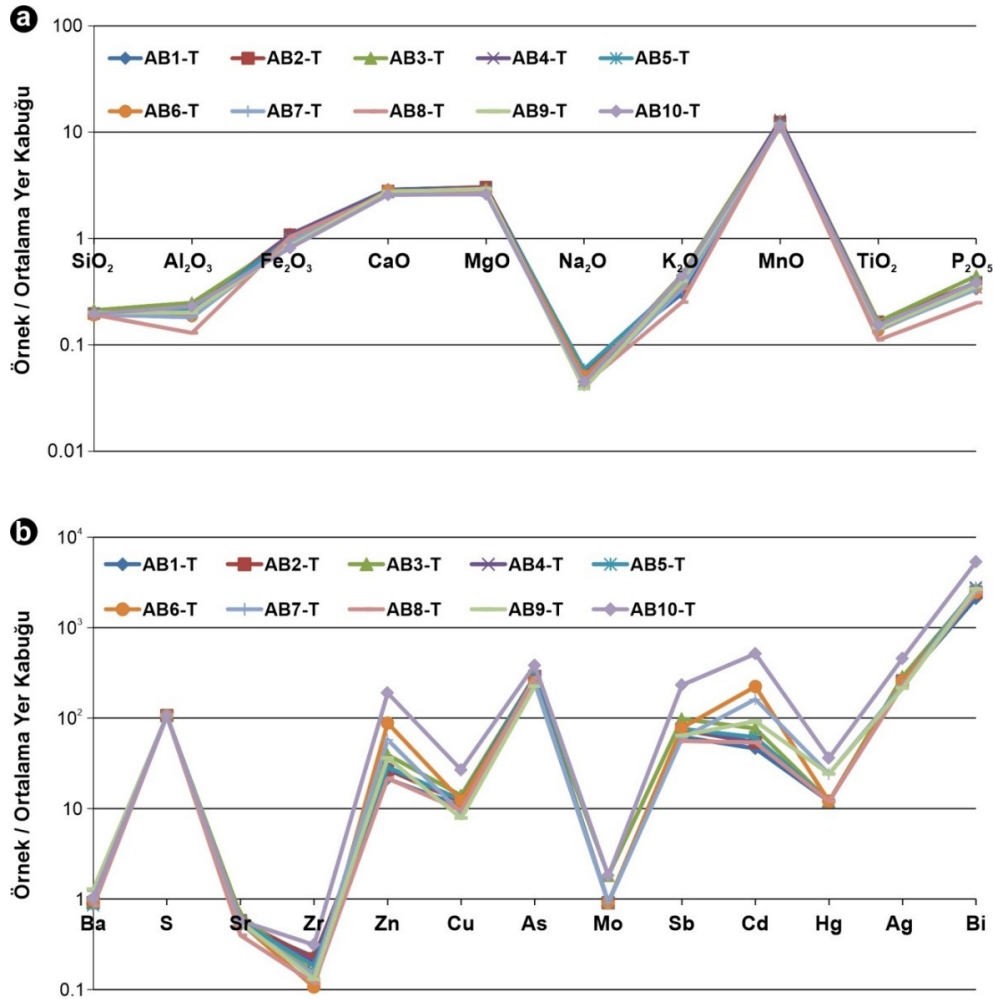
| İz Elementler | Ba | S | Sr | Zr | Zn | Cu | Y | Th | As | W | Mo | Sb | Cd | Hg | Ag | Bi |
|---------------|--|--------|------|-----|-------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|-------|------|-------|
| DL* | 10 | 1 | 10 | 10 | 10 | 0.5 | 10 | 20 | 3 | 10 | 1 | 5 | 1 | 1 | 2 | 5 |
| OYKO** | 650 | 470 | 340 | 170 | 83 | 47 | 29 | 13 | 1.7 | 1.3 | 1.1 | 0.5 | 0.13 | 0.083 | 0.07 | 0.009 |
| OYKOx3*** | 1950 | 1410 | 1020 | 510 | 249 | 141 | 87 | 39 | 5.1 | 3.9 | 3.3 | 1.5 | 0.39 | 0.249 | 0.21 | 0.027 |
| Örnek No | Atık barajı örnekleri (cevherli atıklar) | | | | | | | | | | | | | | | |
| AB1-T | 581 | >50000 | 176 | 39 | 1771 | 497 | DLA | DLA | 469 | DLA | 1 | 31 | 6 | 1 | 17 | 19 |
| AB2-T | 590 | >50000 | 195 | 37 | 2242 | 558 | DLA | DLA | 489 | DLA | 1 | 37 | 7 | DLA | 18 | 22 |
| AB3-T | 595 | >50000 | 227 | 26 | 3262 | 656 | DLA | DLA | 496 | DLA | 2 | 49 | 10 | 1 | 20 | 24 |
| AB4-T | 584 | >50000 | 185 | 34 | 2325 | 586 | DLA | DLA | 491 | DLA | 1 | 38 | 7 | 1 | 17 | 25 |
| AB5-T | 552 | >50000 | 191 | 31 | 2396 | 580 | DLA | DLA | 475 | DLA | 1 | 38 | 8 | 1 | 18 | 24 |
| AB6-T | 633 | >50000 | 186 | 18 | 7317 | 576 | DLA | DLA | 420 | DLA | 1 | 39 | 29 | 1 | 18 | 22 |
| AB7-T | 785 | >50000 | 180 | 25 | 4779 | 420 | DLA | DLA | 421 | DLA | 1 | 30 | 21 | 2 | 16 | 25 |
| AB8-T | 544 | >50000 | 135 | 20 | 1788 | 451 | DLA | DLA | 473 | DLA | DLA | 28 | 7 | 1 | 16 | 22 |
| AB9-T | 833 | >50000 | 191 | 22 | 3008 | 368 | DLA | DLA | 383 | DLA | DLA | 32 | 12 | 2 | 15 | 24 |
| AB10-T | 657 | >50000 | 196 | 53 | 15742 | 1258 | DLA | DLA | 653 | DLA | 2 | 116 | 67 | 3 | 32 | 48 |

*DL: Dedeksiyon Limiti, **OYKO: Ortalama Yer Kabuğu Oranı (Yaroshevsky, 2006), A.K.: Ateşte Kayıp, DLA: Dedeksiyon Limiti Altında, OYKO konsantrasyonlarının üzerinde çıkan değerler koyu renkte gösterilmiştir.

İz elementlerde OYKO değerlerinin 3 katına kadar zenginleşme kabul edilebilir sınırlar dâhilinde değerlendirilmekte olup, özellikle potansiyel toksik metallerin OYKOx3 değeri üzerine çıkması çevresel açıdan ciddi riskler doğurabilmektedir. Bu nedenle örneklerin hem OYKO, hem de OYKOx3 değerleri ile karşılaştırılmıştır (Çizelge 2). Buna göre; cevherli atık örneklerine ait iz elementlerden Ba, Sr, Zr ve Mo konsantrasyonlarının OYKO değerlerine yakın ve bazı örneklerde de altında çıktığı (Şekil 4b); Y, Th ve W değerlerinin ise ölçülemeyecek kadar düşük olduğu tespit edilmiştir. Ancak, S, Zn, Cu, As, Sb, Cd, Hg, Ag ve Bi elementlerinin oldukça yüksek oranda zenginleştiği belirlenmiştir (Şekil 4b).

Kükürt (S) elementinde OYKO değeri 470 ppm ve OYKOx3 değeri 1410 ppm iken, atık örneklerinde bu değer %5'in üzerinde (>50000 ppm olarak) ölçülmüştür. Benzer şekilde, Zn elementi için sırasıyla OYKO ve OYKOx3 değerine göre en fazla 83 ppm ve 249 ppm seviyelerinde olması gerekirken, örneklerdeki konsantrasyonu 1771-15742 ppm arasında (n= 10) değişmektedir. Bir diğer potansiyel toksik metal olan Cu elementi, örneklerde 47 ppm ile 141 ppm aralığında dağılım sergilemektedir. Zenginleşmenin en yüksek gözlemlendiği diğer elementlerden As ve Bi sırasıyla 383-653 ppm (OYKO: 1.7 ppm; OYKOx3: 5.1 ppm) ve 19-48 ppm (OYKO: 0.009 ppm; OYKOx3: 0.027 ppm) arasında değişmektedir. Sb elementinin OYKO ve OYKOx3 değeri sırasıyla 0.5 ppm ve 1.5 pmm iken, atık

örneklerinde bu değerler 28-116 ppm aralığındadır. Benzer zenginleşmeler Cd (6-67 ppm), Hg (1-3 ppm) ve Ag (15-32 ppm) elementlerinde de gözlenmektedir (Çizelge 2, Şekil 4b). Sözkonusu tesiste çinko-kurşun-bakır zenginleştirmesi yapılmakta olup, işlenen cevherin mineral parajenezi başlıca pirit (FeS_2), kalkopirit (CuFeS_2), sfalerit (ZnS) ve galen (PbS) minerallerinden oluşmaktadır. Dolayısıyla cevherli atık örneklerindeki S, Zn, Cu, As, Sb, Cd, Hg, Ag ve Bi elementlerin konsantrasyonlarındaki OYKOx3' göre artışlar, su kirliliği oluşturma potansiyeline sahip olduğu ortaya konmuştur (Çizelge 2).



Şekil 4. Cevherli atık örneklerinin **a)** ana (%ağ.) ve **b)** iz (ppm) elementlerinin zenginleşme oranları (ortalama yer kabuğu bileşenleri Yaroshevsky, 2006'dan alınmıştır).

Figure 4. Enrichments of the **a)** major (wt %) and **b)** trace (ppm) elements of the ore tailings samples (average Earth's crust compositions from Yaroshevsky, 2006).

Cevherli Atık Örneklerinin Su Kalitesi Standartları ve Maden Drenaj Suları ile Karşılaştırılması

Atık barajında olası sızıntılar ile ilgili değerlendirmeler yapmak amacıyla kısa-dönem temas sızıntı testleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Çizelge 3'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar aynı zamanda kıta içi su kalite standartları (RG28483, 2012) ve maden drenaj

suları (Ficklin vd., 1992; Plumlee vd., 1992, 1999) ile karşılaştırılmıştır. Kısa-dönem temas sızıntı testleri, su kirliliği oluşturma potansiyeline sahip elementler olarak belirlenen metallerin çözünerek su ile sızıntıya geçme durumlarının değerlendirilmesine olanak tanımaktadır.

Çizelge 3. Cevherli atık örneklerinin kısa-dönem temas sızıntı testi (mg/l) sonuçları.

Table 3. Results of short-term contact leach tests (mg/l) of the ore-bearing tailings samples.

| | pH | Na | Al | Cd | Co | Cr | Cu | Fe | Mn | Ni | Pb | Zn | Ba |
|--|---|------|-------|--------|--------|--------|-------|--------|-------|-------|--------|--------------|-------|
| Kıta içi Yerüstü Su Kaynaklarının Sınıflarına Göre Kalite Kriterleri* | | | | | | | | | | | | | |
| I | 6.5-8.5 | 125 | ≤0.3 | ≤0.002 | ≤0.01 | ≤0.02 | ≤0.02 | ≤0.3 | ≤0.1 | ≤0.02 | ≤0.01 | ≤0.2 | ≤1 |
| II | 6.5-8.5 | 125 | ≤0.3 | 0.005 | 0.02 | 0.05 | 0.05 | 1 | 0.5 | 0.05 | 0.02 | 0.5 | 2 |
| III | 6.0-9.0 | 250 | 1 | 0.007 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 5 | 3 | 0.2 | 0.05 | 2 | 2 |
| IV | <6.0 veya >9.0 | >250 | >1 | >0.007 | >0.2 | >0.2 | >0.2 | >5 | >3 | >0.2 | >0.05 | >2 | >2 |
| Örnek | Atık barajından alınan cevherli atık örnekleri | | | | | | | | | | | | |
| AB1 | 10.40 | 2.36 | 0.015 | <0.002 | <0.001 | <0.002 | 0.015 | <0.001 | 0.002 | 0.001 | 0.0061 | 5.405 | 0.001 |
| AB2 | 10.10 | 5.49 | 0.005 | <0.002 | <0.001 | <0.002 | 0.016 | <0.001 | 0.003 | 0.002 | <0.001 | 0.482 | 0.001 |
| AB3 | 10.15 | 5.00 | 0.034 | <0.002 | <0.001 | <0.002 | 0.029 | <0.001 | 0.002 | 0.002 | <0.001 | 0.116 | 0.001 |
| AB4 | 10.25 | 3.34 | 0.013 | <0.002 | <0.001 | <0.002 | 0.011 | <0.001 | 0.002 | 0.001 | <0.001 | 0.166 | 0.001 |
| AB5 | 10.25 | 6.44 | 0.005 | <0.002 | <0.001 | <0.002 | 0.013 | <0.001 | 0.003 | 0.001 | <0.001 | 0.254 | 0.001 |
| AB6 | 10.12 | 8.21 | 0.017 | <0.002 | <0.001 | <0.002 | 0.014 | <0.001 | 0.005 | 0.001 | <0.001 | 0.250 | 0.001 |
| AB7 | 9.55 | 4.29 | 0.045 | <0.002 | <0.001 | <0.002 | 0.009 | <0.001 | 0.006 | 0.001 | 0.0039 | 7.205 | 0.001 |
| AB8 | 10.43 | 1.86 | 0.022 | <0.002 | <0.001 | <0.002 | 0.010 | <0.001 | 0.002 | 0.001 | 0.0012 | 0.207 | 0.001 |
| AB9 | 10.10 | 1.82 | 0.000 | <0.002 | <0.001 | <0.002 | 0.010 | <0.001 | 0.003 | 0.001 | 0.0011 | 0.219 | 0.001 |
| AB10 | 10.60 | 3.44 | 0.006 | <0.002 | <0.001 | <0.002 | 0.008 | <0.001 | 0.002 | 0.002 | <0.001 | 0.045 | 0.001 |

*Su sınıfları 30.11.2012 tarih ve 28483 (değişik ibare: RG-15/4/2015-29327) sayılı 'Yerüstü Su Kalitesi Yönetimi Yönetmeliği'ne göre. Ortalamanın üzerindeki değerler koyu renkte gösterilmiştir.

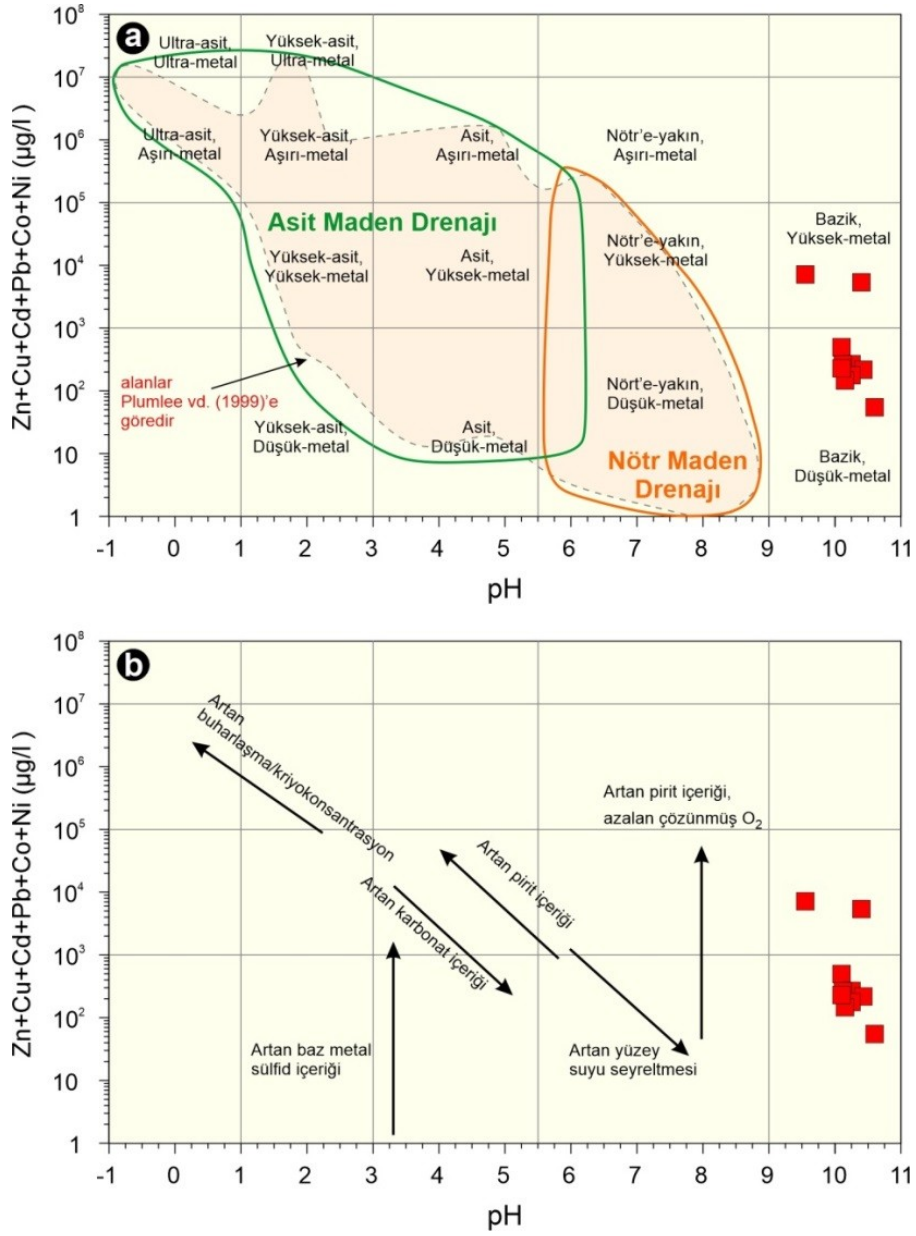
Cevherli atık örneklerinin pH değerleri 9.55-10.60 (n= 10) arasında değişmekte olup, bu değerler asidik ortamdan ziyade bazik ortama işaret etmektedir. Elde edilen değerler kıta içi su kaynaklarının kalite sınıflandırmasıyla karşılaştırıldığında, pH parametresi cinsinden dördüncü sınıf (IV) kalite sularını temsil etmektedir (Çizelge 3). Diğer elementler (Na, Al, Mn, Ba) ve potansiyel toksik metal (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn) içerikleri bakımından ise birinci sınıf (I) kalite sularına karşılık gelmektedir. Tesiste Zn-Pb flatasyon işleminin yapıldığı dikkate alındığında, AB1 ve AB7 nolu örneklerde Zn konsantrasyonlarının kabul edilebilir sınır değeri üzerinde (sırasıyla 5.4 mg/l ve 7.2 mg/l) olması, flatasyona giren cevherli örneklerdeki sfalerit (ZnS) minerali ile ilişkilidir.

Atıklarda meydana çıkan ürünün, klimatolojik koşulların, maden veya proses tesisinin ve/veya maden fazının asit maden drenajının doğası üzerindeki etkisi Ficklin diyagramları kullanılarak gösterilebilmektedir (Plumlee vd., 1999). Zn, Cu, Cd, Pb, Co, Ni gibi bazı metallerin toplamının pH'a karşı çizildiği bu grafikler maden drenaj suyu kimyasındaki farklı tortu tipleri arasındaki varyasyonları yorumlamak için kullanılabilir (örneğin, Ficklin

vd., 1992; Plumlee vd., 1992, 1999). Yukarıda bahsedilen baz metallerin, Fe, Al ve Mn gibi daha yaygın metallere göre, farklı jeolojik kontroller arasında ayırım yaparken en tanısıl elementler oldukları bilinmektedir. Örneklere ait su analiz değerleri Ficklin diyagramına aktarıldığında, cevherli atık örneklerinin (AB1 ve AB7 hariç) “bazik/düşük metal” alanında yer aldığı görülmüştür (Şekil 5a).

AB1 ve AB7 nolu atık örnekleri ise, diğer örneklerle kıyasla, nispeten yüksek Zn içeriğinden dolayı “bazik/yüksek metal” alanında yer almıştır. Tüm değerler “asit maden drenajı” ve “nötr maden drenajı” alanları dışında yer almakta olup, kısa-dönem temas sızıntı testlerine göre herhangi bir asit üretme potansiyellerinin olmayacağını işaret etmektedir. Sular tarafından drene edilen maden yataklarının pirit, baz-metal sülfid ve karbonat içeriğine göre maden ve doğal drenaj grupları sınıflamasında ise örneklerin, yukarı yönde pozitif bir dağılım sergilediği gözlemlenmiştir (Şekil 5b). Bu durum örneklerde artan pirit ve azalan çözünmüş O_2 içeriğini yansıtmaktadır. Cevherli atık örneklerindeki pirit (FeS_2) ve kalkopirit ($CuFeS_2$) minerallerinin varlığı bu durumu desteklemektedir.

Cevherli atık örneklerin kısa dönem temas sızıntı pH değerleri (9.55-10.60, n= 10) bazik ortamı ve IV. sınıf kalite sularını işaret etmesine rağmen, çözünmüş potansiyel toksik metal (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn) içeriklerinin düşük olması I. sınıf kalite su özelliğini yansıtmaktadır. Bu durum, atık depolama tesisinde kısa dönemde asit üretme potansiyelinin drenajı oluşma potansiyelinin olmayacağına veya çok düşük olacağına işaret etmektedir. Bu özellik, Ficklin diyagramlarında örneklerin Asit Maden Drenajı alanının dışında yoğunlaşması ile de desteklenmektedir.



Şekil 5. İncelenen örneklerde; **a)** Ficklin jeokimyasal sınıflama diyagramı ve **b)** sular tarafından drene edilen maden yataklarının pirit, baz-metal sülfid ve karbonat içeriğine göre maden ve doğal drenaj gruplarını gösteren sınıflama diyagramı. Alan sınırları, isimleri ve farklı drenaj bileşimlerinin sınıflandırılması Plumlee vd. (1999)'e göredir.

Figure 5. In the studied samples; **a)** Ficklin geochemical classification diagram, and **b)** classification diagram showing groupings of mine- and natural-drainage according to pyrite, base-metal sulfide and carbonate content of the mineral deposits drained by the waters. The boundaries, names of metal bins and classify different drainage compositions were originally proposed by Plumlee et al. (1999).

Asit-Baz Muhasebesi (ABM)

Metalik madenler başta olmak üzere, maden atıklarının, türüne ve boyutuna bağlı olmaksızın, asit drenajı oluşturma olasılığı her zaman bulunmaktadır. Asit drenajı

oluşturacak minerallerin aşınma potansiyellerini belirleyebilmek amacıyla, kompozisyonel analizlerden ve hesaplamalardan oluşan ABM testlerinden yararlanılmaktadır. İlk kez Smith vd. (1974) tarafından geliştirilen ve sonrasında Sobek vd. (1978) tarafından kömür madeni atıklarının asit üretme kapasitesini değerlendirmek üzere modifiye edilen ABM testleri, en genel ifade ile demir sülfür oksidasyonu tarafından asit üretim oranı ve yan kayaç mineral çözülmesi tarafından asit tüketim oranı arasındaki denge olarak tanımlanmaktadır (Smith vd., 1974, 1976; Skousen vd., 1987; Lapakko, 1992; Hossner ve Brandt, 1997; Siddharth vd., 2002). Asit üretme potansiyelini tahmin etmek için toplam sülfür (% S) veya sülfid sülfür (S⁻²) ölçümleri kullanılmaktadır.

Çalışma alanında, cevherli atık örneklerin ABM ölçüm sonuçları Çizelge 4’de verilmiş olup, macun pH değerleri 10.00-11.04 (n = 10) arasında değişmektedir. Statik test değerlendirme parametreleri dikkate alındığında (Çizelge 5), gerek temas sızıntı testleri pH sonuçlarının 5.5’in üzerinde olması (9.55-10.60, n= 10; Şekil 5a), gerekse macun pH değerlerinin >7 (Price vd., 1997; Çizelge 5) çıkması, örneklerin yeterli nötrleştirme kapasitesine sahip olduğunu ve asit üretme potansiyelinin bulunmadığını ortaya koymaktadır.

Çizelge 4. Cevherli atık örneklerinin ABM test sonuçları.

Table 4. Results of ABA tests of the ore-bearing tailings samples.

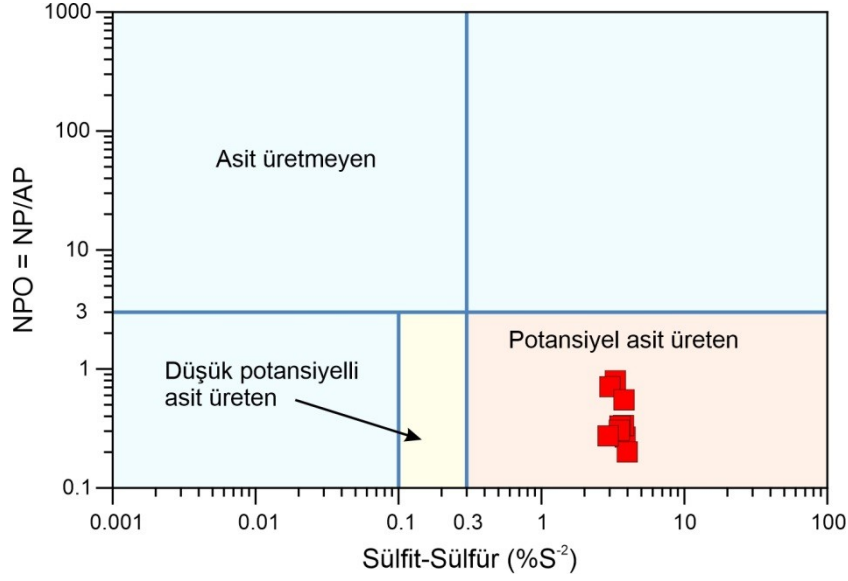
| | Macun pH | Karbon (C) (toplam) | Karbonat (CaCO ₃) | Sülfür (Toplam S) | Sülfid Sülfür (S ⁻²) | Sülfat (SO ₄ ⁻²) | ¹ NP | ² AP | ³ Net NP | ⁴ NPO |
|--------|-------------|------------------------|----------------------------------|----------------------|-------------------------------------|--|------------------------|------------------------|------------------------|------------------|
| Birimi | - | % | % | % | % | % | kgCaCO ₃ /t | kgCaCO ₃ /t | kgCaCO ₃ /t | - |
| AB1 | 10.09 | 14.46 | 72.30 | 5.77 | 3.85 | 1.92 | 48.25 | 180.31 | -132.06 | 0.27 |
| AB2 | 10.42 | 14.07 | 70.34 | 4.93 | 3.29 | 1.64 | 122.50 | 154.06 | -31.56 | 0.80 |
| AB3 | 11.04 | 13.72 | 68.58 | 4.51 | 3.01 | 1.50 | 100.00 | 140.94 | -40.94 | 0.71 |
| AB4 | 10.94 | 14.10 | 70.49 | 5.31 | 3.54 | 1.77 | 55.00 | 165.94 | -110.94 | 0.33 |
| AB5 | 10.66 | 13.98 | 69.92 | 5.62 | 3.75 | 1.87 | 58.75 | 175.63 | -116.88 | 0.33 |
| AB6 | 10.43 | 14.16 | 70.82 | 5.31 | 3.54 | 1.77 | 55.00 | 165.94 | -110.94 | 0.33 |
| AB7 | 10.14 | 14.68 | 73.41 | 5.25 | 3.50 | 1.75 | 50.00 | 164.06 | -114.06 | 0.30 |
| AB8 | 10.36 | 14.46 | 72.29 | 5.97 | 3.98 | 1.99 | 37.50 | 186.56 | -149.06 | 0.20 |
| AB9 | 10.00 | 14.33 | 71.67 | 4.38 | 2.92 | 1.46 | 37.50 | 136.88 | -99.38 | 0.27 |
| AB10 | 10.08 | 13.31 | 66.56 | 5.67 | 3.78 | 1.89 | 97.50 | 177.19 | -79.69 | 0.55 |

¹NP (Nötralizasyon Potansiyeli) = 50 x (1 N HCl x eklenen toplam HCl - 0.1 N NaOH x eklenen NaOH (Sobek vd., 1978’e göre); ²AP (Asit Üretim Potansiyeli) = % Sülfid sulfur x 31.25 (Sobek vd., 1978’e göre); ³NNP (Net Nötralizasyon Potansiyeli) = NP-AP; ⁴NPO (Nötralizasyon Potansiyel Oranı) = NP/AP; ölçü birimi ton başına kg CaCO₃ cinsinden olup, açığa çıkacağı öngörülen asidin nötrleştirilebilmesi için gerekli olan kalsit (CaCO₃) miktarı olarak ifade edilmektedir.

Çizelge 5. Statik test değerlendirme parametreleri.**Table 5.** *Static test interpretation parameters.*

| Referans | Ayrım kriteri | | |
|-------------------------------|---|---------------------------------|---------------|
| | NPO | NNP | Macun pH |
| Price vd. (1997) | <1, asit üretir (yeterli nötrleştirme kapasitesine sahip olmayan) | | pH<4, Acid |
| | 1-2, potansiyel asit üreticisi | | pH>7, Neutral |
| Soregaroli ve Lawrence (1998) | 2-4, düşük potansiyel asit üreticisi | | |
| | >4, asit üretmez (yeterli nötrleştirme kapasitesine sahip) | | |
| Brodie vd. (1991) | <1, potansiyel asit üreticisi | | |
| | 1-3, belirsiz bölge (asit üretme potansiyeli zayıf) | | |
| Ferguson ve Morin (1991) | >4, asit üretmez | | |
| | <1, asit üretir | <-20, potansiyel asit üreticisi | |
| Sobek vd. (1978) | 1-3 (1<NP/AP<3), belirsiz bölge | -20<NNP<20, belirsiz bölge | |
| | >3, asit üretmez | >20, asit üretmez | |
| Day (1989) | | <-5, asit üretir | |
| | | <10, asit üretir | |
| | | >10, asit üretmez | |

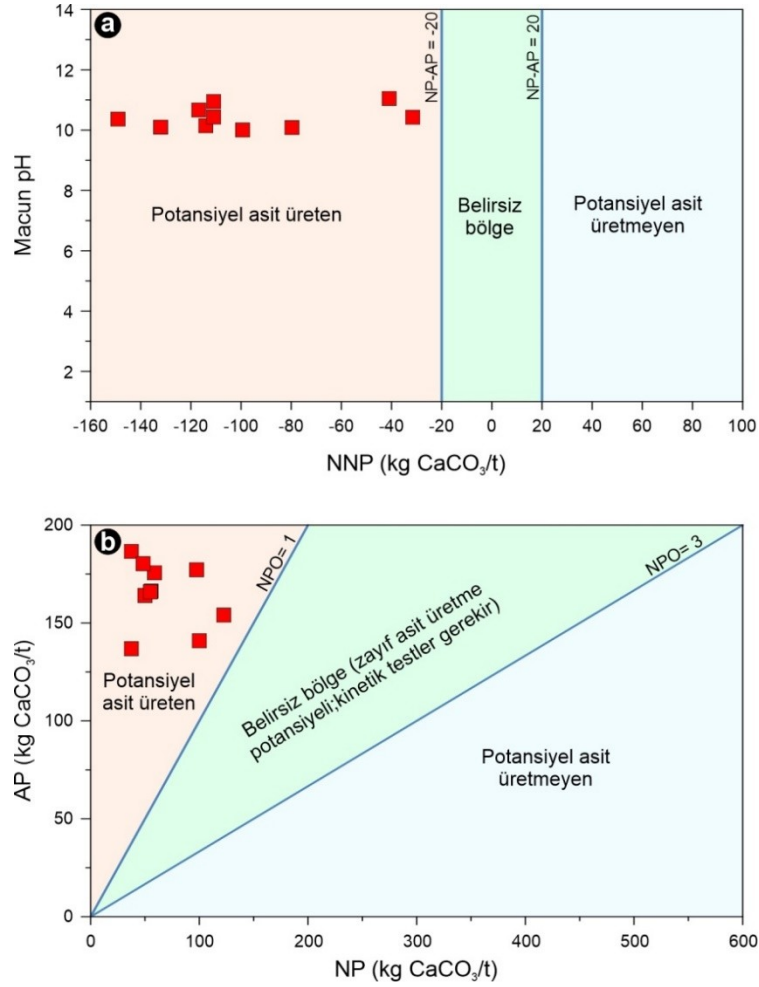
Ancak, cevherli maden atıklarının karakterizasyonunda en önemli parametrelerden biri olan sülfür (%S⁻²) miktarının ve buna bağlı olarak asit üretme potansiyelinin belirlenmesi gerekmektedir. Örneklerin S⁻² miktarının %0.1'in üzerinde olması, atık malzemenin 'potansiyel asit üreticisi' olduğunu ve statik, gerekiyorsa kinetik testlerin yapılması gerektiğini göstermektedir. Ancak tersi durum, yani S⁻²<%0.1 olması durumunda potansiyel asit üreticisi olmadığını ve asit drenajı yönünden herhangi bir problem teşkil etmeyeceğini işaret etmektedir (Sobek vd., 1978; Brodie vd., 1991; Price vd., 1997). Çalışma alanı örneklerinin S⁻² değerlerinin %2.92 - %3.98 (n = 10) arasında değiştiği belirlenmiş olup, tüm değerlerin %0.3'ün üzerinde olması, pH sonuçlarının aksine, cevherli maden atıklarının 'potansiyel asit üreten' karakterde olduğunu yansıtmaktadır (Şekil 6).



Şekil 6. İncelenen örneklerin dağılımını gösteren NPO'ya karşı Sülfür-Sülfür (%S²) diyagramı (sonuçları yorumlamak için kullanılan kriterler Sobek vd., 1978; Brodie vd., 1991; Price vd., 1997'ye göredir).

Figure 6. NPR vs Sulphide-Sulphur (%) diagram of studied samples (criteria used to interpret the results are according to Sobek et al., 1978; Brodie et al., 1991; Price et al., 1997).

Asit drenajı oluşumu tahmininde kullanılan diğer bir yöntem ise NNP parametresi olup, bir kayacın nötürleştirme (nötralizasyon) özelliği ile asit üretme potansiyeli arasındaki farkı ifade etmektedir. Birimi kgCaCO₃/t olan NNP için asit drenajı oluşturma potansiyeli açısından farklı araştırmacılar tarafından farklı oranlar önerilmiştir (Çizelge 5). Ferguson ve Morin (1991) tarafından önerilen ve büyük ölçüde kabul gören görüşe göre NNP değerinin <-20 olması, kayacın potansiyel asit üreticisi karakterini yansıtmaktadır. Cevherli atık örneklerinin ise NNP değerlerinin -32 kgCaCO₃/t ile -149 kgCaCO₃/t (n = 10) arasında değiştiği ve tamamının asit üretme potansiyeline sahip olduğu ortaya konmuştur (Şekil 7a).



Şekil 7. İncelenen örneklerin ABM diyagramları. **a)** NNP'ye karşı macun pH sınıflama diyagramı (ayırım kriterleri Ferguson ve Morin, 1991'e göredir). **b)** AP-NP sınıflama diyagramı (Sobek vd., 1978; Brodie vd., 1991; Lapakko, 2002).

Figure 7. The ABA diagrams of studied samples. **a)** Classification diagram of the samples according to Paste pH versus NNP (criteria used to interpret the results of ABA are according to Ferguson and Morin, 1991). **b)** AP vs NP classification diagram (Sobek et al., 1978; Brodie et al., 1991; Lapakko, 2002).

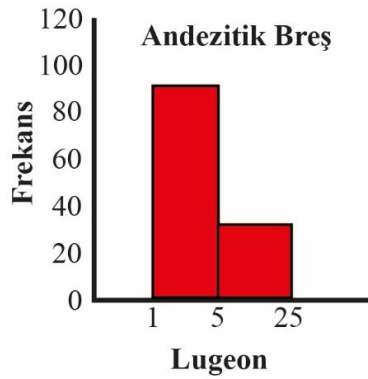
Maden atıklarının karakterizasyonunu belirlemede kullanılan en önemli parametrelerden biri de NPO değeri olup, NP/AP oranı ile elde edilmektedir. Potansiyel asit üretmeyen bir maden atığında NP değerlerinin AP değerlerinden yüksek çıkması beklenmekle birlikte, NPO değerlendirmesinde birçok araştırmacı tarafından farklı sınır değerleri önerilmektedir (örneğin, Brodie vd., 1991; Price vd., 1997; Soregaroli ve Lawrence, 1998). Ancak günümüzde yaygın olarak kullanılan ve ülkemizde maden atık yönetmeliğinde de yer alan sınır değerleri Brodie vd. (1991) tarafından önerilen değerler olup; $NPO < 1$ olması durumunda 'asit üreten', $NPO > 3$ durumunda 'asit üretmeyen' ve $1 < NPO < 3$ durumunda ise

kinetik testler gerektiren 'belirsiz bölge' olarak kabul edilmektedir. Çalışılan örneklerde NPO değerleri 0.20-0.80 (n = 10) arasından değişmekte olup, potansiyel asit üretici karakteri yansıttıkları belirlenmiştir (Şekil 7b).

Yapılan statik test sonuçları, cevherli atık örneklerinin asit üretme potansiyeline sahip olduğunu işaret etmesinden dolayı, meydana gelebilecek olası sızıntılara önlem olarak, atık depolama tesisi temel kayasının geçirimsiz hale getirilmesi için, yapılan çalışmalar aşağıda verilmiştir.

Atık Barajı Temel Kaya Kütlelerinin Geçirimsizlik Değerlendirmesi

Atık barajı temel alanının bulunduğu kaya kütleleri Alibaba Formasyonu'na ait andezitik breşlerden oluşmakta olup, akifer özelliği göstermemektedir (Alemdag, 2015). Çalışma alanında hesaplanan Lugeon değerlerinin dağılımına (Şekil 8) göre, temel kayayı oluşturan andezitik breşlerin az geçirimli-geçirimsiz özellikte olduğu belirlenmiş olup, birime ait geçirimsizlik verileri Çizelge 6'da verilmiştir.



Şekil 8. Çalışma alanındaki andezitik breşlerin Lugeon (Lugeon, 1933) değerlerinin frekans dağılım histogramı.

Figure 8. Frequency distribution histogram of Lugeon (Lugeon, 1933) values of the andesitic breccias in the study area.

Sonlu elemanlar yöntemi ile sızma (seepage) analizi

Sonlu elemanlar yöntemi mühendislik yapılarının tasarımı ve temel kaya kütle özelliklerinin değerlendirilmesinde (geçirimsizlik, duraylılık, dayanım, deformasyon, yer değiştirme, enjeksiyon derinlikleri gibi) kullanılan en geçerli uygulamalardan biri olup, günümüzde pek çok araştırmacı tarafından kullanılmaktadır (Alemdag vd. 2008; Gurocak vd. 2008; Gurocak ve Alemdag, 2012; Alemdag vd., 2019).

Çizelge 6. Lugeon (1933)'un geçirimsizlik sınıflamasına göre çalışma alanındaki andezitik breşlerin % dağılımı ve sınıflandırılması.

Table 6. The distribution (%) and classification of andesitic breccias in the study area according to the permeability classification of Lugeon (1933).

| Lugeon sınır değerleri (1/m/dak) | Kaya Sınıfı | Andezitik Breş |
|----------------------------------|---------------|----------------|
| < 1 | Geçirimsiz | 0 |
| 1 - 5 | Az Geçirimli | 75 |
| 5 - 25 | Geçirimli | 25 |
| > 25 | Çok Geçirimli | 0 |

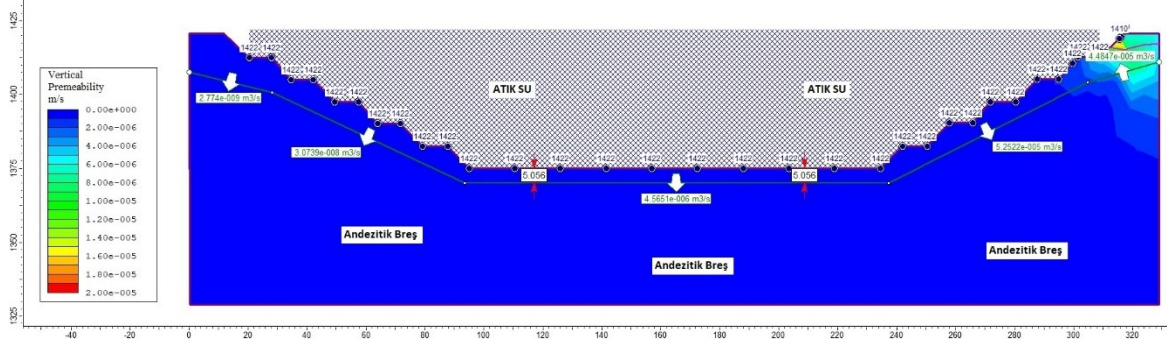
Atık barajı eksen yerinde açılmış olan SK1, SK2 ve SK3 nolu sondaj kuyularında yapılan basınçlı su deneyi ve sondaj kuyularından alınan örneklerde yapılan jeoteknik deneyler ile kaya kütle ve rezervuar alanına serilecek kil malzemenin özellikleri belirlenmiştir (Çizelge 7). İnceleme alanında baraj eksenine paralel alınan enine kesitte (Şekil 9) sonlu elemanlar tabanlı ağ sistemi oluşturulmuş ve analizde Phase² bilgisayar programı kullanılmıştır (Rocscience, 2011). İlk analizde, baraj eksen yeri sıyırma kazısı yapıldıktan sonra baraj yerinin tamamen atıksu ile dolduğu durum dikkate alınmış ve baraj tabanından 5m, sağ-sol şevlerden ise yaklaşık 10m derinlikte meydana gelebilecek su deşarjları belirlenmiştir. Ayrıca, atık baraj yeri su ile dolu iken andezitik breşlerdeki düşey geçirimsizlik de tespit edilmiştir.

Çizelge 7. Sayısal analizde kullanılan parametreler.

Table 7. The parameters used in numerical analysis.

| Temel Kaya Kütleleri | | Rezervuar Alanına Serilen Kil | |
|------------------------------------|-----------------------------|------------------------------------|-----------------------|
| Malzeme Özellikleri | Andezitik Breş | Malzeme Özellikleri | Sıkıştırılmış Kil |
| Birim Ağırlık (MN/m ³) | 0.0273 | Birim Ağırlık (MN/m ³) | 0.016 |
| Elastisite Modülü (MPa) | 6302 | Elastisite Modülü (MPa) | 4.2 |
| Poisson Oranı | 0.32 | Poisson Oranı | 0.4 |
| Yenilme Kriteri | Genelleştirilmiş Hoek-Brown | Yenilme Kriteri | Mohr-Coulomb |
| Malzeme Tipi | Plastik | Sürtünme açısı | 15° |
| Tek Eksenli Sıkışma Dayanımı (MPa) | 51.7 | Kohezyon (MPa) | 0.11 |
| m_b | 1.603 | Hidrolik Parametreler | |
| s | 0.0007 | Hidrolik Model | Basit |
| a | 0.506 | K_s (m/s) | 1.16×10^{-9} |
| Hidrolik Model | Basit | K_2/K_1 | 1 |
| K_s (m/s) | 2.99×10^{-5} | | |
| K_2/K_1 | 1 | | |

Yapılan sızma analizine göre (Şekil 9), atık depolama tesisi baraj eksen yerinin geçirimsizlik katsayısı $2 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ olup, geçirimsiz özellikte olduğu belirlenmiştir (Şekil 9). Böylece, hem yerinde yapılan basınçlı su deneyleri, hem de sayısal analiz ile baraj eksen yerinde temel kayayı oluşturan andezitik breşlerin geçirimsiz özellikte olduğu ortaya konmuştur.



Şekil 9. Atık baraj yerinde sonlu elemanlar ağ modeli ve sızıntı analizi (Phase 8.0).

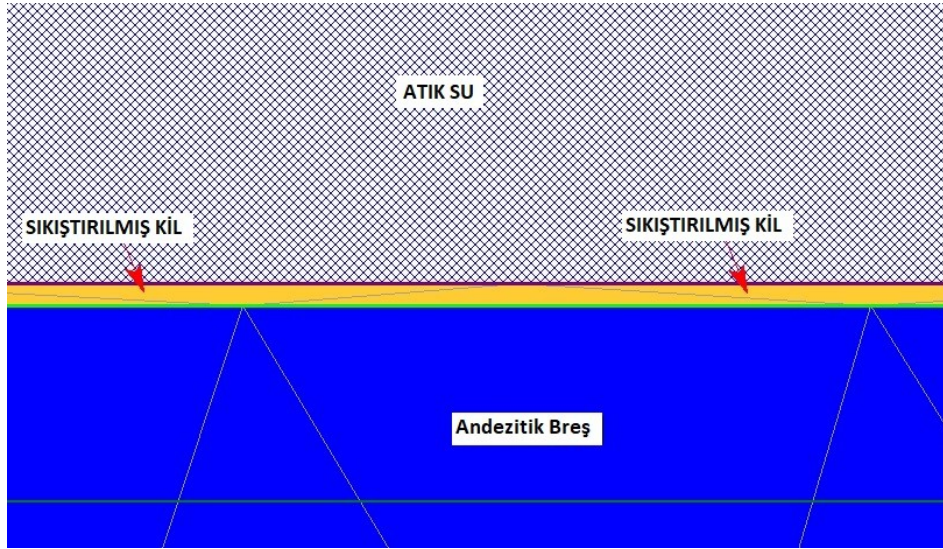
Figure 9. Finite element network model and seepage analysis in the waste dam site (Phase 8.0).

İnşa edilen atık barajının yüzey sularına etkisi olmayıp, temel kayanın geçirimsiz olması nedeni ile yeraltı sularına etkisi kaçınılmazdır. Bu durumu önlemek için baraj eksen yeri ve rezervuar alanında geçirimsizliği sağlamak amacıyla ince (40-50 cm) bir kil tabakası serilmiş olup, ek olarak kil üzerine jeosentetik kil membran, jeomembran ve drenaj jeokompozit serilmiştir.

Geçirimsizlik için yapılan çalışmalar

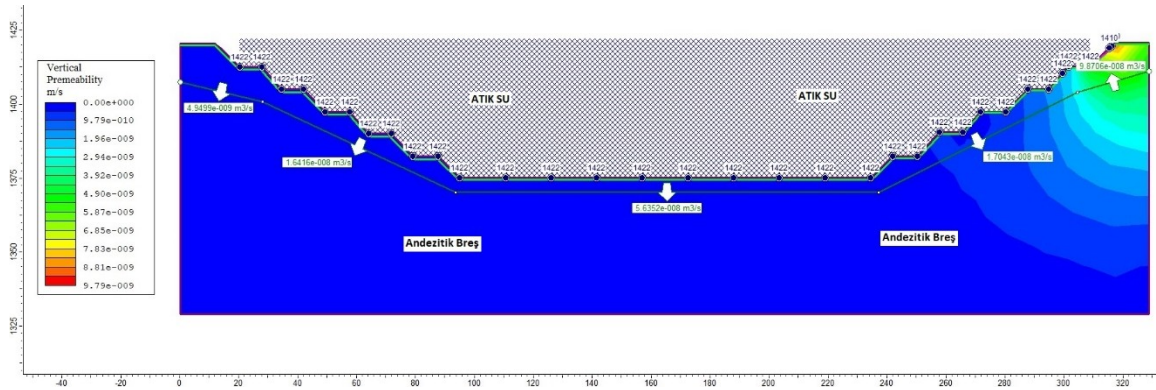
Basınçlı su testleri ve sayısal analizlerden elde edilen sonuçlar temel kayayı oluşturan andezitik breşlerde iyileştirmeler yapılması ve geçirimsiz hale getirilmesinin gerekli olduğunu ortaya koymaktadır. Çalışma alanına, bu konuda yapılan en yaygın uygulama tipi olan geçirimsiz alana kil serilmesi ve sıkıştırılması işlemi uygulanmıştır. Geçirimsiz özellikte kil serilerek iyileştirme yönteminin uygulanmasından sonra, geçirimsizlik problemlerinin ortadan kalkıp kalkmadığını kontrol etmek amacıyla sızma (Seepage) analizleri gerçekleştirilmiştir. Rezervuar alanı için oluşturulan sayısal analiz ağ modeli Şekil 10'da verilmiş olup, sayısal analiz için 50 cm kalınlığındaki geçirimsiz özellikteki kil ve tabandaki andezitik breşlerden oluşan kaya kütlesi dikkate alınmıştır. Yapılan sızma analizine göre (Şekil 11), gerçekleştirilen kil uygulamasından sonra permeabilite değeri $9.79 \times 10^{-10} \text{ m/s}$, deşarj değerleri ise tabanda 5m derinlikte $5.63 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$, sol şevde $1.64 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$, sağ şevde ise $1.70 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$ (Şekil 11) olarak belirlenmiştir. Elde edilen permeabilite değeri ile tabanda ve yan şevlerde 5-10m derinlikteki deşarj değerleri

incelendiğinde, sifıra oldukça yakın oldukları ve yapılan iyileştirmelerin atık depolama tesisi tabanını geçirimsiz hale getirdiğini göstermektedir.



Şekil 10. Atık baraj alanında uygulanan iyileştirme (kil sıkıştırma) ve sonlu eleman ağı modeli.

Figure 10. The improvement (clay compression) and finite-element network model applied in the waste dam area.



Şekil 11. Atık baraj alanında iyileştirme sonrası uygulanan sonlu elemanlar sızma analizi.

Figure 11. The finite-element seepage analysis applied after improvement in the waste dam area.

SONUÇLAR

Gümüşhane’de yer alan Gümüştaş Madencilik çinko-kurşun-bakır flotasyon tesisinden çıkan atıklar için inşa edilmiş barajın, rezervuar alanında biriken atık malzemenin kısa süreli asit üretme potansiyelinin değerlendirilmesine yönelik yapılan statik testlerden elde edilen veriler değerlendirildiğinde;

- Eosen yaşlı Alibaba Formasyonu üzerine inşa edilen atık depolama tesisinde, cevherli atık örneklerindeki S, Zn, Cu, As, Sb, Cd, Hg, Ag ve Bi elementlerin konsantrasyonlarındaki artışın, flotasyonu yapılan cevherleşmenin mineral parajenezinde yer alan pirit, kalkopirit, sfalerit ve galen mineralleri ile ilişkili olduğu ve OYKOx3'den yüksek konsantrasyonlara sahip iz elementlerin su kirliliği oluşturma potansiyeli bulunduğu belirlenmiştir.
- Kısa-dönem temas sızıntı pH değerleri (9.55-10.60, n= 10) bazik ortamı ve IV. sınıf kalite suları işaret ederken, çözülmüş potansiyel toksik metal (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn) içerikleri ve macun pH değerleri (10.00-11.04, n = 10) atık depolama tesisinde kısa dönemde asit üretme potansiyelinin bulunmadığını veya çok düşük olacağını göstermektedir.
- Cevherli atık örneklerinde yapılan ABM testine göre sülfid-sülfür (%S⁻²: 2.92-3.98, n = 10), NNP (-32 kg CaCO₃/t -149 kg CaCO₃/t, n= 10) ve NPO (0.20-0.80, n = 10) değerleri örneklerin 'potansiyel asit üreticisi' karakterinde olduğuna işaret etmektedir.
- Gerçekleştirilen sayısal analizlerden atık depolama tesisi baraj eksen yerinin geçirimsizlik katsayısının (K) 2×10^{-6} m/s olduğu ve temel kayanın geçirimli özellikte olduğu belirlenmiştir. Sayısal analizden elde edilen bu sonucu, baraj yerinde yapılmış olan Lugeon deneylerine ait sonuçlar da desteklemektedir. Asit üretme potansiyeli ve oluşabilecek sızıntılara önlem olarak önerilen, atık barajı eksen yeri ve rezervuar alanına 50cm kalınlığında geçirimsiz özellikte kil malzemesi serilerek sıkıştırılması işleminden sonra, uygulanan yöntemi kontrol etmek için sızma analizleri gerçekleştirilmiş ve atıksu deşarjları belirlenmiştir. Buna göre tabanda 5m derinlikte elde edilen deşarj değeri 5.63×10^{-8} m³/s, sol şevde 1.64×10^{-8} m³/s, sağ şevde 1.70×10^{-8} m³/s ve temel kaya kütlelerinin geçirimsizlik değeri ise 9.79×10^{-10} m/s olarak bulunmuştur. Bu değerler, alınan önlemin geçirimsizliği sağlamakta yeterli olduğunu göstermektedir.
- Kil sıkıştırma işleminin yanı sıra bir diğer önlem olarak atık depolama tesisi göl alanı ve baraj gövdesi memba şevinde jeosentetikler kullanılarak (jeosentetik kil membran, jeomembran ve drenaj jeokompozit) ortam tamamen geçirimsiz hale getirilmelidir. Uygulanan söz konusu önlemler ile birlikte oluşması muhtemel asit drenajından kaynaklanacak yeraltı suyu kirliliği de önlenmiş olacaktır.

KATKI BELİRTME

Bu çalışmaya maddi destek sağlayan, sahadan örneklerin alınmasına ve analiz edilmesine yardımcı olan Gümüştaş Madencilik Tic. A.Ş. (Gümüşhane)'ye, özellikle Erdal GÜLDOĞAN ve Uğur ÖLGEN'e katkılarından dolayı teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- Akaryalı, E. and Akbulut, K., 2016. Constraints of C-O-S isotope compositions and the origin of the Ünlüpinar volcanic-hosted epithermal Pb-Zn±Au deposit, Gümüşhane, NE Turkey. *Journal of Asian Earth Sciences*, 117, 119-134.
- Akaryalı, E., 2016. Geochemical, fluid inclusion and isotopic (O, H and S) constraints on the origin of Pb-Zn±Au vein-type mineralizations in the Eastern Pontides Orogenic Belt (NE Turkey). *Ore Geology Reviews*, 74, 1-14.
- Akaryalı, E. and Tüysüz, N., 2013. The genesis of the slab window-related Arzular lowsulfidation epithermal gold mineralization (Eastern Pontides, NE Turkey). *Geoscience Frontiers*, 4, 409-421.
- Akaryalı, E., Gücer, M.A., ve Alemdag, S., 2018. Atık Barajı Rezervuarı ve Cevher Stok Alanlarında Asit Maden Drenajı (AMD) Oluşumunun Değerlendirilmesi: Gümüşhane Örneği. *Doğal Afetler ve Çevre Dergisi*, 4 (2), 192-209.
- Alemdag, S., Gurocak, Z., Solanki, P., Zaman, M., 2008. Estimation of bearing capacity of basalts at Atasu dam site, Turkey. *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, 67, 1, 79-85.
- Alemdag, S., 2015. Assessment of bearing capacity and permeability of foundation rocks at the Gumustas waste dam site, (Turkey) using empirical and numerical analysis. *Arabian Journal of Geosciences*, 8, 1099-1110.
- Alemdag, S., Zeybek, H.I., Kulekci, G., 2019. Stability evaluation of the Gümüşhane-Akçakale cave by numerical analysis method. *Journal of Mountain Science*, 16(9), 2150-2158.
- Arslan, M., Tüysüz, N., Korkmaz, S. and Kurt, H., 1997. Geochemistry and Petrogenesis of the Eastern Pontide Volcanic Rocks, Northeast Turkey, *Chemie der Erde Geochemistry*, 57, 157-187.

- Aslan, Z., 2010. U–Pb zircon SHRIMP age, geochemical and petrographical characteristics of tuffs within calc-alkaline Eocene volcanics around Gümüşhane (NE Turkey). *Eastern Pontides, Neues Jahrbuch für Mineralogie – Abhandlungen*, 187 (3), 329–346.
- Aydınçakır, E., 2012. Borçka (Artvin, KD-Türkiye) yöresi Tersiyer volkanitlerinin petrografisi, jeokimyası ve petrojenezi. Doktora Tezi, KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, Türkiye.
- Blowes, D.W. and Jambor, J.L., 1990. The pore-water geochemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulfide tailings, Waite amulet, Quebec, Canada. *Applied Geochemistry* 5, 327-346.
- Boon, M. and Heijnen, J.J., 1998. Chemical oxidation kinetics of pyrite in bioleaching processes. *Hydrometallurgy*, 48, 27-41.
- Brodie, M.J., Broughton, L.M. and Robertson, A., 1991. A conceptual rock classification system for waste management and a laboratory method for ARD prediction from rock piles. *Proc 2nd ICARD 3*, 119-135.
- Brunner, B., Yu, J-Y., Mielke, R.E., MacAskill, J.A., Madzunkov, S., McGenity, T.J. and Coleman, M., 2008. Different isotope and chemical patterns of pyrite oxidation related to lag and exponential growth phases of *Acidithiobacillus ferrooxidans* reveal a microbial growth strategy. *Earth and Planetary Science Letters*, 270, 63-72.
- Cidu, R. and Frau, F., 2009. Abandoned and active mining sites: From contamination to remediation, IMWA Symposium Water in mining environments. *Journal of Geochemical Exploration*, 100 (2-3), doi: 10.1016/j.gexplo.2008.06.002.
- Day, S.J., 1989. Comments after presentation of: A practical approach to testing for acid mine drainage in the mine planning and approval process. At the Thirteenth Annual British Columbia Mine Reclamation Symposium. June 7-9, Vernon, British Columbia.
- Demir, Y. and Dişli, A., 2020. Fluid inclusion and stable isotope constraints (C, O, H) on the Dağbaşı Fe–Cu–Zn skarn mineralization (Trabzon, NE Turkey). *Ore Geology Reviews*, 116, 103235.
- Demir, Y., Uysal, İ. and Sadıklar, M.B., 2013. Mineral Chemical Investigation on Sulfide Mineralization of the İstala Deposit, Gümüşhane, NE-Turkey. *Ore Geology Reviews*, 53, 306-317.
- Demir, Y., Uysal, İ., Sadıklar, M.B. and Sipahi, F., 2008. Mineralogy, Mineral Chemistry, and Fluid Inclusion Investigation of Köstere Hydrothermal Vein-Type Deposit (Gümüşhane, NE-Turkey). *Neues Jahrbuch für Mineralogie - Abhandlungen*, 185 (2), 215-232.

- Descostes, M., Vitorge, P. and Beaucaire, C., 2004. Pyrite dissolution in acidic media. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 4559-4569.
- Dold, B., 2014. Evolution of acid mine drainage formation in sulphidic mine tailings. *Minerals*, 4 (2), 621-641.
- Dold, B., 2017. Acid rock drainage prediction: A critical review. *Journal of Geochemical Exploration*, 172, 120-132.
- Dold, B., Wade, C. and Fontboté, L., 2009. Water management for acid mine drainage control at the polymetallic Zn–Pb–(Ag–Bi–Cu) deposit Cerro de Pasco, Peru. *Journal of Geochemical Exploration*, 100, 133-141.
- EPA (U.S. Environmental Protection Agency), 1994b. Acid Mine Drainage Prediction, USEPA, Office of Solid Waste, Special Wastes Branch (Washington DC), December, EPA 530-R-94-036.
- Eyüboğlu, Y., Santosh, M., Dudas, O.F., Akaryalı, E., Chung, S.L., Akdağ, K. and Bektaş, O., 2013. The nature of transition from adakitic to non-adakitic magmatism in a slab window setting: A synthesis from the Eastern Pontides, NE Turkey, *Geoscience Frontiers*, 4, 353-375.
- Ferguson, K.D. and Morin, K.A., 1991. The prediction of acid rock drainage-lessons from the database. In: *Proceedings of the 2nd ICARD*, vol 1-4. Montréal, QC, Canada, pp 83-106.
- Ficklin, W.H., Plumlee, G.S., Smith, K.S. and McHugh, J.B., 1992. Geochemical classification of mine drainages and natural drainages in mineralized areas. In: Kharaka, Y.K. and Maest, A.S. (eds). *Proceedings of water-rock interaction no 7*. Balkema, Rotterdam, pp 381-384.
- Gleisner, M., Herbert, R.B. and Kockum, P.C.F., 2006. Pyrite oxidation by *Acidithiobacillus ferrooxidans* at various concentrations of dissolved oxygen. *Chemical Geology*, 225,16-29.
- Gray, N., 1997. Environmental impact and remediation of acid mine drainage: a management problem. *Environmental Geology*, 30, 62-71.
- Gurocak, Z., Alemdag, S., Zaman, M., 2008. *Rock slope stability and excavatability assessment of rocks at the Kapikaya Dam site, Eastern Turkey*, *Engineering Geology*, 96(1-2), 17-27.
- Gurocak, Z., Alemdag, S., 2012. *Assessment of permeability and injection depth at the Atasu dam site (Turkey) based on experimental and numerical analyses*, *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, 71, 221-229.

- Gücer, M.A., Aydınçakır, E., Yücel, C. Akaryalı, E., 2017. Tersiyer Yaşlı Altınpınar Hornblendli Andezitlerinin (Torul-Gümüşhane) Petrografisi, Mineral Kimyası ve P-T Kristalleşme Koşulları. Gümüşhane Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 7 (2), 236-267.
- Güven, İ.H., 1993. Doğu Karadeniz Bölgesi'nin 1/25.000 ölçekli jeolojisi ve komplikasyonu, MTA, Ankara.
- Holmes, P.R. and Crundwell, F.K., 2000. The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen: an electrochemical study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 263-274.
- Hossner, L.R. and Brandt, J.E., 1997. Acid/Base Account and Minesoils: A Review. Proceedings of 14th Annual Meeting of the ASSMR. America Society of Mining and Reclamation, pp 128-140.
- Jia, Y., Tan, Q., Sun, H., Zhang, Y., Gao, H. and Ruan, R., 2018. Sulfide mineral dissolution microbes: Community structure and function in industrial bioleaching heaps. *Green Energy and Environment*, 4 (1), 29-37.
- Lapakko, K., 1992. Characterization and Static Testing of Ten Gold Mine Tailings. Proceedings America Society of Mining and Reclamation, pp 370-384, doi: 10.21000/JASMR92010370.
- Lapakko, K.A., 2002. Metal mine rock and waste characterization tools: an overview, mining, minerals and sustainable development. Report 67, Acid Drainage Technology Initiative, <http://pubs.iied.org/pdfs/G00559.pdf>
- Lawrence, R.W., Poling, G.W., Ritcey, G.M. and Marchant, P.B., 1989. Assessment of predictive methods for the determination of AMD potential in mine tailings and waste rock, tailings and effluent management, New York: Pergamon Press, pp. 317-331.
- Lermi, A., 2003. Midi (Karamustafa/Gümüşhane, KD Türkiye) Zn-Pb Yatağının Jeolojik, Mineralojik, Jeokimyasal ve Kökensele İncelemesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon.
- Lottermoser, B.G., 2010. Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts, Third Edition. Springer, Berlin, Heidelberg, 400 p.
- Lugeon, M., 1933. Barrages et Geologie, vol. 1, Librairie de l'Université. F. Rouge & Cie, S.A., Lausanne, 138ss.
- Ma, Y. and Lin, C., 2013. Microbial oxidation of Fe and pyrite exposed to flux of micromolar H₂O₂ in acidic media. *Scientific Reports*, 3, 1350-1352.
- Morin, K.A. and Hutt, N.M., 2001. Environmental geochemistry of minesite drainage: practical theory and case studies. MDAG Publishing, Vancouver, 333 p.

- Nonveiller, E., 1989. Grouting, Theory and Practice, Elsevier, Amsterdam, 250ss.
- Okay, A.İ., Tüysüz, O., 1999. Tethyan Sutures of Northern Turkey. The Mediterranean Basin: Tertiary Extension within the Alpine Orogen. Geological Society, London, Special Publications, 156, 475-515.
- Plumlee, G.S., Smith K.S., Montour, M.R., Ficklin, W.H. and Mosier, E.L., 1999. Geologic controls on the composition of natural waters and mine waters draining diverse mineral-deposit types. In: Filipek, L.H., Plumlee, G.S. (eds). The environmental geochemistry of mineral deposits. Part B: case studies and research topics, vol 6B. Society of Economic Geologists, Littleton, pp 373-432.
- Plumlee, G.S., Smith, K.S., Ficklin, W.H. and Briggs, P.H., 1992. Geological and geochemical controls on the composition of mine drainages and natural drainages in mineralized areas: Proceedings, 7th International Water-Rock Interaction Conference, Park City, Utah, pp. 419-422.
- Price, W.A., 2003. Challenges posed by metal leaching and acid rock drainage and approaches used to address them. In: Jambor, J.L., Blowes, D.W., Ritchie, A.I.M. (eds.), Environmental aspects of mine wastes. Mineralogical Association of Canada, Short Course Series, 31, 15-30.
- Price, W.A., Errington, J. and Koyanagi, V., 1997. Guidelines for the prediction of acid rock drainage and metal leaching for mines in British Columbia: part I. General procedures and information requirements. In: Proc, 4th ICARD, Natural Resources Canada, Ottawa, 1, 1-14.
- RG (Resmi Gazete) 28483 (değişik ibare: RG-15/4/2015-29327), 2012. Yerüstü Su Kalitesi Yönetimi Yönetmeliği, Orman ve Su İşleri Bakanlığın, Ankara.
- Rocscience, 2011. Phase2 8.0 finite element groundwater seepage, Geomech Software and Res. Rocsci, Toronto.
- Siddharth, S., Jamal, A., Dhar, B.B. and Shukla, R., 2002. Acid-Base Accounting: A Geochemical Tool for Management of Acid Drainage in Coal Mines. Mine Water and the Environment, 21, 106-110.
- Singer, P.C. and Stumm, W., 1970. Acidic Mine Drainage: The rate-determining step. Science, 167, 1121-1123.
- Sipahi F., 2011. Formation of Skarns at Gümüşhane (Northeastern Turkey), Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen, 188 (2), 169-190.
- Sipahi, F., Gücer, M.A. and Sadıklar, M.B., 2019. Zigana Dağı (Gümüşhane, KD Türkiye) Dayklarının Jeokimyası ve Jeolojik Anlamı. Yerbilimleri, 40 (3), 293-325.

- Sipahi, F., Gücer, M.A. and Saydam Eker, Ç., 2020. Geochemical composition of magnetite from different iron skarn mineralizations in NE Turkey: implication for source of ore forming fluids. *Arabian Journal of Geosciences*, 13 (2), 70.
- Skousen, J.G., Sencindiver, J.C. and Smith, R.M., 1987. A Review of Procedures for Surface Mining and Reclamation in Areas with Acid-Producing Materials. EWRC 871, West Virginia University, Morgantown, WV, 40 pp.
- Skousen, J.G., Sexstone, A. and Ziemkiewicz, P.F., 2000. Acid mine drainage control and treatment. In: Hartfield, J.L., Volenec, J.G., Dick, W.A. (eds), Reclamation of drastically disturbed lands. American Society of Agronomy and American Society for Surface Mining and Reclamation. Agronomy No. 41pp 131-169.
- Smith, R.M., Grube, W.E.Jr., Arkele, T.Jr., Sobek, A.A., 1974. Mine spoil potentials for soil and water quality. West Virginia University. EPA-670/2-74-070, 303 p.
- Smith, R.M., Sobek, A.A., Arkle, T., Sencindiver, J.C. and Freeman, J.R., 1976. Extensive overburden potentials for soil and water quality. EPA-600/2-76-184. USEPA, Cincinnati, OH.
- Sobek, A.A., Schuller, W.A., Freeman, J.R. and Smith, R.M., 1978. Field and laboratory methods applicable to overburdens and minesoils. EPA-600/2-78-054. US Govt Printing Office, Washington, DC.
- Soregaroli, B.A. and Lawrence, R.W., 1998. Update on waste characterisation studies. In: Proc. mine design, operations and closure conference, Polson, MT, USA.
- Şahin, K. and Kaygusuz, A., 2016. Mescitli (Torul/Gümüşhane) ve Çevresindeki Eosen Yaşlı Volkanik Kayaçların Petrografik, Jeokimyasal ve Petrolojik Özellikleri. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 6 (2), 89-116.
- Tokel, S., 1972. Stratigraphical and volcanic history of the Gümüşhane region (Ne Turkey), PhD. Thesis, University College, London.
- Tüysüz, N., 2000. Geology, Litho geochemistry and Genesis of the Murgul Massive Sulfide Deposit, NE Turkey. *Chemie der Erde - Geochemistry*, 60, 231-250.
- Yaroshevsky, A.A., 2006. Abundances of chemical elements in the Earth's crust. *Geochemistry International*, 44 (1), 54-62.
- Yücel, C., Arslan, M., Temizel, İ., Abdioğlu Yazar, E. and Ruffet, G., 2017. Evolution of K-rich magmas derived from a net veined lithospheric mantle in an ongoing extensional setting: Geochronology and geochemistry of Eocene and Miocene volcanic rocks from Eastern Pontides (Turkey). *Gondwana Research*, 45, 65-86.