



## Sivas havzasındaki Eosen volkanizmasından kaynaklanan arsenik kirliliği: Yalıncağ köyü (Hafik, Sivas) eski içme suyu kaynağı

### Arsenic pollution caused by Eocene volcanism in the Sivas basin: The old drinking water source of the Yalıncağ village (Hafik, Sivas)

Birsen F. Biçgel<sup>1</sup> , Mehmet A. Kurt<sup>2,\*</sup> , Ümit Yıldırım<sup>3</sup> , Cüneyt Güler<sup>4</sup> , Onur Güven<sup>5</sup> 

<sup>1</sup> Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Çiftlikköy Kampüsü, 33343, Yenişehir, Mersin, Türkiye

<sup>2</sup> Mersin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Çiftlikköy Kampüsü, 33343, Yenişehir, Mersin, Türkiye

<sup>3</sup> Bayburt Üniversitesi, Sanat ve Tasarım Fakültesi, Çevre Tasarımı Bölümü, Babert Külliyesi, 69100, Bayburt, Türkiye

<sup>4</sup> Mersin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Çiftlikköy Kampüsü, 33343, Yenişehir, Mersin, Türkiye

<sup>5</sup> Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı, Çiftlikköy Kampüsü, 33343, Yenişehir, Mersin, Türkiye

#### Özet

Bu çalışmanın amacı, Yalıncağ köyü (Hafik, Sivas) eski içme suyu kaynağındaki yüksek arsenik (As) derişiminin (1512 µg/L) kökeninin araştırılmasıdır. Bu amaçla, içme suyu kaynağının beslenme alanında yüzeyleyen kayalardan 48 adet örnek alınmıştır. Kayaç örneklerinin ana oksit içerikleri XRF yöntemiyle, mineralojik bileşimleri polarizan mikroskop ve XRD yöntemleriyle, minerallerin As derişimleri ise SEM-EDS yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Yapılan analizler sonucunda, sularındaki arseniğin kaynağının, piroksen ve plajiyoklaz mineralleri ile birlikte değişik köken ve boyuta sahip volkanik cam parçaları içeren tüfit birimi olduğu tespit edilmiştir. Kayaç örneklerindeki arsenik oksit (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) derişimleri %0.01 ve %0.14 arasında değişmekte olup bazı minerallerde %14'e varan As mevcuttur. Çalışma sonucunda, bölgedeki yüzey ve yeraltı sularındaki arsenik kirliliğinin Sivas Havzası'ndaki Eosen yaşlı Bozbel formasyonu içindeki tüfitlerde bulunan FeAsS (arsenopirit) ve BA<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (borarsenat) minerallerinin çözünmesinden (su-kaya reaksiyonu yoluyla) kaynaklandığı belirlenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Yalıncağ köyü (Hafik), İçme suyunda arsenik, Tüfit, Arsenopirit, Borarsenat

#### 1 Giriş

Antik çağlardan beri bilinen ve zehir olarak kullanılan arsenik (As), canlılar üzerinde ciddi olumsuz etkilere sahiptir. Yer kabuğunda bulunan birçok mineralin bileşeni olarak karşımıza çıkan arsenik, tarım, tıp, sanayi, vb. alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır [1]. Metaloid özelliği sergileyen As, doğada +5, +3, 0 ve -3 değerlikleri alabilmekte ve atmosferde, toprakta, doğal sularda ve organizmalarda sıklıkla +3 ve +5 değerliklerde bulunmaktadır [2]. Doğada realgar ve orpiment gibi kendi mineralleri olan ve 200'den fazla mineralin kristal yapısında bulunduğu bilinen arsenik [2]; iklimsel olaylar ve volkanik aktiviteler gibi doğal süreçlerle veya madencilik, tarımsal faaliyetler (pestisit ve insektisit kullanımı), fosil yakıtların yakılması ve cevherlerin ergitilmesi gibi antropojenik

#### Abstract

The aim of this study is to investigate the origin of the high concentration (1512 µg/L) of arsenic (As) in the old drinking water source of Yalıncağ village (Hafik, Sivas). For this purpose, 48 samples were collected from the rocks outcropping in the recharge area of the drinking water source. The major oxide contents of the rock samples were determined by XRF method, mineralogical compositions by polarizing microscope and XRD methods and As concentrations of minerals were determined by using SEM-EDS method. As revealed by these analyses, the source of arsenic in the waters of the region was found out to be tuffite unit, containing pyroxene and plagioclase minerals, as well as volcanic glass fragments of different origins and sizes. It has been detected that arsenic oxide (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) concentrations in rock samples vary between 0.01% and 0.14% and some minerals contain As up to 14%. It was determined that arsenic pollution in surface and groundwater in the region was caused by the dissolution (by water-rock interaction) of FeAsS (arsenopyrite) and BA<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (boron arsenate) minerals found in the tuffites of the Eocene age Bozbel formation in the Sivas Basin.

**Keywords:** Yalıncağ village (Hafik), Arsenic pollution drinking in water, Tuffite, Arsenopyrite, Boron arsenate

faaliyetler sonucunda da toprağa ve suya karışabilmektedir [3]. Su ve hava ile birlikte uzun mesafeler kat edebilen arsenik, akifer ortamı tarafından sağlanan uygun indirgenme koşullarında çözünerek mobil hale gelebilmekte ve su kaynaklarında arsenik kirliliğine sebep olabilmektedir [4]. Ayrıca, arsenikli mineraller barındıran akifer kayalarında meydana gelen su-kayaç etkileşimi ve jeotermal ortamlardaki yüksek basınç/sıcaklık koşulları altında kolayca çözünerek yüzey ve yeraltı sularına karışarak kirliliğe neden olabilmektedir [2].

Günümüzde, dünyanın farklı bölgelerinde bulunan yeraltı ve yerüstü sularında, Dünya Sağlık Örgütü'nün [5] içme suyu sınır değerini (10 µg/L) aşan arsenik (As) derişimleri görüldüğü ve bu suları kullanmaktan başka imkânı olmayan milyonlarca insanın yüksek As

\* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: mehmetalikurt@gmail.com (M. A. Kurt)

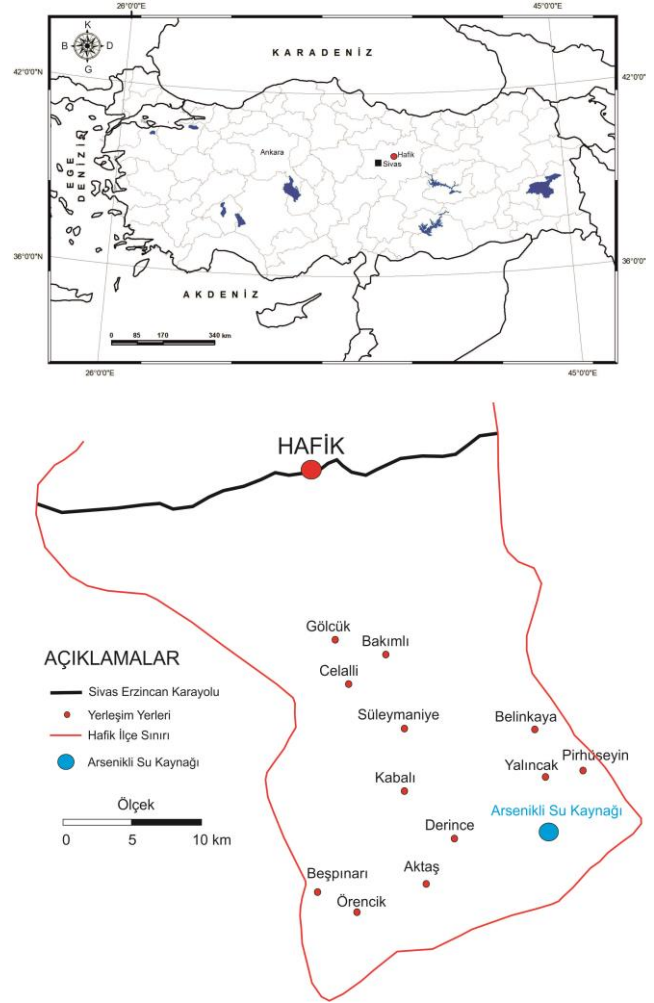
Geliş / Received: 04.05.2021 Kabul / Accepted: 30.06.2021 Yayımlanma / Published: 27.07.2021

doi: 10.28948/ngumuh.932689

derişimlerine maruz kaldığı ve sağlıklarının bu durumdan olumsuz etkilendiği bilinmektedir. Yapılan çok sayıdaki bilimsel çalışma tarafından da ortaya konulduğu üzere; Bangladeş, Çin, Hindistan, Macaristan, Romanya, Arjantin, Şili, Meksika, Tayvan, Amerika Birleşik Devletleri ve Vietnam gibi ülkelerde, özellikle yeraltı sularında oldukça yüksek arsenik derişimleri görülmektedir [2-4, 6-8]. Türkiye'nin özellikle Batı ve Orta Anadolu bölgelerinde yapılan çalışmalarda, yüksek derişimlerde arsenik içeren suların bulunduğu bildirilmiştir. Geçmişte volkanik aktivitenin yoğun olduğu bölgelerden biri olan Batı Anadolu'da yapılan çalışmalarda; Emet ve Kütahya içme suyu kaynağında 448 µg/L [9], Hisarcık ve Kütahya'da 510 µg/L [10], İğdeköy-Kütahya-Emet dolaylarında 7745 µg/L [11], Bigadiç ve Balıkesir'de 911 µg/L [12] değerlerine ulaşan yüksek arsenik derişimleri tespit edilmiştir. Gemici vd. [12] tarafından yapılan çalışmada, arsenik derişiminin Bigadiç bor yatağı ve civarındaki yeraltı sularında yüksek olduğu vurgulanmış, bunun bor cevherleşmesi ile ilişkili olduğunu belirtilmiştir. Helvacı [13], Emet bor yatağı civarında yaptığı çalışmada, bor cevherlerinin ara katmanlarındaki tüfit ve kil örneklerinde yüksek derişimlerde arsenik bulunduğunu belirlemiştir. Türkiye'nin Orta Anadolu bölgesinde yer alan Kapadokya bölgesi de arsenik probleminin görüldüğü bölgelerden biri olup içme sularında yüksek derişimlerde (500 µg/L) arsenik bulunduğu ve kökeninin yörede yaygın olarak görülen volkanik oluşumlar, jeotermal sular, kömür içeren katmanlar ve piritli tortul kayaçlar olduğu belirtilmiştir [14]. Çeliker vd. [15], Uluova havzasında (Elazığ) yaptıkları çalışmada; yeraltı sularında 367 µg/L, kaynak sularında 4842 µg/L ve akarsularda 31 µg/L'ye varan yüksek derişimlerde arsenik tespit etmişler ve bölgedeki kirliliğin hem jeojenik kökenli hem de havzanın hidroloji-hidrojeokimyasını etkileyen antropojenik aktivitelerden kaynaklandığını belirtmişlerdir. Kurt vd. [16] ise Turhal (Tokat) dolaylarında yaptıkları çalışmada, bölgedeki antimonit cevherleşmesiyle ilişkili olarak yeraltı sularında belirgin bir arsenik kirliliğinin (429 µg/L) olduğunu belirtmişlerdir. Şimşek [17] tarafından Orta Anadolu bölgesinde bulunan Şarkışla (Sivas) Ovası'nda yapılan çalışmada, yeraltı sularında 0.5-345 µg/L arasında değişen derişimlerde arsenik tespit edilmiştir. Bu çalışmada, Şarkışla Ovası'ndaki arsenik kirliliğinin Pliyosen yaşlı kumtaşı ve Kuvaterner yaşlı alüvyon akiferlerindeki su-kayaç etkileşimi sonucu meydana geldiği belirtilmiştir [17]. Kurt vd. [18]'nin Hafik ilçesine (Sivas) bağlı Pirhüseyin ve Yalınca köyleri civarında yaptıkları çalışmada da benzer şekilde bazı kaynak ve şebeke sularında yüksek arsenik derişimleri (1064 µg/L) tespit edilmiştir. Kurt [19] tarafından aynı bölgede yapılan başka bir çalışmada ise, Yalınca köyü şebeke suyunun kaynağında 1512 µg/L arsenik tespit edilmiş ve kaynağın Gürlevik Dağı eteklerinde yüzeyleyen volkanik breş-tüfit ve marn-kumtaşı-şeyl-kireçtaşı ardalanmasıyla karakterize olan Bozbel formasyonu içerisinde boşalım yaptığı vurgulanmıştır. Ancak bu çalışmada, sudaki arseniğin kökeninin belirlenmesine yönelik sistematik bir kayaç örnekleme yapılmamıştır.

Bu çalışma, Yalınca köyü (Hafik, Sivas) eski içme suyu kaynağındaki (Şekil 1) yüksek arsenik derişiminin kökenini

(antropojenik veya jeojenik) belirlemek amacıyla yapılmıştır.



Şekil 1. Çalışma alanının yer bulduru haritası [20]

## 2 Materyal ve metod

Bu çalışma kapsamında, Ağustos 2017'de Yalınca köyü (Hafik, Sivas) eski içme suyu kaynağından bir adet su örneği ve kaynağın beslenme alanında yüzeyleyen birimlerden 48 adet kayaç örneği alınmıştır. Kayaç örnekleme, su kaynağının beslenme alanını kapsayacak şekilde iki ayrı istif içerisinde yapılmış olup birinci istiftten 16, ikinci istiftten ise 32 örnek alınmıştır. Alınan kayaç örnekleri diskli öğütücüde 1000 rpm devirde 2 dakika süre ile bileşen boyutları yaklaşık 80 mikrometre olacak şekilde öğütülmüştür. Elde edilen toz numune 1/10 oranında selüloz ile homojen bir şekilde karıştırıldıktan sonra yaklaşık 40 tonluk bir basınçla preslenerek pastil haline getirilmiştir. Pastil numuneler X ışını floresans spektroskopisi (XRF) ile analiz edilerek Na<sub>2</sub>O, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, CaO, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, CuO, ZnO, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rb<sub>2</sub>O, SrO, ZrO<sub>2</sub> ve BaO oksit değerleri belirlenmiştir. Kayaçların petrografik özelliklerini belirlemek ve kayaç adlandırması yapmak için ince kesitler hazırlanarak polarizan mikroskop altında incelenmiştir. Elektron mikroskopunda SEM-EDS yöntemiyle minerallerin arsenik içerikleri ve XRD tüm kayaç mineralojisi yöntemiyle örneklerin mineralojik

**Tablo 1.** Mevcut çalışma kapsamında kullanılan analitik yöntemler ve kullanılan cihazlar

| Parametre   | Birim            | Analitik Yöntem                                    | Kullanılan Cihaz, Marka, Model  |
|---|------------------|--|---|
| pH  | Standart         | Elektrometrik metot (pH probu) (SM 4500-H + B)     | Portatif multiparametre cihazı (Hach Lange HQ40d)                     |
| Yükseltgenme-indirgenme potansiyeli   | mV               | Elektrometrik metot (Eh probu) (SM 4500-H + B)     | Portatif multiparametre cihazı (Hach Lange HQ40d)                     |
| Çözünmüş oksijen  | mg/L             | Elektrometrik metot (Oksijen probu) (SM 4500-O G)  | Portatif multiparametre cihazı (Hach Lange HQ40d)                     |
| Elektriksel iletkenlik  | µSiemens/cm      | Elektrometrik metot (İletkenlik probu) (SM 2510 B) | Portatif multiparametre cihazı (Hach Lange HQ40d)                     |
| Anyon: Cl <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> | mg/L             | TS EN ISO 14911 Su Kalitesi IC                     | İyon kromatografisi (Dionex IC 3000)                                  |
| Anyon: HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ve CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>   | mg/L             | TS 3790 EN ISO 9963-1 (Titrimetrik)                | Dijital büret   |
| Kasyon: Ca <sup>+2</sup> , Mg <sup>+2</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>                         | mg/L             | TS EN ISO 14911 Su Kalitesi IC                     | İyon kromatografisi (Dionex IC 3000)                                  |
| İz elementler (kayaç ve su)   | mg/kg veya µg/kg | TS EN ISO 17294-2                                  | İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (Agilent 7500ce ICP-MS) |
| Kayaçlarda oksit yüzdeleri  | %                | WD-XRF Yöntemi (TS EN 15309)                       | XRF (Rigaku ZSX Primus II)  |
| Kayaç mineralojisi  | -                | XRD Yöntemi (SM tüm kayaç mineralojisi)            | XRD (Rigaku Smart Lab)  |
| Görüntüleme ve EDS  | -                | SEM-EDS  | SEM (Zeis)  |
| İnce kesit  | -                | Polarizan mikroskop                                | Olympus   |

bileşimleri belirlenmiştir. Arsenikli kaynaktan su örneklemeleri için 250 ml'lik iki adet polietilen (PE) numune kabı kullanılmıştır. Alınan numuneler filtrelendikten (0,45 µm açıklıklı) sonra birinin içerisine pH <2 olacak şekilde 2 ml HNO<sub>3</sub> arazide eklenmiştir. Yalınca köyü eski içme suyu kaynağından alınan su örneğinin (n = 1) fiziksel (pH, iletkenlik, yükseltgenme-indirgenme potansiyeli) ve kimyasal özellikleri (anyon, kasyon, iz elementler) belirlenmiştir. Çalışma kapsamında yapılan analizlere ait yöntemler Tablo 1'de sunulmuştur.

### 3 Bulgular ve tartışma

#### 3.1 Çalışma alanının jeolojisi

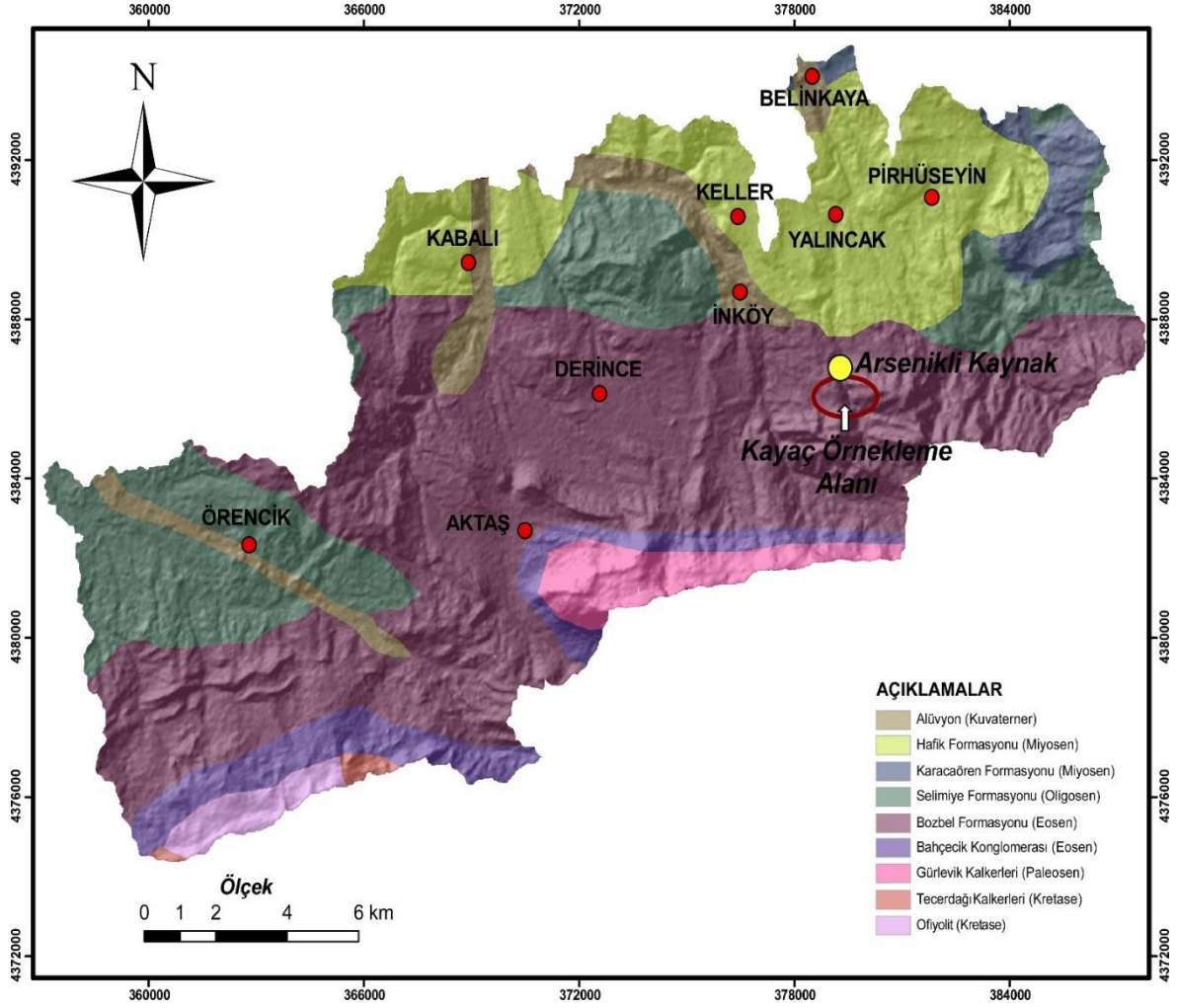
Hafik ilçesi ve civarının temel kayaçlarını, Sivas Havzası'nın temelini oluşturan Paleozoyik yaşlı metamorfitleler Üst Kretase yaşlı ofiyolitik kayaçlar oluşturmaktadır (Şekil 2). Bu temel üzerinde, kalınlığı yaklaşık 6 km'ye varan ve çoğunluğunu kırıntılı çökellerin oluşturduğu Üst Kretase-Tersiyer yaşlı istifler yer almaktadır [21]. Bu istifin en yaşlı birimi Üst Kretase-Paleosen yaşlı Gürlevik formasyonu olup bu formasyon marn ara katmanlı kireçtaşlarından oluşmaktadır [21]. Bu birimin üzerinde, Eosen yaşlı Kozluca ve Bozbel formasyonları yer almaktadır. Kozluca formasyonu, kumtaşı, kireçtaşı, marn ve şeylden oluşurken [21], Bozbel formasyonu, konglomera, tüfit ve volkanik breş, kumtaşı, kumlu kireçtaşı ve kıltaşı araldanmasından oluşmaktadır [22]. Bozbel formasyonu aynı yaşlı ve bu formasyonla yer yer ara katmanlı Karadağ bazaltı bölgenin bazı kesimlerinde görülmektedir. Bozbel formasyonu içerisindeki volkanik breş ve tüfit seviyeleri olası olarak Karadağ volkanizmasından kaynaklanmaktadır. Bölgedeki diğer yaygın kaya birimleri ise Oligosen yaşlı Selimiye formasyonu ve Miyosen yaşlı Hafik formasyonudur. Selimiye formasyonu, tabanda masif jipslerle başlar ve üst düzeylere doğru çakıltaşı, kumtaşı, silttaşı ve çamurtaşı ardışıklı, kalın-orta ve orta-ince katmanlıdır [22, 23]. Selimiye formasyonunu üzerleyen Hafik formasyonu ise bölgede oldukça geniş yayımlı olup formasyonun üst

seviyelerini oluşturan jips tabakaları, alt seviyelerde kumtaşı, silttaşı, konglomera seviyeleri ile hem araldanmalı, hem de yanal geçişli olarak yer almaktadır [24]. Havzadaki istife bakıldığında, bölgedeki kaynak ve içme sularındaki As artışına kaynaklık edebilecek birimlerin olduğu görülmektedir. Bunlar, bölgede yaygın olarak görülen evaporitik kayaçlar (jips) ve volkanik-volkanoklastik ürünler (bazalt, tüfit ve volkanik breş) veya yüzeyde görünmeyen arsenik içeren cevherleşmeler (sülfidler) olabilir. Yüksek As içeren Yalınca köyü eski içme suyu kaynağı, Bozbel formasyonu içerisinden boşalım yapmaktadır. Kurtman [22], Bozbel Dağı ile Karababa Dağı arasında Bozbel formasyonundan aldığı kesitte, alttan üste doğru sırasıyla; tüfit ve volkanik breş araldanması, marn-kumtaşı-şeyl-kireçtaşı araldanması, jips ve kireçtaşı mercekleri içeren marn seviyesi, tüfit ve volkanik breş araldanması ve ince tabakalı marn-kumtaşı-şeyl-kireçtaşı araldanması gibi birimleri belirlemiştir.

#### 3.2 Kayaçların XRF oksit analizleri

Yalınca köyü eski içme suyu kaynağının beslenme alanında yer alan kayaçların iki farklı seviyesinden (1. istif ve 2. istif) örnekleme yapılmıştır. 1. ve 2. istiftteki kayaçların ana oksit derişimlerinin en düşük, en yüksek ve ortalama oksit değerleri Tablo 2'de sunulmuştur. Birinci istiftteki kayaçlarda, SiO<sub>2</sub> en yüksek derişimi sergilemekte olup en düşük, en yüksek ve ortalama derişimleri yüzde (%) olarak sırasıyla 40.41, 47.87 ve 44.20'dir (Tablo 2). Bunun yanı sıra, 1. istiftteki kayaçlarda Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün en düşük, en yüksek ve ortalama değerleri (% cinsinden) sırasıyla 13.19, 16.33 ve 15.54'tür (Tablo 2). Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün en düşük, en yüksek ve ortalama değerleri (% cinsinden) ise 8.53, 13.04 ve 11.39 olarak belirlenmiştir (Tablo 2). Bu istifte, MgO'ya ait en düşük, en yüksek ve ortalama değerler (% cinsinden) ise sırasıyla 5.67, 7.97 ve 6.87'dir. Birinci istifte As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ise, sekiz örnekte ölçüm limiti (%0.003) altında gözlenirken, sekiz örnekte ise %0.01 ile %0.14 aralığında derişimler sergilemiştir (Tablo 2).





Şekil 2. Çalışma alanı ve yakın çevresinin jeoloji haritası (Kurtman [22]'dan değiştirilerek)

2. istif olarak adlandırılan kayaların analiz sonuçlarına göre,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ve  $\text{MgO}$  en yüksek derişime sahip oksitler olarak öne çıkmaktadır (Tablo 2). En düşük, en yüksek ve ortalama  $\text{SiO}_2$  (% cinsinden) sırasıyla 39.21, 63.23 ve 44.32'dir.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 'ün en düşük, en yüksek ve ortalama değerleri (% cinsinden) sırasıyla 12.53, 16.82 ve 14.74'tür (Tablo 2).  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 'ün en düşük, en yüksek ve ortalama değerleri % olarak sırasıyla 5.11, 14.21 ve 11.74 olarak belirlenmiştir (Tablo 2).  $\text{MgO}$ 'ya ait en düşük, en yüksek ve ortalama değerler (% olarak) ise sırasıyla 4.32, 9.18 ve 6.94'tür. Bu istifte bulunan kayaların hiçbirinde ölçüm limiti olan %0.003'ten daha yüksek derişimde arsenik oksit ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) tespit edilememiştir (Tablo 2).

### 3.3 Kayaç mineralojisi

Bu bölümde, alınan kayaç örneklerinin mineralojisini tanımlamaya yönelik olarak yapılan analizlere ait sonuçlar aktarılmıştır.

#### 3.3.1 Petrografik analizler

Yalınca köyü eski içme suyu kaynağının beslenim alanında yer alan kayaların mineralojik bileşimleri

belirlemek ve kayaç adlandırmalarını yapmak amacıyla alınan örneklerden ince kesitler hazırlanmış ve polarizan mikroskopta petrografik incelemeye tabi tutulmuşlardır. Petrografik incelemeler sonucunda, kayaların plajiyoklaz ve piroksen kristal fazlarının yanı sıra, farklı köken ve boyutta kayaç parçaları ile volkanik cam içerdikleri belirlenmiştir (Şekil 3). Bu içeriklere göre; kayaç örnekleri tüfit olarak adlandırılmıştır. Kayaç örneklerinde alterasyon yaygın olarak görülmekte olup bunlar karbonatlaşma, kloritleşme ve serizitleşme türü alterasyonları işaret etmektedir (Şekil 3).

#### 3.3.2 XRD analizleri

Yalınca köyü eski içme suyu kaynağının beslenim alanındaki kayaç örnekleri içerisinde en yüksek  $\text{As}_2\text{O}_3$  derişimine (%0.14) sahip örneğin XRD analizi yapılmış olup XRD pikleri ve belirlenen mineral fazları Şekil 4'te görülmektedir. XRD analiz sonuçlarına göre; bu kayaç örneği, Ca-plajiyoklaz (anortit), Na-plajiyoklaz (albit), klorit, ortopiroksen, klinopiroksen, arsenopirit ve borarsenat mineral fazlarını içermektedir. Elde edilen bu sonuçlara göre, Yalınca köyü eski içme suyu kaynağındaki yüksek

arsenik derişimi, büyük olasılıkla 1. İstifte bulunan tüfitlerdeki arsenopirit (FeAsS) ve borarsenat (BaSO<sub>4</sub>) minerallerinden kaynaklanmaktadır (Şekil 4).

**Tablo 2.** Kayaçların en düşük, en yüksek ve ortalama oksit içerikleri ve ateş kaybı değerleri

| Oksit (%)                      | 1. İstif (n = 16) |           |       | 2. İstif (n = 16) |           |        |
|--------------------------------|-------------------|-----------|-------|-------------------|-----------|--------|
|                                | En düşük          | En yüksek | Ort.  | En düşük          | En yüksek | Ort.   |
| Na <sub>2</sub> O              | 1.36              | 4.25      | 2.50  | 0.73              | 3.45      | 2.32   |
| MgO                            | 5.67              | 7.97      | 6.87  | 4.32              | 9.18      | 6.94   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 13.19             | 16.33     | 15.54 | 12.53             | 16.82     | 14.74  |
| SiO <sub>2</sub>               | 40.41             | 47.87     | 44.20 | 39.21             | 63.23     | 44.32  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.22              | 0.44      | 0.35  | 0.15              | 0.37      | 0.29   |
| SO <sub>3</sub>                | 0.05              | 2.64      | 0.35  | 0.04              | 0.13      | 0.06   |
| K <sub>2</sub> O               | 0.47              | 3.59      | 2.40  | 0.31              | 3.65      | 1.68   |
| CaO                            | 6.40              | 14.92     | 10.11 | 3.74              | 22.93     | 11.61  |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.94              | 1.26      | 1.06  | 0.65              | 1.22      | 0.91   |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.05              | 0.10      | 0.06  | 0.05              | 0.07      | 0.06   |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.02              | 0.06      | 0.03  | 0.02              | 0.07      | 0.04   |
| MnO                            | 0.16              | 0.22      | 0.20  | 0.12              | 0.28      | 0.22   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 8.53              | 13.04     | 11.39 | 5.11              | 14.21     | 11.74  |
| NiO                            | 0.01              | 0.04      | 0.02  | 0.01              | 0.04      | 0.02   |
| CuO                            | 0.02              | 0.04      | 0.02  | 0.01              | 0.03      | 0.02   |
| ZnO                            | 0.01              | 0.02      | 0.02  | 0.01              | 0.02      | 0.02   |
| As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | <0.003            | 0.14      | 0.04  | <0.003            | <0.003    | <0.003 |
| Rb <sub>2</sub> O              | 0.01              | 0.10      | 0.02  | 0.01              | 0.01      | 0.01   |
| SrO                            | 0.03              | 0.10      | 0.06  | 0.02              | 0.59      | 0.06   |
| Ateş kaybı                     | 3.93              | 6.76      | 4.77  | 2.87              | 12.15     | 4.92   |



**Şekil 3.** Tüfitlerin polarizan mikroskop altında çekilen çift ve tek nikol görüntüleri

### 3.3.3 SEM analizleri

Yüksek miktarda arsenik oksit içeren tüfit örneklerindeki mineral fazlarının morfolojisini görüntülemek ve mineral içeriğinde bulunan elementel arseniğin miktarını saptamak amacıyla SEM analizleri yapılmıştır. Elde edilen SEM görüntüsünde (Şekil 5), arsenikli tüfit örneğinin mikro gözenekli bir yapıda olduğu görülmektedir. SEM görüntüsünün yanı sıra, EDS (enerji dağılımlı spektrometre) dedektörü kullanılarak minerallerin yarı kantitatif kimyasal analizi de yapılmış ve minerallerin kimyasal bileşimleri hakkında bilgi elde edinilmeye çalışılmıştır.

En yüksek arsenik oksit (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) içeren örnekten (%0.14) elde edilen EDS spektrumu ve noktasal yarı kantitatif analiz sonuçları Şekil 6'da verilmiştir. Bu analize göre; en yüksek elementel arsenik (As) içeren noktada; %33.34 Fe, %14.02 As, %9.83 Si, %6.50 Ca, %1.63 B ve %1.46 S tespit edilmiştir. Elde edilen bu elementel derişim değerleri de tüfitlerdeki arsenopirit ve borarsenat mineralleri varlığını doğrulamaktadır

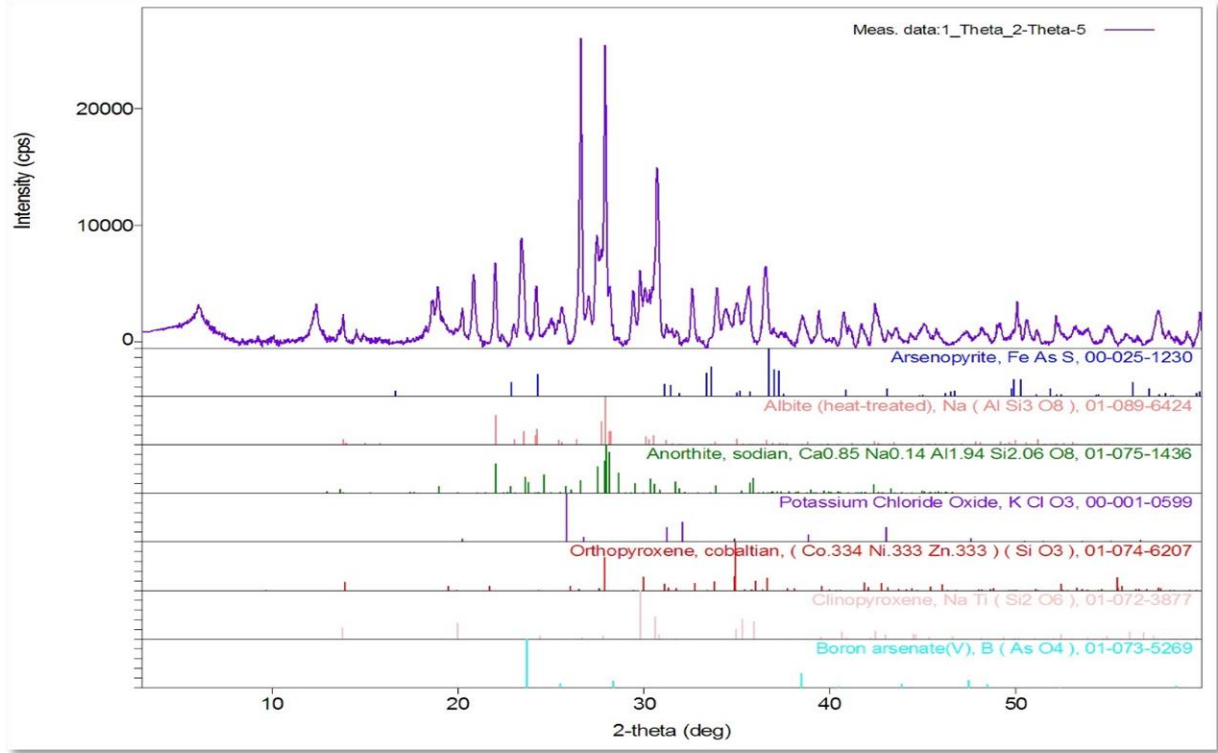
### 3.4 Yalıncağ köyü eski içme suyu kaynağının fiziksel ve kimyasal özellikleri

Bu çalışmada kapsamında, Yalıncağ köyü eski içme suyu kaynağından alınan su örneğinde, yerinde pH, Eh ve elektriksel iletkenlik gibi fiziksel parametreler ölçülmüş ve laboratuvarında majör katyon/anyon ve iz element analizleri gerçekleştirilmiştir. Oldukça düşük sayılabilecek elektriksel iletkenlik (224 µS/cm) ve Eh (-67.5 mV) değerlerine sahip olan bu kaynak suyu, alkali su (pH = 8.12) sınıfına girmektedir. Bu su kaynağında, sodyum (Na<sup>+</sup>), magnezyum (Mg<sup>2+</sup>), potasyum (K<sup>+</sup>), kalsiyum (Ca<sup>2+</sup>) ve silis (Si) katyonlarına ait değerler sırasıyla (mg/L cinsinden) 20.45, 4.24, 0.94, 25.23 ve 8.75 olarak belirlenmiştir. Su örneğinde analiz edilen florür (F<sup>-</sup>), klorür (Cl<sup>-</sup>), nitrit (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), nitrat (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), fosfat (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), sülfat (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), karbonat (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) ve bikarbonat (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) anyonlarının derişimleri ise sırasıyla (mg/L cinsinden) 0.06, 2.96, <0.01, 0.32, <0.01, 29.72, 0.00 ve 94.5 olup sülfat ve bikarbonat en yüksek değerleri sergilemektedir. Arsenikli su örneğinin yapılan elektronötrallite hesabına göre iyon dengesinin %0,18 olduğu belirlenmiştir. Yalıncağ köyü eski içme suyu kaynağından alınan su örneğinin bazı iz element değerleri (µg/L cinsinden); bor (B = 2013), titanyum (Ti = 58.35), demir (Fe = 192.43), arsenik (As = 1512), stronsiyum (Sr = 169.8), brom (Br = 9.66)'dir. Bu kaynak suyunda, özellikle As ve B miktarları ulusal ve uluslararası içme suyu standartlarının oldukça üzerindedir. Bu suda, As ve B elementlerine ait derişimlerin yüksek olması, akiferdeki arsenopirit ve borarsenat minerallerinin varlığıyla yakından ilişkilidir. Oldukça düşük (µg/L cinsinden) baryum (Ba = 3.22), molibden (Mo = 2.08) ve nikel (Ni = 1.06) derişimlerine sahip olan kaynaktan, alüminyum (Al), krom (Cr), bakır (Cu), çinko (Zn), kadmiyum (Cd) ve kurşun (Pb) derişimleri ise 1 µg/L'nin altındadır.

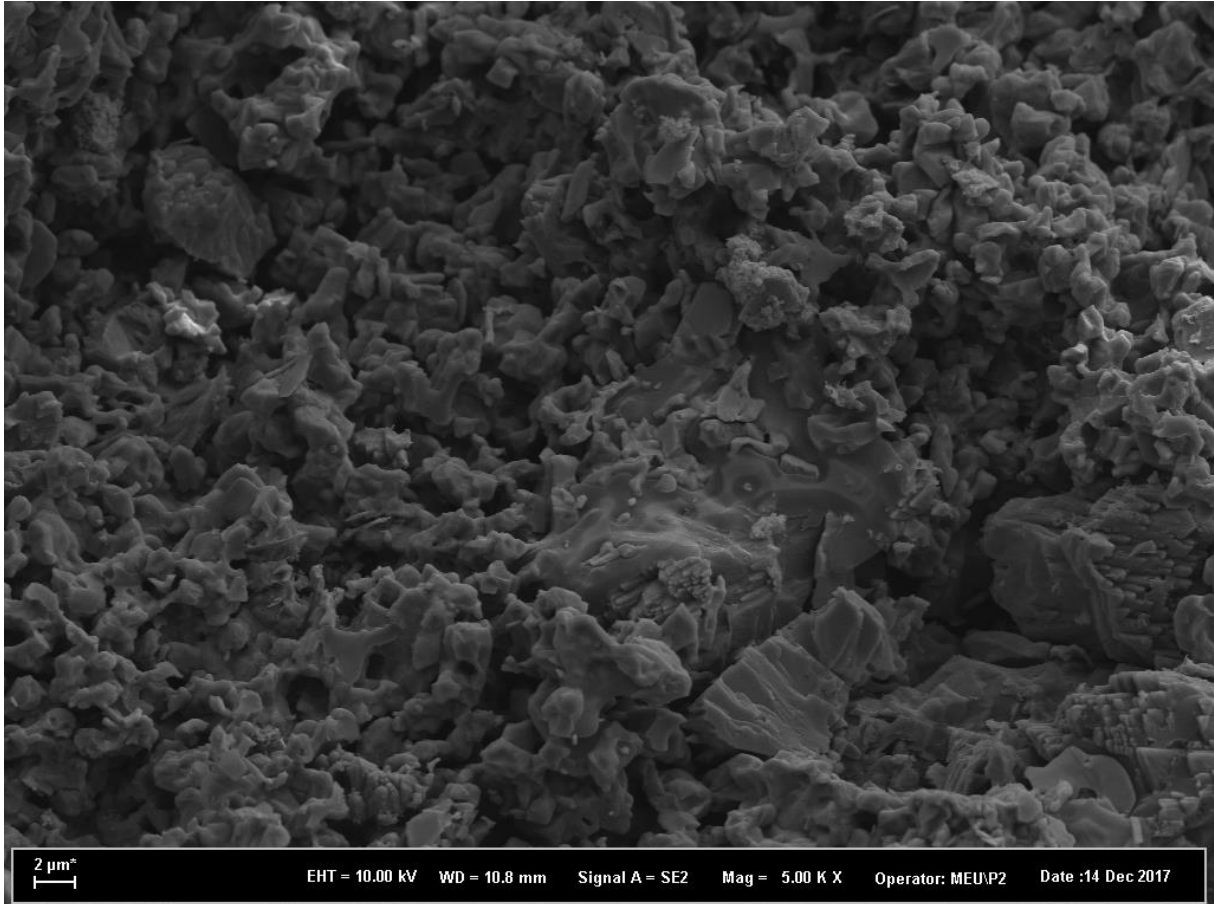
### 3.5 Tartışma

Kurt vd. [18]'in, Pirhüseyin ve Yalıncağ köyleri civarında yaptığı çalışmada, bölgedeki yüzey ve yeraltı sularında belirgin bir As kirliliğinin olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmada [18], bu arsenik kirliliğinin bölgedeki arazi kullanımına dayanarak antropojenik olmadığı, litolojik olabileceği belirtilmiş, ancak kirliliğin kaynağı net olarak ortaya konulmamıştır.

Yalıncağ Köyü arsenikli eski içme suyu kaynağının beslenme alanından iki farklı seviyede yapılan örnekleme ve bunların XRF analiz sonuçlarına göre, 1. istifte yer alan tüfitlerin bazı seviyelerinde yüksek arsenik oksit olmasına karşın, 2. istif içerisinde dedeksiyon limitinin üzerinde arsenik oksit bulunmamıştır. İki istifin analiz sonuçları karşılaştırıldığında, hemen hemen tüm sonuçların oldukça benzer oldukları görülmektedir.

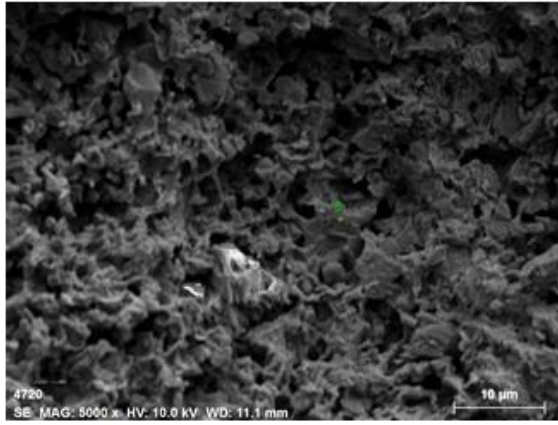


Şekil 4. Arsenikli tüfit örneğine ait XRD pikleri ve belirlenen mineral fazları

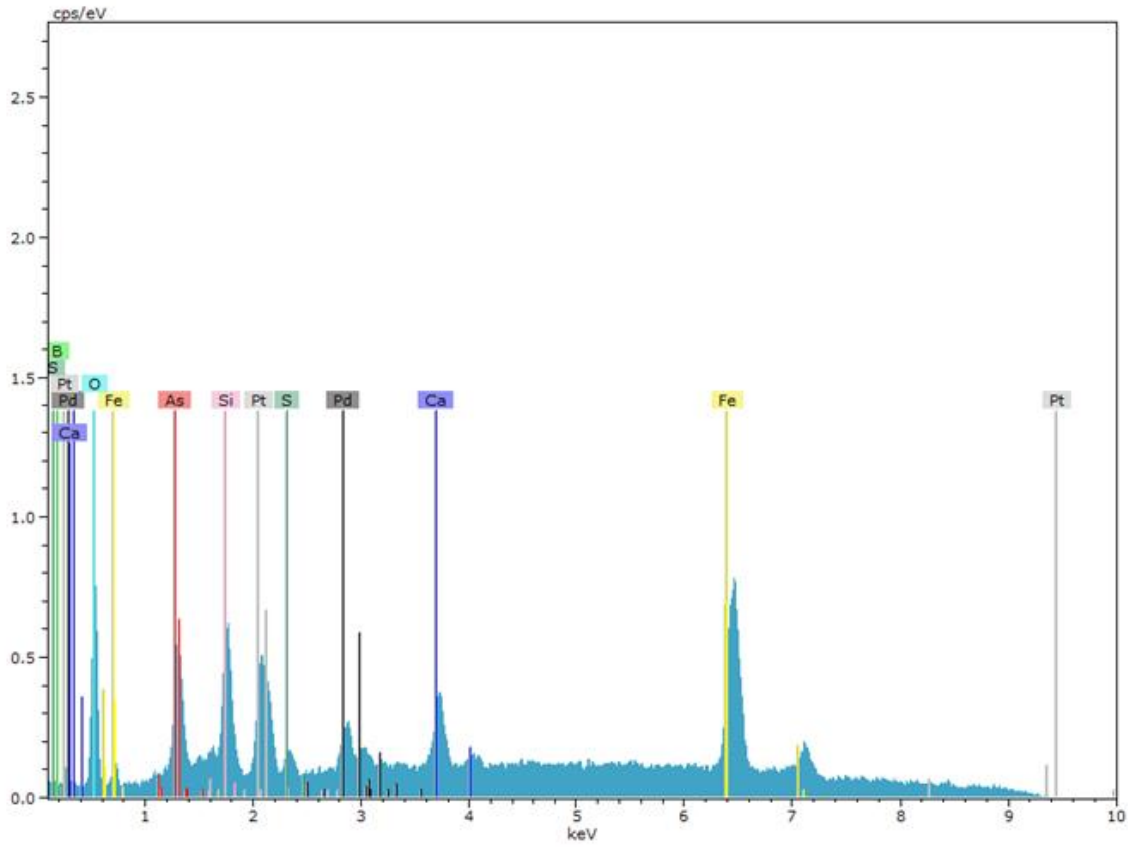


Şekil 5. Arsenikli tüfit örneğine ait SEM görüntüsü





| El | AN | Series   | unn. C [wt.%] | norm. C [wt.%] | Atom. [at.%] |
|----|----|----------|---------------|----------------|--------------|
| Fe | 26 | K-series | 23.41         | 33.34          | 30.31        |
| Pt | 78 | M-series | 15.69         | 22.35          | 5.82         |
| As | 33 | L-series | 9.84          | 14.02          | 9.50         |
| Si | 14 | K-series | 6.90          | 9.83           | 17.77        |
| Ca | 20 | K-series | 4.56          | 6.50           | 8.23         |
| Pd | 46 | L-series | 4.19          | 5.96           | 2.84         |
| O  | 8  | K-series | 3.45          | 4.91           | 15.58        |
| B  | 5  | K-series | 1.14          | 1.63           | 7.65         |
| S  | 16 | K-series | 1.03          | 1.46           | 2.31         |



Şekil 6. Arsenikli tüfit örneğine ait EDS spektrumu ve noktasal yarı kantitatif analiz sonuçları

Buna karşın 1. ve 2. istifin ortalama  $As_2O_3$  değerleri (% olarak) sırasıyla 0.04 ve  $<0.003$ ;  $SO_3$  değerleri sırasıyla 0.35 ve 0.06 olup iki istif  $As_2O_3$  ve  $SO_3$  bakımından farklı derişimlere sahiptir.

Yalıncağ Köyü eski içme suyu kaynağı, Bozbel Formasyonu içerisindeki tüfit seviyesinden boşalmaktadır ve bu seviye arsenikli suyun akiferini oluşturmaktadır. Formasyon volkanik kökenli kırıntılardan oluşan iki tüfit seviyesi içermektedir. Birinci tüfit seviyesi, formasyonunun taban seviyelerinde bulunmakta ve kalınlığı 500 m'dir [22]. Formasyon tabanında yer alan bu tüfit seviyesi, bu çalışmadaki birinci istif örneklemesine karşılık gelmektedir. İkinci tüfit seviyesi ise, formasyonunun orta düzeylerindeki Karababa tüfitleri olarak adlandırılan [22] tüfitler olup bu

çalışmadaki ikinci istif örneklemeindeki tüfitlere karşılık gelmektedir. Bu tüfitlerin, özellikle Lütisiyen (Eosen) döneminde bölgenin yoğun volkanik faaliyetler sonucu ortaya çıkan malzemenin (volkanik kül, breş ve kayac parçaları) derin deniz ortamında çökmesiyle oluştuğı belirtilmektedir [22].

Sivas Havzası'nda yapılan diğec çalışmalar da Eosen döneminde havzanın farklı bölümlerinde bölgede yoğun bir volkanik aktivitenin olduğunu göstermektedir. Akçay ve Beyazpirinç [25], Sorgun ile Yıldızeli dolaylarında yitim veya çarpışmayla ilişkili volkanizmayla birlikte oluşan kırıntılı bir istif olduğunu belirtmektedir. Bu kırıntılı istif, bu çalışmadaki Bozbel formasyonu ile benzerlik sunmaktadır. Almus, Yıldızeli ve Yıldızdağ bölgesinde

yapılan çalışmada da özellikle Orta Eosen döneminde volkanik aktivitenin yaygınlaştığı ve bölgede dönemin volkano-sedimanter birimlerle temsil edildiği belirtilmektedirler [26]. Göçmengil vd. [26], Yıldızeli Havzası'ndaki Orta Eosen (Lütesiyen) volkanizmasının iki aşamada gerçekleştiği ve bunların yaklaşık 44 milyon yıl önce (birinci aşama) ve yaklaşık 40-41 milyon yıl öncesi (ikinci aşama) olduğunu belirtmektedir. Bu volkanizma yaşları, Bozbel formasyonu (Orta Eosen-Lütesiyen) içerisindeki tüfitlerin yaşları ile benzerlik göstermekte olup Yıldızeli Havzası'ndaki ilk aşama volkanizması, Hafik Havzası'ndaki Bozbel formasyonu'nun alt seviyesindeki tüfitlerle, ikinci aşama volkanizması ise Bozbel formasyonu'nun üst seviyesindeki tüfitlerle denetirilebilir. Sivas Havzası'nda yapılan önceki çalışmalar, Eosen volkanizmasından kaynaklanan volkanik ürünlerin bölgede geniş yayılma sahip olduğunu göstermektedir ve bu birimlerle ilişkili su kaynaklarının arsenik bakımından kirletilmiş olabileceğini düşündürmektedir.

Arseniğin doğal kaynaklarının, sülfid mineralleri, volkanik kayalar, hidrotermal kaynaklar ve fosil yakıtlar olabileceği belirtilmektedir ([27-29]). Bu çalışmada bölgedeki yeraltı sularındaki arseniğe volkanik kökenli arsenopirit ve borarsenat minerallerinin kaynaklık ettiği belirlenmiştir. Kurt [19] tarafından yapılan çalışmada, bölgedeki sulara arsenik ve bor element derişimlerinin benzer davranış sergilediği belirtilmiştir. Bu çalışmada da As ve B element derişimlerinin yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu durum, bölge sularındaki arsenik kirliliğinin Orta Eosen (Lütesiyen) yaşlı tüfitlerin içerisindeki arsenopirit ve borarsenat minerallerinin yeraltı suları tarafından çözünmesinden kaynaklandığını göstermektedir. Türkiye'de özellikle Batı Anadolu'da yapılan bazı çalışmalarda ([12], [13], [30]) yeraltı sularında, bor cevherleşmesi ve volkanizma ürünleri ile ilişkili olduğu belirtilen arsenik kirliliğinden bahsedilmektedir. Bu çalışmalardan birinde [12], Balıkesir'in Bigadiç ilesi sınırları içerisinde yer alan bor yatağı civarındaki yeraltı sularında 900 µg/L'yi aşan As derişiminin olduğu vurgulanmaktadır. Kütahya'nın Emet ilçesi sınırları içerisinde bulunan bor yatağı ve civarında yapılan bir çalışmada [30] da, cevherin ara katmanlarındaki tüfit ve killerde 20000 mg/kg'lara kadar çıkabilen As derişimi olduğu ve bunun kökeninin volkanik küller, volkanik kayaların ayrışma ürünleri ve sıcak su kaynaklarının olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlarla, Batı Anadolu'da yapılan çalışmaların sonuçları tüfit gibi bazı volkanik ürünlerle, bu ürünlere bağlı gelişen cevherleşmelerin ara katmanlarında yüksek miktarlarda As elementinin varlığını göstermektedir.

#### 4 Sonuçlar

Sivas ilinin, Hafik ilçesine bağlı Yalınca köyüne ait eski içme suyu kaynağındaki yüksek As derişiminin kökeninin aydınlatılmasına yönelik yapılan bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Çalışma kapsamında arsenikli su kaynağının beslenim alanındaki Eosen dönemine ait volkanik ürünlerin (tüfit) %0.14'e varan miktarlarda As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerdiği belirlenmiştir. Mineralojik analizlerden elde edilen sonuçlara göre; tüfitler

plajiyoklaz, klorit, klinopiroksen, ortopiroksen, arsenopirit ve borarsenat gibi mineraller içermekte ve tüfitlerde kloritleşme, serizitleşme ve karbonatlaşma türü alterasyonlar oldukça yaygın olarak görülmektedir. SEM-EDX analizlerine göre; bazı tüfit örneklerin noktasal olarak %14'e varan miktarlarda elementel arsenik (As) mevcut olduğu ve bu arseniğin arsenopirit (FeAsS) ve borarsenat (BaSO<sub>4</sub>) mineral fazlarında bulunduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak, Yalınca köyü eski içme suyu kaynağındaki arsenik kirliliğinin, Eosen yaşlı Bozbel Formasyonu'nun alt seviyelerinde bulunan tüfitlerdeki arsenopirit ve borarsenat minerallerinin akifer ortamında meydana gelen su-kayaç tepkimeleriyle çözünerek yeraltı sularına geçtiği düşünülmektedir. Bölgede görülen arsenik kirliliğinin Eosen volkanizması ürünlerinden (tüfit) kaynaklanan doğal (jeojenik) bir kirlenme olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, Sivas Havzası'nda Eosen volkanizmasının oldukça yaygın olması sebebiyle, bölgede henüz bilinmeyen ve yöre halkı tarafından kullanılan çok sayıda arsenikli su kaynağının olabileceği düşünülmektedir.

#### Teşekkür

Bu makale, B. F. Biçgel'in 2018 yılında tamamladığı "Yalınca Köyü (Hafik-Sivas) Eski İçme Suyu Kaynağındaki Arseniğin Kökeni" başlık yüksek lisans tezinden elde edilen veriler kullanılarak hazırlanmıştır. Çalışma kapsamında yürütülen arazi çalışmaları sırasındaki yardım, destek ve misafirperverliklerinden dolayı başta Sn. Musa Aktaş olmak üzere, Pirhüseyin ve Yalınca mahalleleri halkına çok teşekkür ederiz. Bu çalışma, Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (MEÜ BAP 2017-2-TP2-2631 nolu proje) tarafından desteklenmiş olup yazarlar bu desteğinden dolayı teşekkürlerini sunar.

#### Çıkar çatışması

Yazarlar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

#### Benzerlik oranı (iThenticate): %5

#### Kaynaklar

- [1] F. Yağmur ve İ. H. Hancı, Arsenik. Sürekli Tıp Eğitimi Dergisi, 11 (7), 250-251, 2002.
- [2] P. L. Smedley and D. G. Kinniburgh, A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. Applied Geochemistry, 17 (5), 517-568, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00018-5).
- [3] J. C. Ng, J. Wang and A. Shraim, A global health problem caused by arsenic from natural sources. Chemosphere, 52 (9), 1353-1359, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00470-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00470-3).
- [4] P. Bhattacharya, G. Jaks, S. H. Frisbie, E. Smith, R. Naidu and B. Sarkar, Arsenic in the environment: a global perspective. in: B. Sarkar (Ed.), Heavy Metals in the Environment, Marcel Dekker, Inc., pp. 147-215, New York, 2002.
- [5] WHO, 1993. Guidelines for drinking-water Quality. World Health Organization. Genova.
- [6] M. V. Brömssen, M. Jakariya, P. Bhattacharya, K. M. Ahmed, M. A. Hasan, O. Sracek, L. Jonsson, L. Lundell



- and G. Jacks, Targeting low-arsenic aquifers in Matlab Upazila, Southeastern Bangladesh. *Science of The Total Environment*, 379 (2-3), 121-132, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.06.028>.
- [7] M. M. Rahman, R. Naidu and P. Bhattacharya, Arsenic contamination in groundwater in the Southeast Asia region. *Environmental Geochemistry and Health*, 31, 9-21, 2009. <https://doi.org/10.1007/s10653-008-9233-2>.
- [8] D. P. Shukla, C. S. Dubey, N. P. Singh, M. Tajbakhsh and M. Chaudhry, Sources and controls of Arsenic contamination in groundwater of Rajnandgaon and Kanker District, Chattisgarh Central India. *Journal of Hydrology*, 395 (1-2), 49-66, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2010.10.011>.
- [9] N. Oruç, Emet-Kütahya içme sularında arsenik düzeyi, önemi ve bor yatakları ile ilişkisi. II. Uluslararası Bor Sempozyumu, sayfa 469-476, Eskişehir, Türkiye, 23-25 Eylül 2004.
- [10] M. Çöl and C. Çöl, Arsenic concentrations in the surface, well, and drinking waters of the Hisarcik, Turkey, area. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 10 (2), 461-465, 2004. <https://doi.org/10.1080/10807030490438535>.
- [11] M. Çolak, Ü. Gemici and G. Tarcan, The effects of colemanite deposits on the arsenic concentrations of soil and ground water in Igdeköy-Emet, Kütahya, Turkey. *Water, Air, & Soil Pollution*, 149, 127-143, 2003. <https://doi.org/10.1023/A:1025642331692>.
- [12] Ü. Gemici, G. Tarcan, C. Helvacı and A. M. Somay, High arsenic and boron concentrations in groundwaters related to mining activity in the Bigadiç borate deposits (Western Turkey). *Applied Geochemistry*, 23 (8), 2462-2476, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.02.013>.
- [13] C. Helvacı, Stratigraphic and structural evolution of the Emet borate deposits, Western Anatolia. Dokuz Eylül University, Faculty of Engineering and Architecture, Research Paper MM/JEO-86 AR 008, 1986.
- [14] E. Atabey, Nevşehir İli Tıbbi Jeolojik Unsurları ve Halk Sağlığı. Nevşehir Belediyesi, Nevşehir, 2013.
- [15] M. Çeliker, S. Türkmen, C. Güler and M. A. Kurt, Factors controlling arsenic and selected potentially toxic elements in stream sediment-soil and groundwater-surface water systems of a hydrologically modified semi-closed basin (Uluova) in Elazığ Province, Eastern Turkey. *Journal of Hydrology*, 569, 167-187, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2018.11.067>.
- [16] M. A. Kurt, Ü. Yıldırım, C. Güler and O. Güven, Antimony and arsenic contamination in water from antimonite mineralization: a case study from Turhal (Tokat, Northern Turkey). *Environmental Forensics*, 2021. <https://doi.org/10.1080/15275922.2021.1907816>.
- [17] C. Simsek, Assessment of naturally occurring arsenic contamination in the groundwater of Sarkisla Plain (Sivas/Turkey). *Environmental Earth Sciences*, 68, 691-702, 2013. <https://doi.org/10.1007/s12665-012-1771-3>.
- [18] M. A. Kurt, Ü. Yıldırım, C. Güler ve E. Aktaş, Pirhüseyin ve Yalınca köyleri (Hafik-Sivas) civarındaki bölgede bulunan yüzey ve yeraltı sularında arsenik kirliliği. 68. Türkiye Jeoloji Kurultayı, sayfa 72-73, Ankara, Türkiye, 06-10 Nisan 2015.
- [19] M.A. Kurt, Pirhüseyin ve Yalınca köyleri (Hafik, Sivas) dolaylarındaki suların arsenik konsantrasyonlarının belirlenmesi. *Ömer Halis Demir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 7 (2), 532-540, 2018. <https://doi.org/10.28948/ngumuh.443184>.
- [20] B. F. Biçgel, Yalınca köyü (Hafik-Sivas) eski içme suyu kaynağındaki arseniğin kökeni. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Türkiye, 2018.
- [21] S. Korkmaz, Sivas havzasında ana kaya fasiyesi ve petrol oluşumunun organik jeokimyasal yöntemlerle araştırılması. *Jeoloji Mühendisliği Dergisi*, 37, 61-88, 1990.
- [22] F. Kurtman, Sivas-Hafik-Zara ve İmranlı bölgesinin jeolojik ve tektonik yapısı. *MTA Dergisi*, 80, 1-32, 1973.
- [23] F. Ay ve N. Yalçın-Erik, Ulaş (Sivas) kuzeyindeki Tersiyer yaşlı birimlerin petrol kaynak kaya ve organik fasiyes özellikleri. *Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 20 (1), 38-51, 2003.
- [24] K. M. Önal, Sivas havzası derin yapısının jeofizik yöntemlerle incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Türkiye, 2007.
- [25] A.E. Akçay, M. Beyazpirinç, Sorgun (Yozgat)-Yıldızeli (Sivas) Önülke havzasının jeolojik evrimi, havzada etkin olan volkanizmanın petrografik, jeokimyasal özellikleri ve jeokronolojisi. *MTA Dergisi*, 155, 1-32, 2017.
- [26] G. Göçmengil, Z., Karacık, Ş.C., Genç, Billor, M.Z., <sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar geochronology and petrogenesis of postcollisional trachytic volcanism along the İzmir-Ankara-Erzincan suture zone (NE, Turkey). *TÜBİTAK Journal of Earth Sciences*, 27, 1-31, 2018. <https://doi.org/10.3906/yer-1708-4>
- [27] J. Matschullati, Arsenic in the geosphere-a review. *Science of the Total Environment*, 249, 297-312, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(99\)00524-0](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00524-0).
- [28] M. Bissel, F.H., Frimmel, Arsenic-a review. Part I: occurrence, toxicity, speciation mobility. *Acta Hydrochim Hydrobiol*, 31-1, 9-18, 2003. <https://doi.org/10.1002/ahch.200390025>.
- [29] S. Wang and C.N., Mulligan, Speciation and surface structure of inorganic arsenic in solid phases: a review. *Environment International*, 34, 867-879, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2007.11.005>.
- [30] C. Helvacı, Occurrence of rare borate minerals: Veatchite-A, tunellite, teruggite and cahnite in the Emet borate deposit, Turkey. *Mineraleum Deposita*, 19, 217-226, 1984.

