

# Harşit—Köprübaşı (Tirebolu) Bakır-Kurşun-Çinko Madeninde Çinko-Kadmiyum Oransal Bağlantısının İstatistik Yöntemlerle Saptanması

*Statistical Determination of the Zn/Cd relation for the Harşit - Köprübaşı (Tirebolu) Cu - Pb - Zn Mine*

ETHEM ACAR ve ÖMER AKINCI *Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü, Ankara.*

**ÖZ:** Harşit - Köprübaşı maden yatağı, kadmiyum yönünden ekonomik bir defer taşımaktadır. Yapılan çalışmada, bu yataktaki Zn-Cd oranları arasında doğrusal bir ilişkinin var olduğu, - istatistiksel olarak saptanmıştır. Bu bağıntıdan yararlanarak, % Zn saptandığı zaman, Cd tenörü hakkında bir değer elde etmenin olanaklı olduğu ortaya konmuştur.

**ABSTRACT:** A linear correlation was found between Cd content and zinc wt % as a result of 77 ore specimen analyses for Harşit - Köprübaşı (Tirebolu) mine. Since the cadmium can be an economic by-product, its concentration can be calculated (using the linear relationship) from the content of Zn present in the flotation stage.

## GİRİŞ

MTA Enstitüsü tarafından, 1970 yılından beri etüdüleri yapılmakta olan Harşit - Köprübaşı maden yatağındaki sondaj karot örneklerinin spektral analizleri sonucunda, eser element olarak kadmiyumun varlığı bilinmekte ve rezerv hesaplarında dikkate alınarak değerlendirilmektedir (Acar ve Novoviç, 1972).

Harşit - Köprübaşı maden yatağında, mineral parajenezi olarak Sfalerit, galenit, tetraedrit, kalkopirit, tennantit, burnonit, pirit, realgar, kovellin, azurit, serüsitve limonit bulunmaktadır. Gang mineralleri kuvars ve baritten oluşmaktadır (Acar ve Ronçevic, 1970; Vujanovic, 1972; Akın, 1974).

Kurşun - Çinko cevherlerinde, sfalerit bünyesine bağlı olarak, Cd, Ga, Ge ve İn gibi eser elementlerin bulunabileceği bilinmektedir (Demirsoy, 1972). Harşit - Köprübaşı'ndaki cevher minerallerinin spektrografik analizlerinde, kadmiyumun varlığı saptanmıştır (Acar, 1974; Aytekin, 1973).

Söz konusu maden yatağındaki 8 adet sondajın karotlarından alınan 77 örneğin kimyasal ve spektral analizleri sonucunda, elde edilen Zn ve Cd değerleri aşağıda sunacağımız çalışmada, istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Bu istatistiksel çalışmalar, Devlet İstatistik Enstitüsü'nde programlanarak bilgisayar ile hesaplanmıştır.

İstatistiksel değerlendirmeye girmeden önce, sfalerit ve kadmiyumun kristal kimyası ilişkileri konusunda, bir öz bilgi aşağıda verilmektedir.

## SFALERİT VE KADMIYUMUN KRİSTAL KİMYASI YÖNÜNDEN İLİŞKİLERİ

Sfalerit, yüzeyleri merkezlenmiş küp yapısında olup, Zn atomları birim hücrenin yüzey merkezleri ve köşelerinde yer alır. Bu yapıda Zn tetraheder düzeninde dört S iyonu tarafından; S ise, dört Zn iyonu tarafından çevrilmiştir.  $Zn = 4$  ve  $a_0 = 5.4093 \text{ \AA}$  dir (Skinner et al, 1959).

Sfaleritin yapısında Zn teorik olarak % 67 yi kapsar. Fakat doğal sfaleritlerde ZnS, PeS, CdS ve MnS ile di-yadoki karışımlar yapar. Bu yüzdesi, %26.2 ye kadar çıkabilir. %10 dan fazla Fe içeren sfalerit türlerine Marmatit ve Kristofit adı verilir. Doğal sfaleritlerde %4-5 e varan Mn ve Cd saptanmıştır (Deer, Howie, Zussman, 1967). Sfaleritin kadmiyum ile karışımı sınırsızdır. Fakat doğadaki ZnS oluşumu sırasında yüksek Mn ve Cd, Wurtzit oluşumuna yolaçabilir. Wurtzit (Sehalendblende) hegzagonal sfalerit olup saf sfaleritin 1020 °C üstündeki polimorfudur.

Grenokit hegzagonal CdS minerali olup Wurtzit ile izotiptir. (Bu minerale Harşit - Köprübaşı'nda rastlanmamıştır) Yeşil sarımtırak kabuklar halinde Grenokit, kadmiyum bakımından zengin sfalerit minerallerinin oksidasyon zonuunda bozunuma uğraması sonucu oluşur (Ftamdohr, Strunz, 1967).

## SONDAJ KABOTLABI SPEKTRAL ANALİZLERİNİN İSTATİSTİKSEL DEĞERLENDİRİLMESİ

İstatistiksel değerlendirmenin bu

bölümü, inceleme bölgesinden toplanmış örneklerin, lâbratuar analizleri sonucu elde edilmiş olan Zn ve Cd değerleri arasında ne gibi bir matematiksel ilişki olduğunun araştırılmasına ayrılmıştır. Bu amaçla Zn ve Cd arasındaki korelasyon katsayısı hesaplanmış, bu sayı 0.98 olarak bulunmuştur. Hesaplanan bu katsayı bize iki değişken arasında (Zn ve Cd) pozitif ve kuvvetli bir ilişkinin varlığını göstermektedir.

H-3, 4, 8, 12, 13, 37 ve HG-2, 3 sondajlarından alınan toplam 77 örnekte, Zn yüzdelерinin aritmetik ortalaması %3.72 ve standart sapması 3.69 olarak bulunmuştur. Yine aynı şekilde Cd analizlerinin aritmetik ortalaması 0.0349 (349 ppm) ve standart sapması 0.0362 (362 ppm) olarak hesaplanmıştır.

Zn analiz değerleri ile Cd arasındaki doğrusal bağıntı, en küçük kareler yöntemine göre bilgisayar ile aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$Y = 0.00959 X - 0.00082$$

$Y = ax + b$  şeklinde ifade edilebilen bu denklemde (x) yüzde cinsinden Zn olup, (y) de yüzde cinsinden Cd değeridir.

Yukarda bulduğumuz bağıntının tüm madene uygulanıp uygulanamayacağı, regresyon doğrusunun toplam değişimin ne kadarını temsil edeceğine bağlı olduğundan, hesaplama sonucu toplam değişiminin %95 ini bulduğumuz regresyon doğrusunun kapsadığı görülmüştür.

Bu çalışmadan sonra tamamlanmış olan H-11, 14, 15, 16, 19 numaralı sondajlardan alınan 40 örneğin analiz de-

gerlerine, elde edilen bağıntıyı denemek üzere,  $yf$  testi uygulanmıştır. Zira, regresyon doğrusundan her değer uzaklıklarının ortalaması, gerçek değerlerle bizim bulduğumuz yaklaşık değerlerin arasındaki ayrıcalığın, analizimizin sağlıklı olabilmesi için küçük olması gerekmektedir.

$\chi^2 = \frac{(O - E)^2}{E} = 0.199$  olarak bulunmuş, yayınlanmış cetvellerden faydalanarak,

$\nu^2_{n-1} = 51$  ve  $\nu^2_{n-2} = 24$  elde edilmiştir.

Yukardaki denklemde

O = analiz değerini

E = grafikten bulunan değeri,

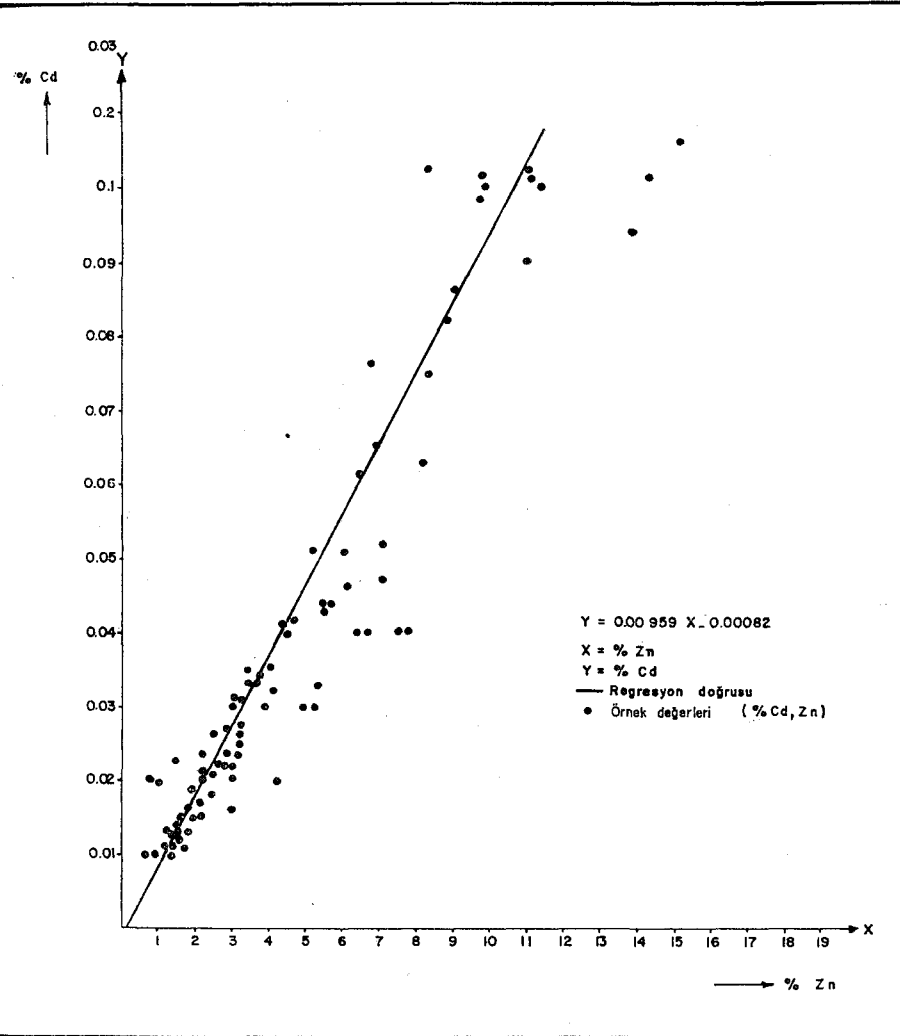
temsil etmektedir.

#### SONUÇLAR

$\chi^2$  testi sonucuna göre şekil 1'den yararlanılarak bulunan çinko değerleri karşılığı olan (yaklaşık) kadmiyum değerleri ile, kimyasal analiz sonucu elde

edilen (gerçek) kadmiyum değerleri birbirine son derece yakındır.

% Zn	Doğrusal bağıntıdan elde edilen % Cd değerleri
0.50	0.0040
1.00	0.0088
1.50	0.0136
2.00	0.0184
2.50	0.0232
3.00	0.0280
3.50	0.0327
4.00	0.0375
4.50	0.0423
5.00	0.0471
5.50	0.0519
6.00	0.0567
6.50	0.0615
7.00	0.0663
7.50	0.0711
8.00	0.0759
8.50	0.0807
9.00	0.0855
9.50	0.0903
10.00	0.0951
10.50	0.0999
11.00	0.1047



Şekil 1: Harsit - Köprübaşı madeninde Zn ile Cd arasındaki doğrusal bağıntı.

11.50	0.1095
12.00	0.1143
12.50	0.1191
13.00	0.1239
13.50	0.1287
14.00	0.1335
15.00	0.1431
16.00	0.1527
17.00	0.1623
18.00	0.1719
19.00	0.1815
20.00	0.1911

Çizelge 1: Harsit - Köprübaşı madeni Zn-Cd oransal bağıntısı

Çizelge 1'de %0.5 ilâ %20 arasındaki Zn değerlerine karşılık gelen % Cd değerleri doğrusal bağıntıdan hesaplanarak bulunmuştur.

Bu sonuçların Harsit - Köprübaşı madeninde yapılacak maden üretimi ve yüzdürme çalışmalarında, yalnız çinko analizleri yapılarak kadmiyum değerlerinin bulunmasında kullanılabileceği gerçeği ortaya çıkmıştır.

#### TEŞEKKÜR

Bu istatistiksel çalışmanın hazırlanmasında yardımlarını gördüğümüz Devlet İstatistik Enstitüsü programcılarında Ali Etensel ile MTA Enstitüsü'nden Dr. Ömer Çelenk'e teşekkür etmeyi ödev sayarız.

Yayına verildiği tarih: Ocak, 1975

#### DEĞİNİLMİŞ BELGELER

- Acar, E., 1974, Doğu Karadeniz bölgesi Giresun ili dahilindeki bazı bakır-kurğuneinko madenlerinin iz elementler yönünden önemi: MTA Derg. No: 82, s. 136-146.
- \_\_\_\_\_, Ronçeviç, G., 1970, Tirebolu Hargit-Köprübaşı baritik polimetallik zühuru detay etüd raporu: MTA Deri. Rap. No: 4382 (yayınlanmamış)
- \_\_\_\_\_, Novovic, T., 1972, Giresun - Tirebolu Hargit - Köprübaşı bakır-kurğuneinko madeni jeolojik araştırma ve ön rezerv etüd raporu; MTA Maden Etüd Argivi (yayınlanmamış)
- Akın, H., 1974, Die buntmetall-komplex erzlagerest aette Harşit-Köprübaşı provinz Giresun Turkey; Technischen universitat, Berlin.
- Aytekın, T., 1973, Karadeniz bölgesi bakır ve bakıra bağlı kurğun-çinko potansiyeli ve bu potansiyelin vrediği imkânlar: Maden Müh. Odası yayınları. Cilt 12, Sayı: 2.
- Demirsoy, S., 1972, Maden yataklarının değerlendirilmesinde hangi elementler rol oynar: Maden Müh. Odası yayınları No: 8.
- Deer, W. A., Howie, R. A., Zussman, I., 1967, Hock Forming Minerals, volume five nonsilicates: Longmans, 371 s.
- Ramdohr, P., Strunz, H., 1967, Lehrbuch der Mineralogie: Stuttgart.
- Ramsdell, L., 1961, Journal of the mineralogical society of America, Washington, D. C.
- Skinner, B. L., et al, 1959, Effects of FeS on the unit-cell edge of sphalerite: a revision: Econ. geol. v 54, s. 1040-1046.
- Strunz, H., 1966, Mineralogische tabellen 4 auflage, Leipzig.
- Vujanovic, V., 1972, Köprübaşı cevher zühuru (kuzey doğu Anadolu): MTA Derg. No: 79, s. 17-21.