



**SİDERİT CEVHERİNDEKİ DEMİRİN FARKLI SICAKLIKLARDA
BAZI METALLERLE OLAN İLİŞKİSİ**

Bahadır Burç AŞAN

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Habibe ÖZMEN

MART-2016

**T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SİDERİT CEVHERİNDEKİ DEMİRİN FARKLI SICAKLIKLARDA BAZI
METALLERLE OLAN İLİŞKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bahadır Burç AŞAN

112117105

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 8 Şubat 2016
Tezin Savunulduğu Tarih : 4 Mart 2016**

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Habibe ÖZMEN (F.Ü)

Diğer Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Fırat AYDIN (D.Ü)

Prof. Dr. Ali ÖLÇÜCÜ (F.Ü)

MART-2016

ÖNSÖZ

Bu çalışmada demir cevherleri içerisinde yaygın olarak bulunan siderit cevherinin farklı sıcaklıklarda başta demir olmak üzere içeriğindeki element miktarlarının değişimleri araştırılmıştır. Demir cevherinin, sıcaklık etkisiyle istenmeyen maddelerden uzaklaşarak zenginleşmesi için gerekli olan optimum sıcaklık-zaman parametrelerinin tespiti amaçlanmıştır.

Yüksek lisans tezi olarak bu çalışmanın seçilmesinde, planlanmasında ve yürütülmesinde bana her türlü desteği veren, çalışmalarım sırasında bana yol gösteren, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım saygıdeğer hocam Prof. Dr. Habibe ÖZMEN hanımefendiye saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında yoğun programlarına rağmen bana zaman ayıran, Tunceli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümünden Yrd. Doç. Dr. Yakup SAY' a, Dicle Üniversitesi Eczacılık Fakültesinden Uzman İsmail YENER' e ve Hekimhan Madencilik A.Ş. yetkililerine şükranlarımı sunarım. Fırat Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünden Sayın Atilla ASLAN' a laboratuvar çalışmalarında yardımlarını esirgemediği için ayrıca teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimi boyunca tecrübelerinden faydalandığım Kimya Bölümü'ndeki saygıdeğer hocalarıma ve aynı laboratuvarında çalışma fırsatı bulduğum değerli arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olup, bana destek olan Annem Nursen AŞAN ve Kardeşim Ahmet Murat AŞAN' a teşekkürü bir borç bilirim.

Bahadır Burç AŞAN
ELAZIĞ-2016

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	V
SUMMARY.....	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VII
TABLolar LİSTESİ.....	IX
SEMBOLLER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	X
1. GİRİŞ	1
1.1. Genel Bilgiler.....	3
1.1.1. Demirin Tarihçesi	3
1.1.2. Ekonomik Boyutu ve Kullanım Alanları.....	3
1.1.3. Demir Cevherinin Oluşum Şekilleri ve Üretim Yöntemleri.....	4
1.1.4. Demir Cevherinin İşlenmesi.....	5
1.1.4.1. Zenginleştirme.....	5
1.1.4.2. Konsantrasyon.....	5
1.1.4.3. Peletleme.....	6
1.1.4.4. Sinterleme.....	6
1.1.4.5. Briketleme.....	6
1.1.4.6. Kalsinasyon.....	6
1.1.4.7. Yüksek Fırın.....	7
1.1.5. Dünya Demir Cevheri Rezervleri.....	7
1.1.6. Türkiye Demir Cevheri Rezervleri.....	7
1.1.6.1. Türkiye Demir Cevheri Rezervlerinin Özellikleri.....	9
1.1.6.1.1. İşletilebilir Demir Cevheri Rezervi.....	9
1.1.6.1.2. Sorunlu Demir Cevheri Rezervi.....	9
1.1.6.1.3. Potansiyel Demir Cevheri Rezervi.....	9
1.1.6.2. Türkiye Demir-Çelik Üretimi.....	9
1.2. Demir Cevherleri.....	10
1.2.1. Demir Cevherinin Tanımı.....	10
1.2.2. Demir Cevherlerinin Sınıflandırılması ve Kimyasal Bileşimleri.....	11
1.2.2.1. Manyetit.....	12
1.2.2.2. Hematit.....	13
1.2.2.3. Limonit.....	14
1.2.2.4. Siderit.....	14
1.2.2.5. Götüt.....	15
1.2.2.6. Prit.....	15
1.3. Analiz Yöntemleri.....	16
1.3.1. Enerji Dağılımlı X- Işım Analizörlü Taramalı Elektron Mikroskopi Yöntemi (SEM/EDS).....	16

1.3.1.1.	Genel Bilgiler.....	16
1.3.1.2.	X-Işını Yayılması.....	18
1.3.1.3.	X-Işını Spektrometresi.....	20
1.3.1.3.1.	WDS Yöntemi.....	20
1.3.1.3.2.	EDS Yöntemi.....	20
1.3.1.4.	SEM Cihazı.....	21
1.3.2.	Atomik Spektroskopik Yöntemler.....	21
1.3.2.1.	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi(AAS).....	21
1.3.2.1.1.	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi.....	22
1.3.2.1.2.	Girişimler.....	23
1.3.2.2.	Atomik Emisyon Spektroskopisi.....	24
1.3.2.3.	Plazma Kaynaklı Emisyon Spektroskopisi.....	24
1.3.2.3.1.	İndüktif Eşleşmiş Plazma - Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES).....	25
1.3.2.3.2.	İndüktif Eşleşmiş Plazma - Kütle Spektroskopisi(ICP-MS).....	25
1.3.3.	X-Işını Floresans Yöntemi (XRF).....	27
1.4.	Literatür Araştırması.....	28
2.	MATERYAL VE METOT.....	31
2.1.	Materyal.....	31
2.1.1.	Demir Cevheri'nin (Siderit) Temini.....	31
2.1.2.	Kullanılan Cihazlar, Araç ve Gereçler.....	31
2.1.3.	Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	32
2.2.	Metot.....	32
2.2.1.	Siderit Numunesinin Analize Hazırlanması.....	32
2.2.2.	SEM/EDS Metodu İçin Numunelerin Hazırlanması ve Analizi.....	34
2.2.3.	AAS ve ICP-MS Cihazları İçin Numunelerin Hazırlanması ve Analizleri.....	34
2.2.4.	XRF Yöntemi ile Siderit Cevherinin Analizi.....	34
3.	BULGULAR.....	35
3.1.	Elde Edilen SEM Görüntüleri.....	35
3.2.	SEM/EDS Metodu ile Analiz Sonucu Elde Edilen Bulgular.....	47
3.3.	ICP-MS Yöntemi ile Analiz Sonucu Elde Edilen Bulgular.....	49
3.4.	AAS Yöntemi ile Analiz Sonucu Elde Edilen Bulgular.....	52
3.5.	XRF Yöntemi ile Siderit Cevherinin Analiz Sonucu Elde Edilen Bulgular.....	53
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	54
5.	ÖNERİLER.....	57
	KAYNAKLAR.....	58
	ÖZGEÇMİŞ.....	62

ÖZET

Önemli bir demir cevheri olan siderit, özellikle çelik üretiminde hammadde olarak kullanılır. Demir cevherinin kimyasal bileşimi üretilen çeliğin kalitesinde oldukça önemlidir. Bu nedenle kimyasal bileşiminin bilinmesi gerekir. Demir II karbonat (FeCO_3) olarak bilinen siderit cevherine yüksek sıcaklık uygulandığı zaman başta demir ve mangan olmak üzere yapısında bulunan diğer birçok elementin oranı değişmektedir. Bu çalışmada Hekimhan–Deveci siderit cevheri, farklı zaman aralığında ve 600-1000 °C aralığından farklı sıcaklıklar uygulanarak başta demir olmak üzere diğer elementlerin miktarları ICP-MS, AAS, XRF ve SEM/EDS kullanılarak belirlenmeye çalışılmıştır.

Çalışma sonucu elde edilen verilere göre SEM/EDS ile en yüksek demir miktarı (%54,40) 800 °C de 2 saat bekletilerek elde edilmiştir. ICP-MS yöntemi ile analiz sonucu elde edilen sonuçlar incelendiğinde, 600 °C de 1 saat bekletilen örneğin demir oranı %50 düzeylerinde çıkmaktadır. Sıcaklık arttıkça demir tenörü %56 düzeylerine çıkmakta iken mangan tenörü de artarak %6 düzeylerine ulaşmaktadır. Bu yöntemde demir ve mangan elementleri dışında diğer eser elementlerin oranları ise %1 oranının altındadır. AAS ile yapılan analizde ise sadece örneğin içerisinde en yüksek oranda bulunan elementler olan demir ve mangan oranları tesbit edilmiştir. En yüksek Fe (% 50,28) ve Mn (% 5,71) miktarları 800 °C de 2 saat bekletilen örneklerde belirlenmiştir. XRF Cihazı ile yapılan siderit analizinde ise demir oranı % 37,5 olarak bulunmuştur.

Sonuç olarak her üç metot kıyaslandığında, 800 °C de 2 saat ısıtım işlemi uygulanmasıyla cevher içerisindeki demir oranı %38-40 düzeylerinden %54-56 oranlarına ulaşmış ve cevher zenginleştirilmiştir. Ayrıca demir-çelik sektörü için önem arz eden mangan oranı da ortalama %3,5 dan % 6 düzeylerine ulaşmıştır.

Anahtar Kelimeler: Demir, Siderit, İz element, SEM/EDS, ICP-MS, AAS, XRF.

SUMMARY

The Relationship of Metals at The Different Temperatures With Siderite Iron Ore

Siderite an important iron ore is mainly used as raw material for steel production. The chemical composition of the iron ore is very important for the quality of the steel produced. Therefore, the chemical composition must be known. When high temperature is applied to siderite ore as known iron carbonate (FeCO_3), the ratio of the various elements mainly iron and manganese in the structure changes. In this study, applying different temperatures varies between 600°C - 1000°C at different time period to Hekimhan-Deveci siderite ore, it is tried to determine amount of various elements, mainly iron with using ICP-MS, AAS, XRF and SEM/EDS methods.

According to the data obtained from the study results, the highest iron content is obtained with processing for 2 hours at 800°C by SEM/EDS (54.40%). When examining the results obtaining from ICP-MS method, iron content of specimen processed for 1 hour at 600°C is raised up to 50% levels. With increasing temperature, the iron quantity is raised to 56% levels while manganese quantity reaches to by 6% level. In this method, the ratios of other elements except iron and manganese elements are below 1%. In the analysis conducted with AAS, only the ratios of iron and manganese the highest elements in specimen are determined. The amount of the highest Fe (50,28%) and Mn (5,71%) contents are determined at specimens processed for 2 hours at 800°C . In the siderite analysis conducted with XRF device, Fe content is determined as % 37,5.

As a result, all three methods compared, the iron content in the ore is increased from the levels of 38-40 % to 54-56 % by applying heat treatment for 2 hours at 800°C , and the ore is enriched. In addition, the ratio of manganese, important for the iron and steel sector is reached to 3.5% average level from 6%.

Keywords: Iron, Siderite, Trace elements, SEM/EDS, ICP-MS, AAS, XRF.

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1.	Türkiye demir cevheri yatakları.....8
Şekil 1.2.	Bir demir numunesinde 20 keV' lik elektronların izlediği yolu gösteren simülasyon (a) 5 elektron (b) 100 elektron.....18
Şekil 1.3.	Bohr atom modeline göre K-X ışını oluşumu.....19
Şekil 1.4.	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinde a)Tek ışın yollu ve b)Çift ışın yollu spektrofotometre.....23
Şekil 1.5.	ICP-MS Cihazının genel yapısı.....26
Şekil 1.6.	XRF spektrometre cihazı.....27
Şekil 3.1.	600 °C de 1 saat bekletilen siderit numunesinin SEM görüntüleri.....35
Şekil 3.2.	600 °C de 1 saat bekletilen siderit numunesinin spektrumu (1000x).....35
Şekil 3.3.	600 °C de 2 saat bekletilen siderit numunesinin SEM görüntüleri.....36
Şekil 3.4.	600 °C de 2 saat bekletilen siderit numunesinin spektrumu (1000x).....36
Şekil 3.5.	600 °C de 3 saat bekletilen siderit numunesinin SEM görüntüleri.....37
Şekil 3.6.	600 °C de 3 saat bekletilen siderit numunesinin spektrumu (1000x).....37
Şekil 3.7.	600 °C de 4 saat bekletilen siderit numunesinin SEM görüntüleri.....38
Şekil 3.8.	600 °C de 4 saat bekletilen siderit numunesinin spektrumu (1000x).....38
Şekil 3.9.	800 °C de 1 saat bekletilen siderit numunesinin SEM görüntüleri.....39
Şekil 3.10.	800 °C de 1 saat bekletilen siderit numunesinin spektrumu (1000x).....39
Şekil 3.11.	800 °C de 2 saat bekletilen siderit numunesinin SEM görüntüleri40
Şekil 3.12.	800 °C de 2 saat bekletilen siderit numunesinin spektrumu (1000x).....40
Şekil 3.13.	800 °C de 3 saat bekletilen siderit numunesinin SEM görüntüleri.....41
Şekil 3.14.	800 °C de 3 saat bekletilen siderit numunesinin spektrumu (1000x).....41
Şekil 3.15.	800 °C de 4 saat bekletilen siderit numunesinin SEM görüntüleri.....42

Sayfa No

Şekil 3.16.	800 °C de 4 saat bekletilen siderit numunesinin spektrumu (1000x).....	42
Şekil 3.17.	1000 °C de 1 saat bekletilen siderit numunesinin SEM görüntüleri.....	43
Şekil 3.18.	1000 °C de 1 saat bekletilen siderit numunesinin spektrumu (1000x).....	43
Şekil 3.19.	1000 °C de 2 saat bekletilen siderit numunesinin SEM görüntüleri.....	44
Şekil 3.20.	1000 °C de 2 saat bekletilen siderit numunesinin spektrumu (1000x).....	44
Şekil 3.21.	1000 °C de 3 saat bekletilen siderit numunesinin SEM görüntüleri.....	45
Şekil 3.22.	1000 °C de 3 saat bekletilen siderit numunesinin spektrumu (1000x).....	45
Şekil 3.23.	Sıcaklık uygulanmamış siderit numunesinin SEM görüntüleri.....	46
Şekil 3.24.	Sıcaklık uygulanmamış siderit numunesinin spektrumu(1000x).....	46

TABLolar LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1.1. Türkiye’de bölgelere göre görünür demir cevheri rezerv dağılımları.....	8
Tablo 1.2. 2003-2009 yılları arasında üretilen tüvenan demir cevheri miktarları.....	8
Tablo 1.3. Bazı önemli demir mineralleri ve özellikleri.....	15
Tablo 2.1. Siderit örneklerinin numaralandırılması ve farklı sıcaklıklarda bekletilme süreleri.....	33
Tablo 2.2. Sıcaklık uygulanması sonucu meydana gelen ağırlık kaybı yüzdeleri.....	33
Tablo 3.1. Örneklerin SEM/EDS ile analizi sonucu elde edilen ortalama değerler(%) ve standart sapma oranları.....	48
Tablo 3.2. ICP-MS ile analiz sonucu numunelerin içerdiği elementlerin miktarları(%).....	50
Tablo 3.3. ICP-MS ile analiz sonucu numunelerin içerdiği elementlerin ortalama derişimleri (mg/kg) ve standart sapma (st) değerleri.....	51
Tablo 3.4. AAS ile analiz sonucu elde edilen ortalama demir-mangan içerikleri(%) ve standart sapma değerleri.....	52
Tablo 3.5. Siderit cevherinin XRF ile analizi sonucu elde edilen değerler(%) ve standart sapma değerleri.....	53

SEMBOLLER VE KISALTMALAR LİSTESİ

c	:Işık hızı
d	:Kristal düzlemler arası uzaklık
E	:Enerji
h	:Planc sabiti
n	:Yansıma derecesi
v	:Frekans
λ	:Dalga boyu
θ	:Kristal düzlem ve x-ışını arasındaki açı
ppm	:Milyonda bir
ppb	:Milyarda bir
AAS	:Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
SEM	:Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS	:Enerji Dağılım Spektrometresi
WDS	:Dalga Boyu Dağılım Spektrometresi
SEM/EDS	:Enerji Dağılımlı X Işını Analizörlü Taramalı Elektron Mikroskobu
ICP/MS	:İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektroskopisi
ICP/OES	:İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi
XRF	:X-ışını Floresans Analizi
MKE	:Makine ve Kimya Endüstrisi Kurumu
MÖ	:Milattan Önce
DCP	:Doğru Akım Plazması
MIP	:Mikrodalga Plazma

1.GİRİŞ

Demir; atom numarası 26 olan, Fe sembolü ile gösterilen ve yeryüzünde en fazla bulunan elementlerden biridir. Periyodik tabloda geçiş metalleri arasında yer almaktadır. Erime noktası 1538 °C, kaynama noktası 2861 °C olan demirin yoğunluğu ise 7,86 g/cm³ tür. Yerkabuğunda bulunan elementler arasında oksijen, silisyum ve alüminyumdan sonra %5,6 oranla 4. sırada bulunmaktadır. Yerkabuğunda bulunan metaller arasında ise alüminyumdan sonra ikinci sıradadır. Yerkürenin merkezindeki sıvı çekirdeğin tek bir demir kristali olduğu tahmin edilmektedir. Bununla beraber demir-nikel alaşımı olma ihtimali daha kuvvetlidir. Bu sebepler ve yapılan çalışmalar bir bütün olarak dünyanın yaklaşık üçte birinin demir elementinden meydana geldiğini ispatlamaktadır. Dünyanın merkezindeki bu kadar yüksek miktardaki yoğun demir kütesinin dünyanın manyetik alanına etki ettiği düşünülmektedir [1]. Demir metali doğada nötr, 2+ ve 3+ değerlikli olmak üzere üç farklı yapıda bulunmaktadır. Çabuk oksitlenen bir metal olmasından dolayı doğada genellikle bileşikleri halinde, göktaşlarında ise saf halde bulunmaktadır.

Endüstride temel hammadde olarak kullanılan demir ve demir alaşımları başta inşaat ve ağır sanayi olmak üzere birçok sektörde kullanım alanı bulmaktadır. Demir ve demir alaşımı olan çelik tüketimi, ülkelerin gelişmişlik düzeylerinde bir ölçü olarak kabul edilmektedir [2]. Demir cevherlerinin büyük bir kısmı oksitli yapıda olup, içerisinde yüksek oranlarda demir oksit bulunmaktadır. Bu minerallerin yapısında sadece demir ve oksijen olmayıp birçok farklı element bulunmaktadır. Demir cevherinin kalitesinde demir oranı kadar içerdiği safsızlıkların miktarı da önem arz etmektedir.

Geçmiş dönemlerde maden ocaklarında yapılan üretim, yüksek fırında direkt kullanılacak demir cevheri ihtiyacını karşılamıştır. Ancak ilerleyen dönemlerde sanayileşme ile beraber demir cevherine olan gereksinim artarak devam etmiştir. Günümüzde yüksek fırında doğrudan kullanılacak demir cevheri kaynakları azalmaktadır. Bu sebeple demir tenörü düşük, safsızlıkları fazla olan demir cevherlerinin de değerlendirilmesi zorunluluk haline gelmiştir [2].

Demir mineralleri arasında yaygın olarak kullanılan ve işletilen en önemli demir cevherleri manyetit, hematit, siderit, limonit ve götit'tir. Bu cevherlerden siderit karbonatlı, diğerleri ise oksitli yapıda bulunmaktadır.

Bu çalışmada demir karbonat bileşimi olan siderit cevheri materyal olarak kullanılmıştır. Siderit içerisinde yüksek oranlarda bulunan demir karbonat ve diğer karbonatlı bileşikler, bu cevherin yüksek sıcaklıklarda zenginleşebileceğini göstermektedir. Yüksek sıcaklık uygulanan cevher içerisinde karbondioksit gazı çıkışı ile karbonatlı bileşiklerin oksitlere dönüşümü gerçekleşmektedir. Cevher içerisinde başta demir ve mangan olmak üzere zenginleşme ile beraber diğer birçok elementin oranı da değişmektedir. Yüksek sıcaklık uygulanması sonucu oluşan ve bir demir oksit bileşimi olan hematit, siderite göre yüksek demir içeriği ile demir-çelik fabrikaları için işletilebilir bir cevher sayılmaktadır. Yapılan çalışmayla siderit cevherine farklı sürelerde farklı sıcaklıklar uygulanmasıyla başta demir tenörü olmak üzere diğer elementlerin oranlarında meydana gelen değişimin gözlenmesi amaçlanmıştır. Analiz için spektroskopik yöntemler olan Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi(AAS) ve İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektroskopisi(ICP-MS) yöntemleri; Mikroskopik görüntü alabilmenin yanı sıra nicel analiz gerçekleştirebilme özelliğine de sahip olan Enerji Dağılımlı X- Işını Analizörlü Taramalı Elektron Mikroskopi(SEM-EDS) yöntemi ve siderit analizi için X-Işını Floresans Yöntemi (XRF) kullanılmıştır.

1.1. Genel Bilgiler

1.1.1. Demirin Tarihçesi

Demirin kullanımına dair ilk işaretler, yaklaşık MÖ 4000 yıllarına kadar uzanmaktadır. Kolay korozyona uğraması nedeniyle demirden yapılan nesnelere, altın ve gümüşten yapılanlara göre daha az sayıda bulunmaktadır. Mezopotamya ve Anadolu'da ise MÖ 2000 yıllarına gelindiğinde ergitilmiş demirden yapılmış objeler dikkat çekmektedir. MÖ 1600 ile MÖ 1200 yıllarında demirin Orta Doğu'da giderek artan bir şekilde kullanıldığı görülmektedir. Sonraki yüzyıllarda bronzun yapımında kullanılan kalayın arzında sıkıntı yaşanması, Ortadoğu da araç-gereç ve silah yapımında demirin kullanımını arttırmıştır. Değişik yörelerde ve değişik zamanlarda yaşanan bu geçiş süreci, 'Demir Çağı'nın başlangıcının işareti olmuştur. MÖ 550 yıllarında Çin'de gelişmiş bir yöntemle 1300 °K sıcaklıkları aşan yüksek fırın yapılması, Çinlilerin dökme demir veya pik demir üretmelerini sağlamıştır. Avrupa'da ise ergitme ünitelerinin 1000 °K sıcaklığın üzerine çıkarılamaması nedeniyle dökme demirin gelişimi oldukça geç olmuştur. Batı Avrupa'da uzun yıllar boyunca dökme demir ihtiyacı sünger demirin dövülerek işlenmesiyle giderilebilmiştir. Dökme demirin Avrupa'da ilk ortaya çıkışı 12. yüzyılda başlamış ve 14. yüzyılın sonlarına doğru, top güllerine olan taleplerin artmasıyla beraber bu bölgelerde dökme demir pazarı oluşmaya başlamıştır [3].

1.1.2. Ekonomik Boyutu ve Kullanım Alanları

Demir, işlenebilen ve üretilebilen metaller içerisinde büyük bir yüzdeye sahip olmakta ve her alanda kullanılmaktadır. Yüksek mukavemet, kolay şekil alma ve birçok malzemenin hammaddesi olması demiri hemen hemen tüm sektörlerde ihtiyaç duyulan bir metal haline getirmiştir. Demir ve demir alaşımı olan çelik, demir-çelik sektörünün temel unsurlarıdır. Bu sektörde kullanılan demir cevherlerinin harman tenörünün yaklaşık en az % 57 demir içermesi gerekmektedir [4].

Ülke ekonomisi ve sanayileşmede demir-çelik sektörü önemli bir görev üstlenmektedir. Demir-çelik ürünleri, kendisine bağlı olan alt sektörlerin gelişiminde önemli rol oynamakta ve diğer tüm endüstriyel dallara girdi vermektedir. İnşaat malzemeleri bu alanlar içinde ilk

sıralardadır. Otomotiv, gemi, uçak, demiryolu ve vagon gibi tüm taşıt araçları ve tüm makine, cihaz ve akla gelebilecek her türlü eşya üretimine de katkı sağlamaktadır.

Kişi başına düşen ham çelik tüketimi yıllardır ulusların ve toplumun bir kalkınma, gelişme düzeyinin bir ölçüsü olarak ifade edilirken, son yıllarda bu kavramın kişi başına vasıflı çelik tüketimi olgusuna kaydığı bilinmektedir. Türkiye’de 2010 yılı sonu itibariyle kişi başına düşen demir çelik tüketimi 340 kg düzeyindeyken gelişmiş ülkelerde bu rakam 400-500 kg aralığındadır [5].

Yüksek fırında doğrudan kullanılabilen demir cevherleri geçmişte yeteri kadar mevcut iken günümüz teknolojisinde ve endüstride demire olan gereksinimin artmasıyla düşük tenörlü cevherlerinde işlenerek kullanılması zorunluluk haline gelmiştir. Bu sebeple cevherlerin demir içeriğinin düşük olması ve istenmeyen madde içermeleri sonucu başta cevher zenginleştirme olmak üzere uygun yöntemler uygulanarak cevherin istenilen kimyasal özelliklere sahip olması sağlanmaktadır [4].

1.1.3. Demir Cevherinin Oluşum Şekilleri ve Üretim Yöntemleri

Demir cevheri rezervlerinden, sedimanter kökenli olanların oranı %80 iken magmatik kökenli olanlar ise %20 düzeyindedir. Bir demir cevheri olan manyetit, magmatik kökenli cevherlere örnek olarak verilebilir. Bir cevher yatağı %25 demir içeriyorsa ekonomik işletilebilirliğe sahip olmaktadır. Cevher yatakları fiziksel görünümüne göre (katmanlı, masif, artık, yan kayaç vb.) adlandırılmaktadır [4].

Demir cevheri üretimi genellikle açık maden işletmeciliği yöntemi ile yapılmaktadır. Üretilen cevher kimyasal olarak uygun bileşim oranına sahip ise sadece tane boyutu gibi fiziksel özellikleri ayarlanarak direk yüksek fırında kullanılabilir. Uygun bileşime sahip olmayan ve istenmeyen maddeler içeren cevherler ise zenginleştirme tesislerinde işlendikten sonra sinter veya pelet haline getirilerek yüksek fırında kullanıma hazır hale getirilmektedir. Üretilen demir cevherinin bir kısmı ise çelik hurdası yerine ark ocaklarında kullanılmak için farklı yöntemler sonucu indirgenerek sünger demir halini almaktadır [6].

1.1.4. Demir Cevherinin İşlenmesi

Demir elde edebilmek için kullanılan demir cevherleri ekonomik olarak zenginleştirme ve diğer hazırlama tekniklerini içermektedir. Burada göz önünde bulundurulması gereken konular verimliliğin artması ve maliyetlerin azaltılmasıdır. Bu çalışmalar ise hammadde olarak kullanılan cevherin iyi harmanlanması ve yüksek fırında kullanılmasını sağlayacak özelliklere sahip olması ile ilgilidir. Bazı istisnaları olsa da ticari olarak veya endüstride kullanılan cevherler genellikle %55-65 arasında demir içermektedirler. Demir yüzdeleri düşük olan cevherlerin tenörleri yükseltip zenginleştirme yöntemleriyle konsantre edilebilirler. İşleme yöntemleri olarak peletleme, sinterleme, briketleme vb. toplama işlemleri kullanılmaktadır [7].

1.1.4.1. Zenginleştirme

Demir oksitler ve diğer demir bileşimlerin dışında silika, kalker, alüminyum oksit ve magnezyum oksit gibi diğer bileşenler demir cevherlerinin yapısında bulunmaktadır. Bununla beraber fosfor, kükürt, mangenez, titanyum ve diğer metalik elementler ve emrüteler de cevherin kimyasal yapısını etkilemektedir. Bunların varlıkları üretim yöntemlerinde maliyet artışlarına, teknolojik engellere sebep olmaktadır. Bu içeriklerin uzaklaştırılması veya oranlarının ayarlanması gerekmektedir. Yapılan işlemler sonucu cevherin zenginleşmesi konsantrasyon, peletleme, sinterleme, briketleme gibi yöntemlerin yardımıyla da sağlanabilir [7].

1.1.4.2. Konsantrasyon

Demir cevherleri, tanecik boyutu ayarlanarak istenmeyen emrütelerden uzaklaştırılırsa seperasyon, spiraller, flatasyon, elektrostatik ve manyetik makineler kullanılarak tenörleri yükseltilebilir [7].

1.1.4.3. Peletleme

Yüksek fırınlarda ve direkt redükleme proseslerinde, demir cevheri tozları şarjın bir parçası olarak kabul edilemezler. Eleme sonucu ve tenör yükseltme proseslerinde meydana gelen cevher tozları için peletleme yöntemi kullanılmaktadır. Bağlayıcı malzemeler yardımıyla toz ve su karıştırılır. Karıştırma sonucu kurutma, ön ısıtma ve son ısıtma işlemleriyle proses gerçekleştirilir [7].

1.1.4.4. Sinterleme

İzabe tesisi tozları ve kırma-eleme sonucu meydana gelen toz artıklarının yüksek sıcaklıkta kısmen ergitilmesi ve topaklanması, cevher zenginleştirme yöntemlerinden biri olan sinterleme'nin temelini oluşturmaktadır. Cevher tozlarının kok tozuyla beraber oluşturduğu karışım hareketli ızgaraya beslenir ve gaz alevi ile ısıtılır. Tozlar sıkı yapışmış bir halde bulunurlar. Yanma ızgara boyunca kontrollü olarak ilerlemekte ve sinterleşmiş cevher gözenekli yapıda elde edilmektedir [7].

1.1.4.5. Briketleme

Peletleme ve sinterlemenin dışında kullanılabilen diğer bir toplama yöntemi briketlemedir. Çelik fabrikalarında işlenen tozların bağlayıcılarla veya bağlayıcısız olarak birleştirilmesiyle yapılır. Sinterleşme sıcaklığında sertleştirilerek üretim gerçekleştirilir [7].

1.1.4.6. Kalsinasyon

Demir cevherindeki uçucu özelliğe sahip olan karbon dioksit ve yapıda bulunan su gibi maddeler ısıtmak suretiyle uzaklaştırılabilir. Böylece cevherde demir tenörü yükselmiş olmaktadır [8].

1.1.4.7. Yüksek fırın

Zenginleştirme işlemleri sonucu kullanılabilir hale gelen demir cevherleri yüksek fırınlarda demir ve çelik üretiminde kullanılmaktadır. Eritme fırını dikey olup, cevher üstten şarj edilip alttan boşaltılmaktadır [6].

1.1.5. Dünya Demir Cevheri Rezervleri

Dünyadaki demir cevheri rezervlerinin yaklaşık $1,60 \times 10^{11}$ ton olduğu bilinmektedir. Bu rezervler çoğunlukla Brezilya, Avustralya, Kanada, Hindistan, ABD, Güney Afrika, Liberya, Peru, İsveç, Çin ve Rusya'da bulunmaktadır. Dünya demir cevheri ihracatında; Avustralya, Brezilya, Kanada, İsveç, Liberya, Güney Afrika, Venezüella ithalatta ise Avrupa ülkeleri ve Japonya ön sıralarda yer almaktadır [2,9].

Dünyada 50 kadar ülkede demir cevheri üretimi yapılmaktadır. 90'lı yılların başından itibaren Avrupa, Rusya, Çin, Japonya ve Kuzey Amerika ülkeleri dünya pik demir üretiminin %82'sini gerçekleştirmişlerdir. Sonraki yıllarda Rusya'da üretim düşerken Çin'de artış göstermiştir. Çelik üretimi ise Çin öncülüğünde 2000 yılından sonra hızlı bir yükselişe geçmiştir [2].

1.1.6. Türkiye Demir Cevheri Rezervleri

Türkiye önemli demir cevheri yataklarına sahiptir. Sivas, Kayseri, Erzincan ve Malatya bölgelerinde demir cevheri rezervleri yoğunlaşmaktadır. Kırşehir ve Adana çevrelerinde de demir yatakları mevcuttur.(Şekil 1.1) Bugüne kadar yaklaşık 900 Adet demir oluşumu saptanmış, bunlardan ekonomik olarak değerli olduğu düşünülen 500 kadarının etüdü yapılmıştır. Halen işletilmekte olan demir madenlerinin önemli bir kısmı Özellikle Sivas-Malatya-Erzincan bölgesi büyük rezervlere sahip olması ve ilerde değerlendirilebilecek düşük tenörlü rezervleri de içermesi bakımından önemlidir.(Tablo 1.1) Bu bölgenin önemli demir cevheri yatakları Divriği, Dumlucua, Bizmişen, Kurudere, Çetinkaya, Otluklise, Deveci, Karakuz, Sivritepe, Hasançelebidir [6,10].

1.1.6.1. Türkiye Demir Cevheri Rezervlerinin Özellikleri

1.1.6.1.1. İşletilebilir Demir Cevheri Rezervi

Ülkemizdeki işletilebilir demir cevheri rezervi 137 milyon ton civarındadır. Bu yatakların birçoğunda bugüne kadar arama çalışmaları ve üretim yapılmıştır. Cevherlerin demir tenörleri %51–62 arasında değişmektedir [6].

1.1.6.1.2. Sorunlu Demir Cevheri Rezervi

Bu yataklarda arama çalışmaları yapılmış ve cevher potansiyeli belirlenmiştir. Yapılarında bulunan bazı safsızlıklar nedeniyle entegre tesislerde kısmen işletilebilmiştir. Demir tenörleri %19-54 arasında değişen ve toplam rezervin 923 milyon ton olduğu bilinen bu yatakların bugün önemli bir kısmı çalışmamaktadır [6].

1.1.6.1.3. Potansiyel Demir Cevheri Rezervi

Ülkemizde yeteri kadar arama faaliyetleri yapılmamış 440 milyon ton toplam rezerve sahip 27 adet saha belirlenmiştir. Bu yatakların içerdiği safsızlıklar nedeniyle entegre tesislerin kabul edemeyeceği cevher grubunda olduğu bilinmektedir. Demir içeriği %14-52 arasında olan bu yatakların teknolojik sorunları çözülmeden işletilebilmeleri mümkün değildir [6].

1.1.6.2. Türkiye Demir-Çelik Üretimi

Ekonominin gelişmesinde önemli rol üstlenen demir çelik sektörünün temeli 1930'lu yıllarda atılmıştır. İlk demir çelik üretimi savunma sanayinin çelik ihtiyacını karşılamak amacıyla 1928 yılında şu anda MKE olarak bilinen tesiste Kırıkkale'de başlamıştır.

1937 yılında ilk entegre demir-çelik tesisimiz olan Karabük Demir Çelik Fabrikaları(Kardemir) işletmeye açılmıştır. İkinci entegre tesis olan Ereğli Demir Çelik Fabrikaları(Erdemir) ise Türkiye'nin yassı ürün talebini karşılamak için 1965 yılında üretime başlamıştır. 1977 yılında üretime açılan ve ülkemizin üçüncü entegre tesisi olan

İskenderun Demir Çelik Fabrikaları(İsdemir) ile de yarı mamul ve uzun ürün ihtiyacını karşılamak amaçlanmıştır. Türkiye, 2006 yılından sonra Avrupa ham çelik üreten ülkeler arasında 3. sırada olup dünya ham çelik üreten ülkeler arasında ise 10. sıraya kadar yükselmiştir. 2009 ve 2010 yıllarında da dünya sıralamasındaki yerini korumuştur [11].

1.2. Demir Cevherleri

1.2.1. Demir Cevherinin Tanımı

Demir cevheri, demir çelik sektörünün ana hammaddesidir. Kullanılması ve işletilmesi ekonomik olan madenler cevher olarak nitelendirilmekte ve demir-çelik sanayinde değerlendirilebilmektedir. Kullanılan cevherin demir tenörünün en az %57 olması, safsızlıkların miktarının ise belli bir düzeyde olması gerekmektedir [4]. Demir madenciliğinde kullanılan tanımlar aşağıda açıklanmıştır [6].

- Tüvenan cevher: Ocaktan hiçbir işleme tabi tutulmadan ve doğal haliyle çıkarılan cevherdir.
- Parça cevher: Kırma-eleme işleminden sonra ayrılan ve boyutları 10-150 mm arasında olan cevherdir.
- Toz cevher: 0-10 mm boyutlarındaki cevherdir.
- Sinterlik cevher: En çok %10 oranında 0.15 mm elek altı, en çok % 5 oranında 6.35 mm elek üstü cevher içeren 0.15-6.35 mm boyutları arasındaki cevherdir.
- Pelet: Belirli bir ısısal işlemle yüksek fırında kullanılabilmek için belirli boyuta öğütülmüş cevher ile sinterlenemeyecek boyuttaki cevherin aglomera edilip 4-16 mm arasına getirilmiş şeklidir.
- Sinterlik konsantre cevher: 2-25 mm boyutlarında bulunan zenginleştirilmiş cevherdir.
- Kalibre cevher: 10-30 mm boyutlarında olan cevherdir.
- Safsızlıklar: Cevher içerisinde bulunan istenmeyen maddelerdir. Zenginleştirme yöntemleri kullanılsa da bu safsızlıklar cevher içinden her zaman uzaklaştırılmayabilir. Bu safsızlıkların başlıcaları; SiO_2 , Al_2O_3 , S, Cu, As, Ti, P, Na_2O , K_2O , Pb, Zn'dir. Bu maddelerden Al_2O_3 , SiO_2 ve MgO gibi maddeler iyi curuf elde etmeye yarar ancak demir-çelik üretiminde kaliteyi etkileyebilir. Mn, Cr,

V, W, Ni, Mo gibi elementler ise çeliğin kalitesini iyileştirirler [12]. Safsızlıkların yüksek fırındaki etkileri aşağıda belirtilmiştir:

- SiO₂: Cevher içindeki SiO₂ fazlalığı fazla miktarda curuf oluşumuna sebep olur. Nötralize etmek için kireç taşı kullanılsa da bu ilave sıvı demir verimliliğinin düşmesine ve yakıt tüketiminin artmasına sebep olur.
- Al₂O₃: Alüminyum oksit oranının % 0.8-% 1.5 arasında olması istenir. Fazla olduğu zaman sıvı demirin akışkanlığını sağlamak için ısının arttırılmasına ve dolaylı olarak yakıt tüketiminin artmasına sebep olur.
- S: Pik demirin bünyesine giren çok küçük oranlardaki S bile yüksek fırında çeliğin kırılgenliğini arttırır. Bu kükürdün kaynağı cevher, kömür veya manganez olabilir. Kükürt yüzdesini düşürmek için yüksek fırın harmanına CaCO₃ ve SiO₂ ilave edilebilir ancak bu ilave verimliliği olumsuz yönde etkiler.
- Alkaliler: Şarj malzemesi ile yüksek fırına giren alkaliler, fırın cidarlarına yapışarak kabuk oluşturup yüksek fırın hacmini azaltır. Bu tabakaların içine doğru nüfus ederek tuğlaların refrakterlik özelliklerini olumsuz yönde etkiler.
- Çinko: ZnO, fırın üst cidarlarında tabakalaşmaya sebep olmasının yanı sıra fırın tuğlası içindeki alüminyum oksit ile reaksiyona girmesi sonucu tuğlanın şişmesine neden olur. Çinkonun varlığı, istenmeyen bileşiklerin oluşumuna sebep olduğu için cevher içinde çinkonun % 0.2'den az olması istenir.
- Kurşun: Demir cevherlerinde nadir olarak bulunan bu element pik demir'e geçmez. Refrakter tuğlaya olumsuz yönde etki ettiği bilinmektedir.
- Arsenik: Arsenik oranının fazla olması çeliğin soğukta kırılgenliğini arttırır. Normal çelikte % 0.15-0.25 arası oranlar kabul edilebilir sınırlardır.
- Bakır: Bakır oranı % 0.3 - 0.4'ün üzerine çıktığı durumlarda çelikte haddelenme ve çeliğin yüzeyinde bakırca zengin bir alaşım oluşması görülür. Bu alaşım hadde sınırlarından geçer ve yüzeyde küçük çatlaklar meydana getirir [6].

1.2.2. Demir Cevherlerinin Sınıflandırılması ve Kimyasal Bileşimleri

Tabiatta sık rastlanılan ve demir çelik sanayinde kullanılan en önemli demir cevheri türleri; hematit, manyetit, limonit, götit, pirit ve siderittir. Bununla beraber demir

cevherlerini bileşimlerine göre oksitler, sülfürler, sülfatlar ve karbonatlar olarak gruplandırabiliriz [13].

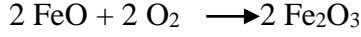
- Oksitler
 - Manyetit ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)
 - Hematit (Fe_2O_3)
 - Olijist (Fe_2O_3)
 - Götüt ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)(HFeO_2)($\text{FeO} \cdot \text{OH}$)
 - Limonit ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)($\text{FeO} \cdot \text{OH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$)
- Sülfürler
 - Pirotin (FeS)
 - Prit (FeS_2)
 - Markazit (FeS_2) (rombik)
- Sülfatlar
 - Melenterit (FeSO_4)
- Karbonatlar
 - Siderit (FeCO_3)

Bunların dışında Mispikel (FeAs), Lollenjit (FeA_2), İlmenit (FeTiO_3), Vivianit ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), Skorodit ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Düfrenit ($\text{H}_6\text{Fe}_4\text{P}_2\text{O}_{14}$), Farmakosiderit, Sideretin, Arseniyosiderit, Şamozit (bileşiminde %60,5 FeO bulunan alüminyumlu bir demir silikatıdır) gibi demir mineralleri vardır.

1.2.2.1. Manyetit

Yağlı metal parlaklığında ve demir siyahı renginde olan manyetit, kuvvetli manyetik özelliği sayesinde diğer cevherlerden ayrılır. Manyetik özelliği $550\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde kaybolur. Manyetit yapısında demir ve oksijen atomlarının çok sıkı bağlı olmaları nedeniyle bu cevherin redüklenmesi zordur. Kimyasal formülü Fe_3O_4 (veya $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$),

kimyasal bileşimi ise yaklaşık %72 Fe ve %28 O₂ dir. Nemli ve oksijenli ortamda kolayca oksitlenir.



Yukarıdaki reaksiyon sonucu hematit-manyetit karışımı meydana gelir. Kübik sistemde kristallenir. Sertliği Mohs skalasında 5,5 ve yoğunluğu 4,9- 5,2 g/cm³ arasındadır. Dış yüzeyi metal parlaklığında olan manyetit, porselen üzerinde çizildiğinde siyah renk bırakmaktadır. Gevrek yapıya sahip olan bu cevher elektriği iyi iletmektedir. Yoğun HCl de yavaş eriyen manyetit'in üfleçte erimesi zordur. İsveç, Rusya ve Norveç'te oldukça geniş manyetit yatakları bulunmaktadır. Türkiye de ise Cürek, Kepman ve Divriği ilçelerinde bu cevhere rastlanmaktadır [1,9,14].

1.2.2.2. Hematit

Doğada en sık rastlanan demir cevherlerinden biridir. Yüksek oranda demir içermektedir. Kahverengimsi kırmızı renge sahip olan hematit bu belirgin renge Fe⁺³ iyonu sayesinde sahip olmakta ve bu özelliği ile diğer demir minerallerinden ayrılmaktadır. Kimyasal formülü Fe₂O₃ tür ve saf halde %70 Fe içermektedir. Yoğunluğu 4,6 ile 5,3 g/cm³ arasındadır. Fosfor ve kükürt içeriği düşüktür. Doğada pullu, lifli ve toprağımsı hallerde bulunabildiği gibi oolitik yapıda da bulunabilmektedir. Kolay redüklenebilme özelliğine sahiptir. Bunun sebebi demir oksijen bağlarının daha zayıf olmasıdır. Az miktarda su içeren türleri hidrohematit olarak adlandırılmaktadır. Manyetik özelliğe sahip değildir. Hematitin diğer bir türü Spekularit (olijist) tir. Bu cevher hematitten farklı olarak demir siyahı renginde ve metal parlaklığındadır. Gevrek yapıya sahip olup porselen üzerinde kırmızı renk bırakmaktadır. Sertliği Mohs skalasında 6,5 olan bu cevher HCl'de yavaş eriyip üfleçte ise herhangi bir değişiklik göstermemektedir. Dünyada üretilen hematitin büyük bölümü Kuzey Amerika'da çıkarılmaktadır. Türkiye'de ise Divriği bölgesinde hematit yatakları bulunmaktadır [1,9,14].

1.2.2.3. Limonit

$2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (veya $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$) formülüyle gösterilen limonit, kahverengimsi, sarı ve siyah renk tonlarına sahiptir. Oksitlenme miktarına göre renk değişimi gözlenmektedir. Sulu demir oksitte denilen limonit, %60-65 arası demir içermektedir. Demir oksit ve su arasında kararlı bir bağ bulunmaktadır. 5 ile 5,5 arası sertliğe sahip olan bu cevherin yoğunluğu $3,8$ ile $4,3 \text{ g/cm}^3$ arasındadır. Diğer sulu demir oksitler gibi limonit cevheri de oldukça kolay indirgenir ve gözenekli bir yapıya sahiptir. Yarı saydam ve amorf bir mineraldir. Bir başka sulu demir oksit olan götit mineraliyle benzer özellik göstermektedir. Ancak camsı görünümü, kristallenme biçimi ve dilinim farklılıkları sebepleriyle götit mineralinden ayırt edilmektedir. Daha önce limonit olarak adlandırılan bazı mineraller şimdi götit olarak tanımlanmaktadır [1,9,13,14].

1.2.2.4. Siderit

Demir karbonat bileşiği olan siderit, FeCO_3 formülü ile gösterilmektedir. Demir içeriği saf halde %48 civarındadır. Sertliği Mohs skalasında 4-4,5 arasındadır. Yoğunluğu $3,7$ - $3,9 \text{ g/cm}^3$ düzeylerindedir. Genellikle sarı ve kahverengi renk tonlarında gözlenmektedir. Kendine özgü parlaklığa sahiptir. Dilinim miktarı fazla olan bu cevher oldukça gevrektrir. Üfleçle ısıtılması sonucu manyetik özelliğe sahip olur. Asit içinde çözünebilir. İçerisinde manganın yanı sıra kalsiyum, magnezyum gibi elementlerde bulunmaktadır. Fosfor, kükürt gibi elementler ve alkaliler ise düşük oranlarda bulunmaktadır. Diğer demir cevherlerine göre doğada siderit cevherine daha az rastlanmaktadır. Demir oranının %50'nin altında olması ve bünyesinde karbonat bulunması sebebiyle hematit ve diğer bazı demir cevherlerine göre daha az değerlidir. Buna karşılık içerdiği mangan elementinden dolayı ve zenginleştirme yöntemlerinin uygulanabilmesi sebebiyle demir çelik sektöründe kullanılabilir.

İndirgenme özelliği yüksek olan bu maden oksijenli ve nemli ortamda kolaylıkla limonite dönüşebilir. Bu sebeple demir yataklarında bu cevherlere beraber rastlanabilir. Alt tabakalarda siderit mevcut iken üst tabakalarda limonit cevheri bulunmaktadır [1,9,13,14].

1.2.2.5. Götüt

$Fe_2O_3 \cdot H_2O$ (veya $FeO(OH)$) formülüyle gösterilir. Genellikle doğada limonit cevheri ile aynı ortamlarda bulunan götüt, sulu demir oksit bileşiklerinin en önemlilerinden biridir. Renk olarak kahverengi tonlarında bulunan bu cevher genellikle parlak bir yapıya sahip ve yarı saydamdır. Limonit cevherinden dilinim sayısı ve kristallenme biçimiyle ayrılır. Demir içeriği %63 oranındadır. Yapısında %10 oranında su mevcuttur. Sertliği Mohs skalasında 5-5,5 özgül ağırlığı 4,37'dir [1,9,14].

1.2.2.6. Prit

Demir oranı yüksek olan bir cevherdir. Buna karşın demir kaynağı olarak kullanılmamaktadır. Daha çok kükürt elde etmek için kullanılan bir cevherdir. Sülfürik asit elde etmek için de kullanılır [14].

Tablo 1.3. Bazı önemli demir mineralleri ve özellikleri [4].

Mineral adı	Kimyasal formülü	Yoğunluk	Sertlik	Renk	Çizgi rengi	Manyetik özellik	Sınıfı
Manyetit	Fe_3O_4	4,9-5,2	5,6-6	Demir siyahı	Metalik siyah	Kuvvetli manyetik	Oksitli
Hematit	Fe_2O_3	4,9-5,9	6,5	Demir siyahı	Kiraz kırmızısı	Yok	Oksitli
Limonit	$Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$	4,0-4,3	5-5,5	Kahverengi sarı	Kahveden sarıya	Yok	Hidroksitli
Siderit	$FeCO_3$	3,7-3,9	4-4,5	Sarımsı beyazdan siyaha	-	Yok	Karbonatlı
Götüt	$Fe^{3+}O(OH)$	3,8	5-5,5	Kahverengi sarı	Sarımsı kahve	Yok	Hidroksitli
Prit	FeS_2	4,9-5,2	6-6,5	Açık pirinç sarısı	Siyah	Para manyetik	Sülfürlü
İlmenit	$FeTiO_3$	4,0-7,2	5-6	Demir siyahı çelik grisi	Siyah kahve	Isıtılınca manyetik özellik	-

1.3. Analiz Yöntemleri

1.3.1. Enerji Dağılımlı X- Işını Analizörlü Taramalı Elektron Mikroskopi Yöntemi (SEM/EDS)

1.3.1.1. Genel Bilgiler

Kimyanın ve biyolojinin birçok çalışma alanında olduğu gibi malzeme bilimlerinde ve jeolojide katı yüzeylerin fiziksel niteliği hakkında ayrıntılı bilgi sahibi olmak büyük bir önem taşır. Yüksek ayırıcılığa sahip olan, katı örneklerin karakteristik mikro yapılarının incelenmesi ve analizlenmesi için kullanılan taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope-SEM) çok yönlü bir cihazdır. Taramalı elektron mikroskobuna dair ilk bilinen tasarımı Almanya'da M.Knoll tarafından 1935 yılında gerçekleştirilmiştir. Bunu daha sonra 1938 yılında M. Von Ardenne tarafından yapılan çalışmalar ve 1942 yılında Zworykin ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalar izlemiştir. Böylece ilk olarak katı örneklerin yüzey inceleme çalışmalarında kullanımı gerçekleşmiştir. 1953 yılına gelindiğinde ise günümüzde kullanılan elektron mikroskopların özelliklerine uyan ve ilk 3 boyutlu fotoğraf çekme işlemini gerçekleştiren SEM cihazı McMullan tarafından üretilmiştir. Bu tasarımlar sonucunda cihaz ticari olarak üretilmiş ve pek çok gelişmeden sonra günümüzde kullanılan modern SEM cihazı ortaya çıkmıştır [15].

SEM cihazı ile hacimce çok ve yığın cisimler incelenerek yüksek ayırım gücü elde edilebilmektedir. Ayrıca alanın büyük derinliğinin direk sonucu olan örnek görüntüsünün üç boyutlu olarak belirmesi bu cihazın sağladığı en önemli yararlarından biridir. Bu cihazda görüntü, optik(ışık) ile elde edileceği gibi elektronlarla da elde edilebilir. Görünür ışığın dalga boyu 400-800 nm arasındadır ve görüntüde alınabilecek en küçük ayrıntı, ışının dalga boyu kadar olduğundan ışık mikroskobu ile ancak 400-800 nm arasında bir görüntü alınacaktır. Elektronlar kullanılması ise elektronların enerjisine bağlı olarak moleküllerin şekillerine kadar ayrıntıyı görme imkanı sağladığından daha yararlıdır [15].

Taramalı elektron mikroskopta, katı numunenin yüzeyi raster düzeninde yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranır. Raster düzeni katot ışınları tüpü veya televizyondaki tarama ilkesine benzer bir sistemdir ve bu sistemle yüzey elektron demetiyle taranır.

Tamamen taranan yüzey üstünde bir sinyal alınır ve görüntüye dönüştürülür. Bu teknikte yüzeyden çeşitli türde sinyaller oluşturulur [16].

Bu sinyaller aşağıda sıralanmıştır [17].

1. Sekonder elektronlar
2. Geri saılma elektronları
3. Soğurulan elektronlar
4. Auger elektronlar
5. İletilen elektronlar
6. Karakteristik ve Sürekli X- ışınları
7. Katodoluminesans

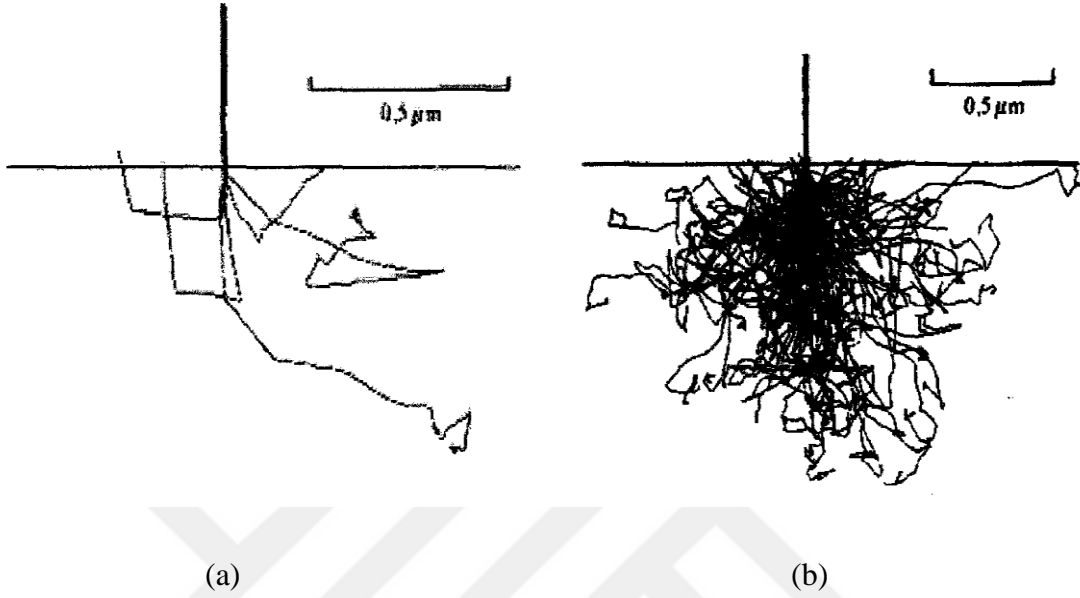
Bu sinyallerin hepsi yüzey çalışmalarında kullanılmıştır. Ancak en yaygın olarak kullanılanlar geri saılmış, ikincil elektronlar ve elektron mikroprob analizinde kullanılan X-ışını yayılmasıdır. Elektron demetinin çarptığı tek bir bölgede; numunenin bileşimi, yerel topografisi ve kristal yapısı gibi belli özelliklerinin belirlenmesi gerçekleştirilebilir. Yüzeyde oluşan bu sinyallerin büyüklükleri, farklı dedektörler kullanılarak elektrik sinyallerine dönüştürülür. Ayarlanan sinyaller ikincil elektronlara ayarlanırsa, ikincil elektron görüntüsü, geri saılmış elektronlara ayarlanırsa, geri saılmış elektron görüntüsü elde edilir. Eğer X- ışını sinyalleri dedekte edilirse X- ışını görüntüsü elde edilir. Yüzey tarama ile beraber X- ışını analizörü kullanımı ile de örnek bölgelerdeki bileşimlerin nitel ve nicel bilgileri elde edilebilmektedir [15,17].

Bir katının elektron demetiyle etkileşimi iki kısıma ayrılır. Bunlardan birincisi demette bulunan elektronların enerjilerini önemli ölçüde değiştirmeden izlediği yolu değiştirebilen esnek (elastik) etkileşim ve elektronların enerjisinin hepsini veya bir kısmını katıya aktaran esnek olmayan (inelastik) etkileşimdir. Katı uyarıldıktan sonra ikincil elektronlar, Auger elektronları, X-ışınları vb. ışınlar yayarlar [16].

Elektron ve atomun esnek olarak çarpışması sonucu elektronların ilerleme yönü değişir. Hızları çok fazla değişmediği için elektronların enerjisi sabit kalır. Çarpışma sonucu sapma yn 0 ile 180 derece arasında değişebilir. Şekil 1.2' de, 5 elektronun ve 100 elektronun bir katı demir numunesine dik açı ile girmesi sonucu numune içerisinde rastgele davranışlarının bir bilgisayar simülasyonu gösterilmektedir.

Sahip olduğu enerji 20 keV olan bu demet 1.5µm ve daha fazla derinliğe kadar sızmaktadır. Esnek olmayan çarpışma yapan bazı elektronlar enerjilerini kaybederek katı numunenin içerisinde kalır. Elektronların birçoğu ise çok sayıda çarpışma yaparak geri

saçılmış elektronlar olarak yüzeyden dışarı çıkarlar. Gelen elektron demetinin çapı geri saçılan elektron demetinin çapına göre çok küçük kalmaktadır.



Şekil 1.2. Bir demir numunesinde 20 keV'lik elektronların izlediği yolu gösteren simulasyon (a) 5 elektron (b) 100 elektron [16].

Örnekten yansiyarak geri saçılan yüksek enerjili elektronlar geri saçılmış elektronlardır ve artan atom numarası ile yansiyarak geri saçılma oranı artmaktadır. Ayrıca atom numarası yüksek olan elementler parlak geri saçılmış elektron görüntüsü verirler.

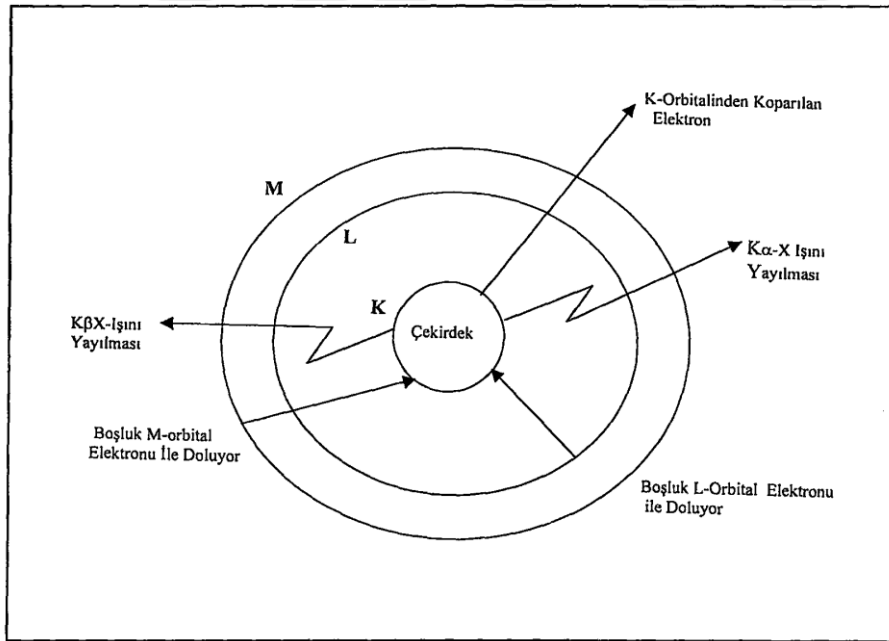
İkinci elektron oluşumu da katı yüzeyin yüksek enerjili bombardımanı sonucu oluşur. Bu ikincil elektronların sayısı geri saçılmış elektronlara göre daha az, enerjisi ise 50 keV'un altındadır. İkincil elektronlar 50-500 Å'lık bir derinlikte oluşmakta ve başlangıçtakine göre yansıyan ışınlar biraz daha büyük çapa sahiptir [16].

1.3.1.2. X-Işını Yayılması

Yüksek enerjili elektron demeti, bir numuneye çarptığında numune tarafından yayılan ışınlardan bir diğeri X-ışınlarıdır. Bu ışınlar düz bir şekilde ve her yöne hareket ederler. Yayılan X-ışınları spektrumu iki bileşenden oluşur. Bunlar; sürekli X-ışını spektrumu ve karakteristik X-ışını hatları (K,L,M serisi). X- ışını hatları maddenin elementel bileşimini

tanımlar. Çünkü X-ışını hatları atomların karakteristik enerji düzeyleriyle ilgili ve bu enerji düzeyleriyle bağlantılı olarak elektronik yapılarıyla alakalıdır.

Katot ışınlarının, anot elementi atomlarının iç enerji düzeylerindeki elektronları fırlatmaları sonucu oluşan bu boş enerji düzeylerine dış enerji düzeyinde bulunan elektronların yerleşmesiyle enerji farkı elektromanyetik ışına olarak yayılır. Kısa dalga boylu ve yüksek enerjili olan bu fotonlar X-ışınlarıdır. Elektron demeti geldiğinde K-orbitalinden elektron koparır ve meydana gelen bu boşluk L-orbitali elektronu ile dolarsa aradaki enerji farkı K-alfa X-ışını yayılmasıdır. M-orbital elektronu ile dolarsa bu seferde enerji farkı K-beta X-ışını yayılması olur. Yüzeğe gelen elektron demeti hangi orbitalden elektron koparırsa yayılan X-ışını o orbitalin adını alır. Bir spektrumda L ve M enerji hattının gözlenebilmesi için önce K enerji hattı gözlenmelidir [17].



Şekil 1.3. Bohr atom modeline göre K-X ışını oluşumu [17].

Sadece K serisi X ışını yayayan elementler atom numarası 23 ten küçük olanlardır. Atom numarası daha büyük olan elementlerin spektrumu ise en az K ve L serisini içerir.

1.3.1.3. X-Işını Spektrometresi

X-ışını spektrometre elektron mikroskobu ile birlikte kullanılarak ${}^4\text{Be}$ - ${}^{92}\text{U}$ arasındaki elementlerin analizini gerçekleştirir. Bu elementleri K-L serileri arasında analizlemek için gerekli dalga boyu aralığını kapsar. WDS (Dalga Boyu Dağılımlı) ve EDS (Enerji Dağılımlı) olmak üzere 2'ye ayrılır.

1.3.1.3.1. WDS Yöntemi

Bu yöntem; karakteristik X-ışınlarının dalga boyu ve şiddetinin X-ışını spektrometre kullanılarak ölçülmesidir. Analizlemek için kristal düzlem mevcuttur. Bragg eşitliğine göre ölçüm yapılır [15].

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (1.1)$$

Bu eşitlikte dalga boyu λ ile, kristal düzlemler arasındaki uzaklık d ile gösterilmektedir. Kristal düzlemi ve üzerine düşen x ışınları arasındaki açı θ sembolü ile gösterilirken n ise yansıma derecesidir. Dalga boyu dağılımı yapılan bu yöntem, EDS yöntemine göre daha iyi spektrum ayrılması sağlar.

1.3.1.3.2. EDS Yöntemi

Bu yöntem, lityum katkılı silisyum dedektörü gibi çıkış sinyal şiddeti, düşen X-ışını taneciğinin enerjisi ile orantılı olan tüm dedektörlere uygulanabilir. Buna uygun olarak, çıkış sinyal yoğunluğu bir puls yükseklik analizörü ile ölçülürse X-ışını taneciğinin enerjisi belirlenebilir. Dalga boyu λ , frekans ν , planck sabiti h , ışık hızı c ile ifade edildiğinde X-ışını kuantum enerjisi aşağıdaki eşitlikle ifade edilir [15].

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda \quad (1.2)$$

1.3.1.4. SEM Cihazı

Bu cihaz için gerekli kısımlar, elektron demetinin oluştuğu elektron optik ünitesi, bir örnek ve örnek tablası, dedektörle birlikte bulunan yükseltme ünitesi ve görüntü ünitesini içerir.

1.3.2. Atomik Spektroskopik Yöntemler

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) ve ICP optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) gibi atomik spektroskopik yöntemler eser element analizinde sıklıkla kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin dışında X- Işını Floresans Yöntemi (XRF), Nötron Aktivasyon Analizi ve elektrokimyasal yöntemlerde kullanılmaktadır. ICP-MS kütle spektroskopisi yöntemi ise 80'li yılların sonlarında kullanılmaya başlanmış ve son yıllarda bu teknikle yapılan çalışmalar da hızlı bir artış kaydedilmiştir. ICP-MS yöntemi bilgisayar teknolojisindeki gelişmelerle beraber rutin analizlerde sıklıkla kullanılan bir yöntem haline gelmiştir [18].

1.3.2.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)

Işığın, yüksek sıcaklıkta gaz halinde bulunan element atomları tarafından absorpsiyonunun ölçülmesi ilkesine dayanır. Absorplanan ışınlar genellikle görünür alan ve ultraviyole ışınlarıdır. Bir elementi atomik absorpsiyon spektroskopisi ile analiz etmek için öncelikle o elementin nötral hale sonra buhar haline getirilmesi gerekmektedir. Gaz halinde bulunan element atomları bir kaynaktan gelen elektromanyetik ışın demetinin yoluna bırakılır. Bu işlem için analizi yapılacak elementi bileşik halinde içeren çözeltinin sis halinde yüksek sıcaklıktaki bir alev içine püskürtülmesi gerekir. Numuneyi içeren çözelti veya katıyı, karbon numune kabına koyarak kabın akkor haline getirilmesiyle de bu işlem gerçekleştirilebilir. Atomlar ışığı absorplayarak temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeyine geçerler. Temel düzeydeki atom sayısı absorpsiyon miktarı için önemlidir [19].

1955 yılından sonra geliştirilmiş olan atomik absorpsiyon spektroskopisi yöntemi diğer spektroskopik yöntemlere göre ucuz, pratik ve kolay kullanımı sayesinde analitik

uygulamalarda tercih edilmektedir. Özellikle eser miktarda bulunan metallerin nicel analizinde sıklıkla kullanılmakta ve bu şekilde 70 kadar metal/yarımetal analiz yapılabilmektedir [20,21].

1.3.2.1.1. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi

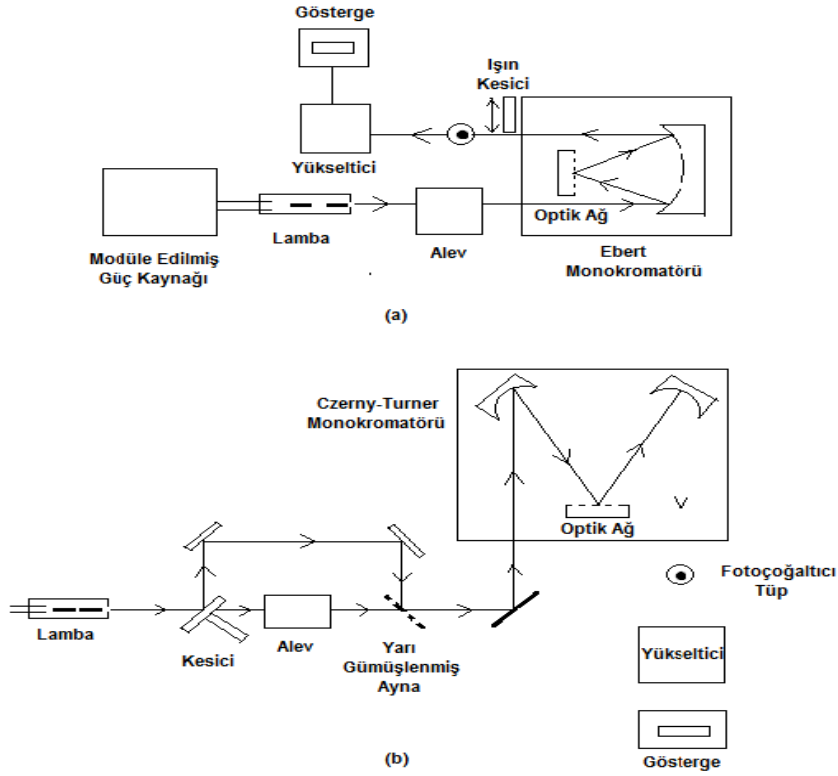
Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinin en önemli bileşenleri; analiz yapılacak elementin absorplaması için gönderilen ışımayı yayan ışık kaynağı, örnek çözeltisinin temel haldeki buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, dalga boyu ayırımı sağlayan monokromatör ve ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektördür [21].

Işık kaynağı, atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde her element için bir hassasiyet sınırının olması sebebiyle dar bant genişliğine sahip olmalıdır. Bu özelliği sebebiyle bu yöntemde ışık kaynağı olarak genellikle oyuk katot lambaları kullanılmaktadır. Bu lambalar düşük basınçta neon veya argon gibi asal bir gazla doldurulmuştur. Oyuk katot lambalarının katot kısmı analiz elementinden yapılmıştır ve oyuk silindir şeklindedir. Anot teli ise nikel veya tungstenden yapılmıştır. Katot ve anot arasına 100-400 V'luk bir gerilim uygulandığında lamba içindeki asal gaz atomları iyonlaşır. Elektronlar ile aynı ortamda bulunan iyonlar katoda çarpar ve yüzeyde bulunan metal atomlarını koparırlar. Koparılan bu atomlar uyarılırlar ve temel enerji düzeylerine dönerken katot elementine özgü dalga boyundaki ışımayı yayarlar. Her element için ayrı bir oyuk katot lambası kullanılması bu yöntemin en önemli dezavantajıdır [21].

Atomlaştırıcının görevi, örnekteki taneciklerden analizi yapılacak elementin temel düzeydeki atom buharını oluşturmayı sağlamaktadır. Atomlaştırıcı, cihazın en önemli bileşenidir. Çünkü analizin başarısı atomlaştırıcının etkinliğine bağlıdır. Alevli ve alevsiz olmak üzere 2'ye ayrılır [21].

Monokromatör, atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde diğer yöntemlere göre daha az öneme sahiptir. Çünkü AAS'de her element için ayrı bir oyuk katot lambası kullanılması sonucu incelenen elementin rezonans hattı diğerlerinden kolaylıkla ayrılabilir. Diğer spektroskopik yöntemlerde ise monokromatörün ayırma gücü aletin üstünlüğünü belirlemektedir. AAS'de ise emisyon spektrumu en karışık elementler bile basit bir monokromatörle diğerlerinden ayrılabilir [21].

Dedektör kullanılarak ışık şiddeti ölçülür ve analiz gerçekleştirilir. Şekilde görüldüğü gibi cihaz, tek ışık yollu ve çift ışık yollu spektrofotometreler şeklinde dizayn edilebilmektedir [22].



Şekil 1.4. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinde: a) Tek ışın yollu ve b) Çift ışın yollu spektrofotometre [22].

1.3.2.1.2. Girişimler

AAS yönteminde birçok girişim ile karşılaşılır. Bu girişimler; kimyasal, iyonlaşma, spektral, zemin olmak üzere 4 tanedir [21].

- Kimyasal girişim: Atomlaştırıcıda meydana gelen kimyasal tepkimeler sonucu oluşur. Alevli atomlaştırıcıda analiz elementinin oksijenle tepkimeye girerek oluşturduğu bileşikler, atom derişimini ve dolayısıyla absorbands değerini azaltmaktadır. Alevdeki oksijen miktarı azaltılarak giderilebilmektedir.
- İyonlaşma girişimi: Yüksek sıcaklık sonucu oluşan iyonlar, atomlardan farklı dalga boyuna sahip olur. Ölçülmesi gerekenden daha küçük absorbands elde edilir.

- Spektral girişim: Absorpsiyon hücresinde bulunan iki element aynı dalga boyundaki ışığı absorplarsa spektral girişim olur.
- Zemin girişimi: Analizde ciddi sorunlara yol açan bu girişim, örnek çözültide bulunan çok atomlu türlerin ışığı absorplaması sonucu oluşur.

1.3.2.2. Atomik Emisyon Spektroskopisi

Uyarılmış enerji düzeyine çıkan atomlar, daha düşük enerji düzeylerine geçerken ultraviyole veya görünür bölge ışınları yayırlar. Elementlerin elektron sayıları farklı olduğundan enerji seviyeleri ve dolayısıyla yaydıkları ışının dalga boyları da farklı olmaktadır. Atomik emisyon spektroskopisi bu ışınların ölçülmesi ilkesine dayanır. Bu yöntemde uyarılmayı sağlayan kaynaklar, spektroskopi yönteminin isimlendirilmesinde önemlidir. Atomlaştırma ve uyarma için alev kullanılırsa bu yöntem alev emisyon spektroskopisi, elektriksel boşaltım ve plazma gibi yüksek enerji kaynağı kullanılması durumunda ise atomik emisyon spektroskopisi veya optik emisyon spektroskopisi yöntemi adını almaktadır [23]. Enerji kaynağının değişikliği dışında bu cihazlarda herhangi bir farklılık yoktur.

Atomik emisyon spektroskopisinde daha yüksek sıcaklıklara sahip olan atomlaştırıcı kullanıldığından elementler arası girişime atomik absorpsiyon spektroskopisine göre daha az görülmektedir. Bu yöntemle tüm elementlerin analizi bir arada yapılabilmektedir [22].

1.3.2.3. Plazma Kaynaklı Emisyon Spektroskopisi

Atomik Emisyon Spektroskopisi yönteminde atomlaştırma ve uyarma işlemi için alev kullanımını dışında son yıllarda plazma kaynağı kullanımında artış görülmektedir [16]. Plazma kaynağı ile yüksek sıcaklıklarda çalışılması sonucu elementler arası girişimler diğer yöntemlere göre daha düşük seviyede görülmektedir. Elektrik akımını ileten, katyon ve elektronlardan oluşan plazma ortamı; gaz halindeki iyon akımı olarak ta tanımlanabilir [22].

Kolay iyonlaşması nedeniyle argon gazı kullanılan plazmadaki negatif yüklerin toplamı pozitif yüklerin toplamına yaklaşık olarak eşittir. Plazmada bulunan katyonlar; argon katyonları, elektronlar ve analiz yapılan numuneden buharlaşan katyonlardan oluşmaktadır.

Bir plazmada bulunan argon iyonları plazma halini sürdürebilmek için dış kaynaktan enerji absorplar ve daha fazla iyonlaşma yaparak ortamın sıcaklığını belli bir düzeyde tutmayı sağlar. Bu sıcaklık 10000 °K düzeyindedir. Üç tip yüksek sıcaklık plazması vardır. Bunlar: İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP), Doğru Akım Plazması (DCP) ve Mikrodalga Plazma (MIP)'dir [16].

1.3.2.3.1. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES)

ICP-OES yöntemi ile yüksek hassasiyette analiz yapılmaktadır. Bu cihazda bulunan ICP kaynağı, argon gazı kullanarak iyonlaşmış plazmayı üretir. Çözelti halindeki numune plazmaya enjekte edildiğinde 6000-10000 °K sıcaklığındaki plazma analiz elementlerinin atomlaşma ve uyarılma işlemlerini gerçekleştirir. Numunedeki elementler plazma içinde uyarıldıktan sonra eski enerji seviyelerine dönerken kendine özgü ışığı yayarlar. OES ile bu karakteristik dalga boyundaki ışığın şiddeti belirlenir ve numune içerisindeki elementlerin derişimi ışık şiddeti ile doğru orantılıdır. Kendine özgü frekanslara sahip bir emisyon spektrometre ile dalga boylarına ayrılır ve nicel analiz gerçekleştirilir [23].

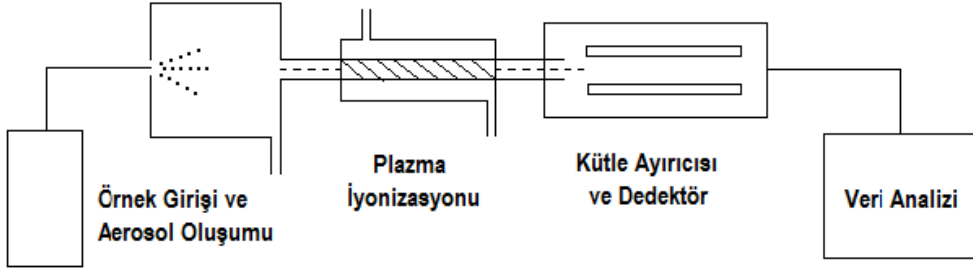
1.3.2.3.2. İndüktif Eşleşmeli Plazma- Kütle Spektroskopisi (ICP-MC)

Birçok element için düşük gözlenebilme sınırı, yüksek seçicilik, iyi derecede doğruluk ve kesinliğiyle ICP-MS tekniği 1980'lerin başından beri kullanılan en önemli analiz yöntemlerinden biridir [16]. Temelde bir kütle spektroskopisi yöntemi olan ICP-MS yönteminde ICP-OES yönteminde olduğu gibi atomlaştırma ve iyonizasyon işlemlerinde argon gazıyla oluşturulan plazma kullanılır. Yaklaşık 7000 °C de olan bu plazma sayesinde numune dekompozisyonu ve element iyonizasyonu yüksek oranda gerçekleşir. Analiz işlemi kütle ayırıcısında yapıldığından ışık kaynağı yoktur [22]. Kütle spektrometreye iletilen iyonlar burada kütle/yük oranına göre ayrılarak dedektör tarafından ölçülürler. Elde edilen spektrumlar, numune içerisinde bulunan bütün elementler için izotop piklerinden oluşmaktadır ve elementlerin kalitatif-kantitatif analizlerinde kullanılmaktadır.

ICP-MS cihazı ile katı veya sıvı halde bulunan birçok element eser miktarlarda hassas ve hızlı bir şekilde analiz edilebilmektedir. Ayrıca aynı anda birçok elementin ppb düzeyinde analiz edilmesi mümkündür [23].

ICP-MS Tekniği temelde dört ana aşama içerir [22]:

- 1) Numune girişi ve aerosol oluşturma,
- 2) Argon plazma kaynağı ile iyonizasyon,
- 3) Kütle ayırımı ve iyonların dedektörle tespiti,
- 4) Veri analizi



şekil 1.5. ICP-MS Cihazının genel yapısı [22].

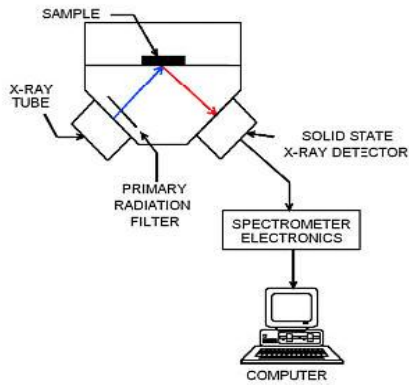
Cihazın en önemli bileşeni olan ICP kaynağını cihaza bağlayan ara birim; atmosfer basıncında ve kütle spektrometre ile beraber çalışmaktadır. Aradaki bağlantıyı sağlayan bağlantı birimi diferansiyel pompa ile vakuma alınmıştır. Bu birim suyla soğutulan ve ortasında 1mm den küçük bir deliği olan nikel bir numune verme konisinden oluşmaktadır. Sıcak plazma gazı, basıncı 1torr düzeylerinde olan bir başka bölgeye bu delik yardımıyla geçer. Hızlı bir şekilde gazın genleşmesi ve soğuması bu bölgede olur. Küçük bir delikten geçen bir miktar gaz, sıyrıcı denem ikinci bir koniye geçer. Gazın daha sonra gideceği odacık, kütle spektrometresinin basıncı ile aynı basınç değerlerine sahiptir. Bu kısım pozitif iyonların elektronlardan ayrıldığı yerdir. Ayırım sonucu oluşan moleküler türler negatif bir potansiyel yardımıyla hızlandırılır ve manyetik iyon merceği vasıtasıyla kuadropol kütle analizörünün giriş deliğine odaklandırılır. İyonlar kütle spektrometresinde kütle/yük oranına göre ayrılıp dedektör tarafından ölçülürler. Böyle bir kütle spektrometre ile periyodik çizelgedeki elementlerin %90'ı tayin edilebilir. Tayin edilen birçok element için gözlenebilme sınırı ise 0,1-10 ppb arasındadır [16].

1.3.3. X-ışını Floresans Yöntemi (XRF)

Dalga boyu 0,01 ile 10 nm aralığında olan X-ışınları, Alman Fizik Profesörü Wilhelm Röntgen tarafından 1895 yılında bulunulmuştur. Sonraki yıllarda yapılan çalışmalarla kalitatif ve kantitatif analizlerde kullanılmıştır.

Bir X- ışını tüpünden numuneye gönderilen fotonların veya X-ışınlarının absorplanması sonucu iç yörüngede bulunan orbitallerden elektron uzaklaşarak atom uyarılır. Kararsız haldeki atom, meydana gelen boşluğu üst orbitallerdeki bir elektronla doldurarak kararlı hale gelir. Bu geçiş, karakteristik bir X-ışını yayılmasına sebep olur. Her element için kendine özgü olan bu ışıma floresans olarak adlandırılır [1].

Günümüzde kolay ve hızlı bir şekilde sonuç vermesi sebebiyle elementel analizlerde sıklıkla kullanılan XRF spektrometreleri ile çok geniş aralıklarda analizler yapılabilmektedir. Diğer yöntemlere kıyasla numuneye zarar vermeme ve kısa sürede analizin gerçekleşmesi gibi avantajlara sahiptir. Ayrıca spektroskopik yöntemlerde olduğu gibi asit ve asit buharlarına maruz kalınmaması kolaylık sağlamaktadır. Analiz yapılacak cihaz X-ışını temel prensibine göre çalışmakta ve X-ışını tüpünden gönderilen ışınlar yardımıyla numune içindeki atomlar uyarılmaktadır. Uyarılmayla beraber numunede ışınlar meydana gelmekte ve bu ışınlar dedektörler tarafından kaydedilmektedir. Uygun programlar yardımıyla sonuçlar değerlendirilerek analiz gerçekleştirilmektedir (Şekil 1.6). Berilyum elementinden itibaren birçok elementin analizi yapılabilmektedir. Bununla beraber hafif elementler için X-ışınlarının verimsiz olması sebebiyle genelde sodyum elementi ve daha ağır elementlerin analizinde kullanılmaktadır [24].



Şekil 1.6. XRF spektrometre cihazı [1].

1.4. Literatür Araştırması

Demir mineralleri arasında önemli bir yere sahip olan siderit, oldukça yaygın kullanım alanlarına sahip olmasına rağmen, yapılan literatür araştırmasında özellikle kimyasal yapısı ile ilgili sınırlı çalışmalar mevcuttur. Yapılan çalışmalar özellikle metalurji, malzeme ve maden yatakları ile ilgilidir.

Akdağ ve arkadaşlarının siderit cevherinin kalsinasyon ve indirgeme işlemleri ile zenginleştirilmesi üzerine yapılan çalışmada cevherin parçacık boyutu, fırında tutulma süresi kömür oranı ve sıcaklık gibi parametreler incelenmiş ve optimal şartları belirlemişlerdir [25].

Asil, çelik üretiminde kullanılan demir cevherleri içerisinde bulunan Mo ve Sn elementlerinin miktarlarını belirlemeye çalışmıştır. Yapmış olduğu çalışmada XRF cihazının bu elementlerin analizinde kullanılabilirliği araştırılmış, Mo değerleri 0,0007-0,02; Sn değerleri ise 0,02-0,002 değerleri arasında ölçülmüştür. ICP cihazı ile de analiz sonuçları doğrulanmıştır [1].

Ateşok ve Emrulloğlu yapmış olduğu çalışmada hekimhan deveci siderit cevherinin farklı sıcaklık, zaman ve boyut aralığının kalsinasyon üzerine etkisini incelemiş ve elde ettiği değerlere göre 25 mm boyutunda, 800 °C' de ve 15 dk kalsinasyon işleminde üretilen cevherlerin en yüksek demir oranına ulaştığı ve bu optimal şartlarda üretilen cevherde % 56.10 Fe, % 6.00 Mn, % 6.10 SiO₂ ve % 4.85 CO₂ içerdiğini belirlemiştir [26].

Yalçın yapmış olduğu çalışmada düşük tenörlü demir cevherlerinin zenginleştirilmesinde kullanılan yöntemleri ve uygulamalarını açıklamış ve bu cevherlerin zenginleştirilerek değerlendirilmesinin önemini vurgulamıştır [8].

Dayan, Attepe Demir Yatağında cevherleşme sonrası gelişen fayların yatağı taşıması, zonlarda gelişen karstlaşma ve yüzey etkileşimler sonucu sideritlerin limonite ve gotite dönüştüğünü saptamıştır [27]. Buna benzer bir çalışmayı Tiringa, Kayseri- Karaçat Demir Yatağında araştırmış ve aynı sonucu bulmuştur [28].

Aytemiz, yapmış olduğu çalışmada; Sivas-Divriği'de çıkarılan demir cevherlerinin zenginleştirme işlemi sonucu oluşan ürünün kalite kontrolünü, proses atıklarını ve çevre toprak örneklerini XRF tekniği ile analiz etmiş ve bu metodun uygulanan diğer kimyasal metotlardan daha kolay, hızlı, ucuz ve tahribatsız olduğu sonucuna varmıştır [29].

Erol, yapmış olduğu araştırmada, Hekimhan-deveci siderit yataklarının cevher rezervini ve yatağın kalitesini araştırmıştır. Çalışma sonucu 87 milyon ton rezerve sahip olduğunu belirtmiştir [30].

Alkaç, yaptığı çalışmada Hekimhan-Deveci siderit yataklarından temin ettiği siderit cevherinin ısıl işleme tabi tutulmasıyla manyetik fazların oluşturulmasını amaçlamış ve bu amaçla termogravimetrik analiz (TGA), türevsel termal analiz (DTA), ve türevsel taramalı kalorimetre (DSC) yontemleri kullanılmıştır. Elde ettiği sonuçlara göre; geleneksel ısıtma yontemiyle kavurma işlemi gerçekleşirken mikrodalga ile işlemin gerçekleşmediği görülmüştür. Bunu izleyen düşük alan şiddetli manyetik ayırım yontemi % 90' nın üzerinde verimle sonuçlanmıştır; tüvenan cevherin aynı alan şiddetinde manyetik ayırımı gerçekleşmemiştir. X ışını kırınımı (XRD) analizleri ve manyetik duyarlılık terazisi yardımıyla manyetik duyarlılığı yüksek fazların oluştuğu ayrıca gösterilmiştir [31].

Alkaç ve Atalay, Hekimhan-Deveci siderit yataklarından elde ettiği cevher örneklerinin termal parçalanmasının kinetiği incelenmiş ve TGA kullanarak 10 C/min tek bir ısıtma hızında, c farklı sıcaklıkta ve 15-150 dk aralığında, Aktivasyon enerjisini 85,53 kJ/mol olarak belirlemiştir [32].

Alaskada Kaparuk siderit yataklarında bulunan demirce zengin siderit cevherlerinde yapılan izotopik ve elementel analizlerinde demirce zengin sideritte (Fe 77,5; Mg 13,8; Ca 7,9; Mn 0,6)CO₃ ve magnezyumca zengin siderit örneklerinde ise (Fe 55,8; Mg 32,8; Ca 10,8; Mn 0,6)CO₃ oranlarında ortalama bileşenlerini belirlemişlerdir [33].

Siderit tozlarının alev üzerine püskürtülüp yakılması esnasında yüksek sıcaklıktaki (1100-1600 C) davranışı SEM, EDS ve XRF spektroskopisi kullanılarak incelenmiş ve sonuçta 1600 C de %5 > MgO, %37,5 > CaO, %60 < (MnO+FeO_n) değerleri elde etmiştir [34].

Jurkovic ve arkadaşları, Orta Bosnada barit- siderit cevher katmanlarından temin ettikleri örneklerde iz elementleri araştırmışlar ve elde ettikleri sonuçlara göre; Ni: 71-70 ppm, Co: 113-90 ppm, W: 20-5 ppm, Bi: 2500-1613 ppm, Se>100-72 ppm, ve Au: 11-9 ppm olarak belirlemişlerdir [35].

Siderit cevherlerinin 300 bar, 50 - 100 C arasındaki sıcaklıklarda, asidik ortamda znmesi, demir konsantrasyonu ve spesiasyon çalışması yapılmış ve bu amaçla X-ışınları spektroskopisi kullanılmıştır. Sonuçta Fe⁺² iyonunun baskın olduğu ve Fe⁺³

iyonunun belirlenmediği görülmüştür. Ayrıca yapılan kinetik çalışmalarda aktivasyon enerjisini 73 kJ/mol olarak belirlemişlerdir [36].

Sitko ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada; çimentoda bulunan sideritin kimyasal bileşimi asetik asitli ortamda çözünme işleminden sonra XRD, XRF ve WDXRF kullanılarak belirlenmiş. Asetik asitte çözmek için optimal şartlar belirlenmiş 0,25 M, 2 saat ekstraksiyon uygulanarak sideritteki kalsitlerin hepsi çözülmüştür. Çözünmeyen kısmı HCl ortamında çözülmüştür ve kimyasal bileşimi $(Fe, Me)CO_3$, (Me=Mg, Ca, Mn) şeklinde belirlenmiştir. Sideritte ortalama %51,0 FeO, %7,0 CaO, %2,7 MgO değerleri elde edilmiştir [37].

Kromat mevcudiyetinde farklı pH larda sideritin çözünürlüğü ile ilgili yapılan başka bir çalışmada ise $5 < pH < 9,5$ aralığında oldukça yavaş çözüldüğü ve hızlı bir şekilde çöktüğü gözlenmiş. Siderit örneklerinin pH <4,5 ta ise kromatlı çözünme hızı kromatsız kontrol örneklerinin çözünme hızından daha yavaş olduğu atomik force mikroskopi ile gözlemlenmiştir. pH >10 da ise kromat mevcudiyetinde çözünme hızı elektron transferinde dolayı $[Fe^{+3}(OH)_4]^-$ şeklinde çözülmüştür [38].

Bir başka çalışmada sideritin çözünme kinetiği asidik ortamda 25-100 °C de, 0-50 atm pCO₂ şartlarında incelenmiş ve aktivasyon enerjisi pH=2 de 61kJ/mol olmasına rağmen pH=4 de 48 kJ/mol olarak bulunmuştur [39].

Benezeth ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada ise 25-250 °C de sıcaklığın fonksiyonu olarak siderit örneklerinin çözünürlüğü incelenmiş ve demir (II) miktarları Ferrozine-spektrofotometrik metotla ölçülmüştür. Sideritin termodinamik özellikleri belirlenmiştir [40].

Zhu ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada siderit cevherlerinden kömür bazlı direk indirgeme ve magnetik ayırma metodu uygulayarak toz halinde demir elde etmek için metot geliştirmişlerdir. Çalışma sonucunda %91,56 ve %94,66 metalizasyon derecesi elde etmişlerdir. 5-10 mm büyüklüğünde, 1050 °C de, 120 dk sürede, karbon demir kütle oranı 2,25 olacak şekilde kömür kullanılarak sideritin yapısında bulunan % 35,43 oranındaki demirin % 88,46 sı geri kazanılmıştır [41].

2. MATERYAL-METOT

2.1. Materyal

2.1.1. Demir Cevheri'nin (Siderit) Temini

Kimyasal olarak incelenen siderit cevheri numunesi, Malatya iline bağlı Hekimhan ilçesi Deveci bölgesinden temin edilmiştir. Hekimhan Madencilik A.Ş. tarafından işletilen ve açık işletme madenciliği ile Deveci yatağından çıkarılan siderit cevheri, yüksek oranlarda demir karbonat bileşiği içerdiğinden piyasada bu maden, demir karbonat olarak bilinmektedir. İçerisinde farklı karbonatlı bileşikler ve oksitler bulunmaktadır. Bunun dışında eser miktarda birçok element içermektedir. İçeriğinde en fazla bulunan elementlerin ortalama %38 demir ve ortalama %3,5 mangan olduğu bilinmektedir [42].

2.1.2 Kullanılan Cihazlar, Araç ve Gereçler

- JEOL JSM-7001F Marka Enerji Dağılımlı X- Işını Analizörlü Taramalı Elektron Mikroskopi Cihazı (SEM/EDS)
- Agilent 7700x Marka ICP-MS Cihazı
- Perkin Elmer AAnalyst 400 Marka Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
- Bruker S8 TIGER Marka XRF Cihazı
- Kül Fırını
- Elektronik Terazı
- Etüv
- Manyetik karıştırıcılı ısıtıcı
- Öğütücü
- Porselen kroze, spatül, süzgeç kağıdı
- Değişik büyüklükte pipet, beher, mezür, balon joje, huni, cam malzemeler vs.

SEM/EDS analizleri, Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Elektron Mikroskopi Laboratuvarında; Atomik Absorpsiyon Spektroskopi yöntemi ile analizleri Fırat Üniversitesi Kimya Mühendisliği laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Örneklerin ICP-MS ile analizleri Dicle Üniversitesi DÜBTAM Laboratuvarında, Siderit cevherinin analizi ise Hekimhan Madencilik A.Ş. Laboratuvarında yapılmıştır.

2.1.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- Hidroklorik asit (%37)-Sigma Aldrich
- Nitrik asit (%65) -Merck

2.2. Metot

2.2.1. Siderit Numunesinin Analize Hazırlanması

Hekimhan-Deveci bölgesinden temin edilen ve maksimum tane çapı 1 cm olan siderit örneği, içerisindeki nem tamamen uzaklaşana kadar 105 °C de 24 saat etüvde bekletilmiştir. Etüvden çıkarılan numune halkalı öğütücü yardımıyla tamamı 0,15 mm elekten geçebilecek şekilde öğütülmüştür. Hazırlanan siderit numunesinden, her biri yaklaşık 100 gr ağırlığında olan 12 numune, farklı sıcaklık ve süreler uygulanacak şekilde hazırlanmıştır. 12 numaralı numune, oda sıcaklığında bekletilmiş ve bu numuneye herhangi bir sıcaklık uygulanmamıştır. Tablo 2.1' de siderit örneklerine uygulanan sıcaklıklar ve süreleri verilmiştir.

Tablo 2.1. Siderit örneklerinin numaralandırılması ve farklı sıcaklıklarda bekletilme süreleri

Numune	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)
1	600	1
2	600	2
3	600	3
4	600	4
5	800	1
6	800	2
7	800	3
8	800	4
9	1000	1
10	1000	2
11	1000	3
12 (Siderit)	Oda sıcaklığı	-

Siderit örneklerine farklı sürelerde farklı sıcaklıklar uygulandıktan sonra meydana gelen ağırlık kayıpları Tablo 2.2.'de verilmiştir. Oda sıcaklığında bekletilen siderit numunesine herhangi bir sıcaklık uygulanmamıştır.

Tablo 2.2. Sıcaklık uygulanması sonucu meydana gelen ağırlık kaybı yüzdeleri

Numune	Sıcaklık(°C) / Süre(saat)	Ağırlık kaybı (%)
1	600 / 1	29,88 ± 2,33
2	600 / 2	30,48 ± 3,15
3	600 / 3	28,87 ± 1,68
4	600 / 4	28,98 ± 2,24
5	800 / 1	31,25 ± 1,62
6	800 / 2	32,71 ± 2,17
7	800 / 3	32,42 ± 1,18
8	800 / 4	32,46 ± 1,94
9	1000 / 1	32,87 ± 2,04
10	1000 / 2	32,85 ± 1,98
11	1000 / 3	32,68 ± 2,24

2.2.2. SEM/EDS Metodu İçin Numunelerin Hazırlanması ve Analizi

Farklı sıcaklıklar uygulanmış numunelerin SEM/EDS cihazı ile analiz yapılması için numunelerin katı toz halde bulunması ve nemi tamamen uzaklaştırılmış olması gerekir. Bu sebeple analiz öncesi numuneler 12 saat 105 °C etüvde bekletilmiştir ve her bir numuneden yaklaşık 0,05 gr alınarak çift taraflı yapışkanlı karbon bant üzerine yerleştirilmiştir. Katı numunelerin üzeri iletkenliği sağlamak için altın ile kaplandıktan sonra cihaza yerleştirilmiştir. Numunelerin taramalı elektron mikroskobu ile yaklaştırma-tarama işlemleriyle belirli kesitlerde görüntüleri 1000x, 10000x ve 20000x büyütme yapılarak SEM görüntüleri alınmıştır. Aynı zamanda enerji dağılımlı X-ışını analizörü yardımıyla 1000x büyütme ile taranan kesitte nicel analiz gerçekleştirilmiştir

2.2.3. AAS ve ICP-MS Cihazları İçin Numunelerin Hazırlanması ve Analizleri

Farklı sıcaklıklar uygulanmış 12 adet numunenin her birinden yaklaşık 0,1gr tartılmış ve beherlere bırakılmıştır. Çözünürleştirme işlemi için hidroklorik asitten 3 hacim, nitrik asitten 1 hacim alınarak kral suyu hazırlanmıştır. Her bir numune üzerine 20 ml kral suyu ilave edilerek, manyetik karıştırıcı ısıtıcı üzerinde, asit buharları tamamen uzaklaştırılıp çözme işlemi gerçekleştirilmiştir. Numuneler kral suyu içerisinde tamamen çözüldükten sonra saf su ilave edilmiş ve mavi bant süzgeç kağıdı kullanılarak süzme işleminden sonra çözeltiler 50 ml' ye tamamlanmıştır. Analiz yöntemine göre gerekli seyreltmeler yapılarak analizler gerçekleştirilmiştir.

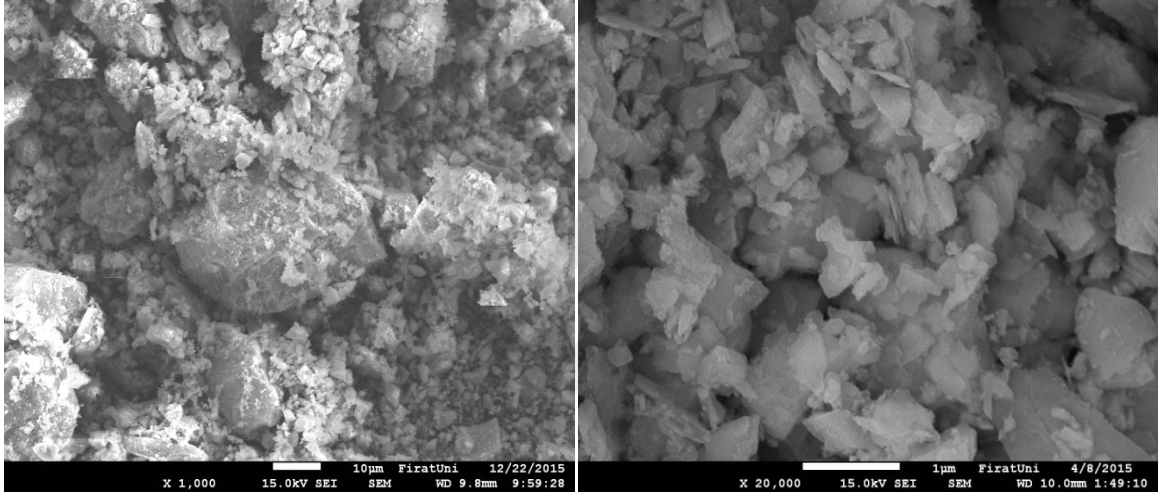
2.2.4. XRF Yöntemi ile Siderit Cevherinin Analizi

Bu yöntemle analiz için kullanılan XRF cihazı, gerekli standartlara sahip olmadığından sıcaklık uygulanmış numuneler analiz edilmemiş, sadece siderit örneği analiz edilmiştir. Böylece cevherin ilk tenörünün tesbiti için dördüncü bir yöntem kullanılmıştır. Siderit numunesinden bir miktar alınarak bağlayıcı malzeme ile belli oranda karıştırılmıştır. Presleme sonrası pelet meydana getirilmiş ve XRF cihazı ile analiz gerçekleştirilmiştir.

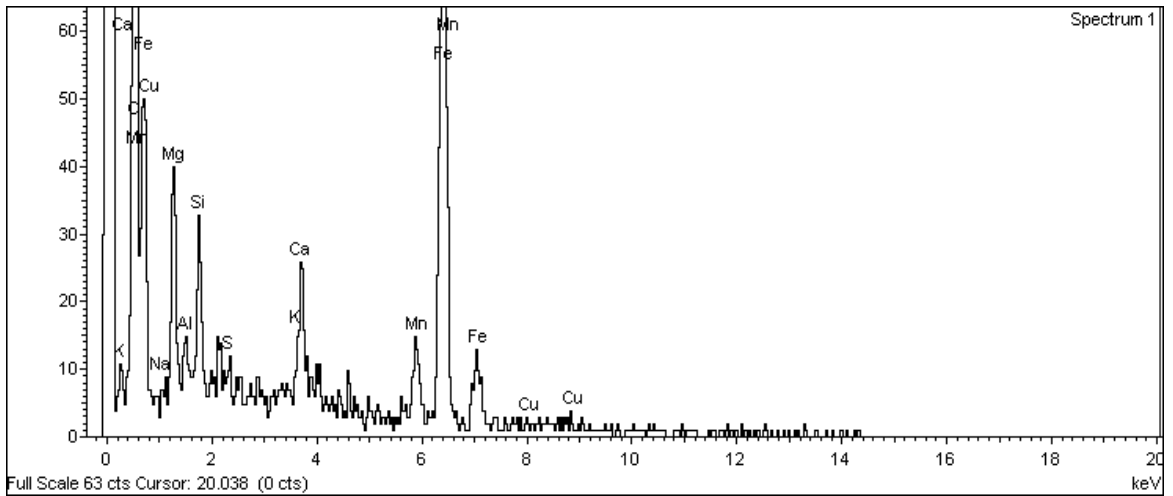
3. BULGULAR

3.1. Elde Edilen SEM Görüntüleri

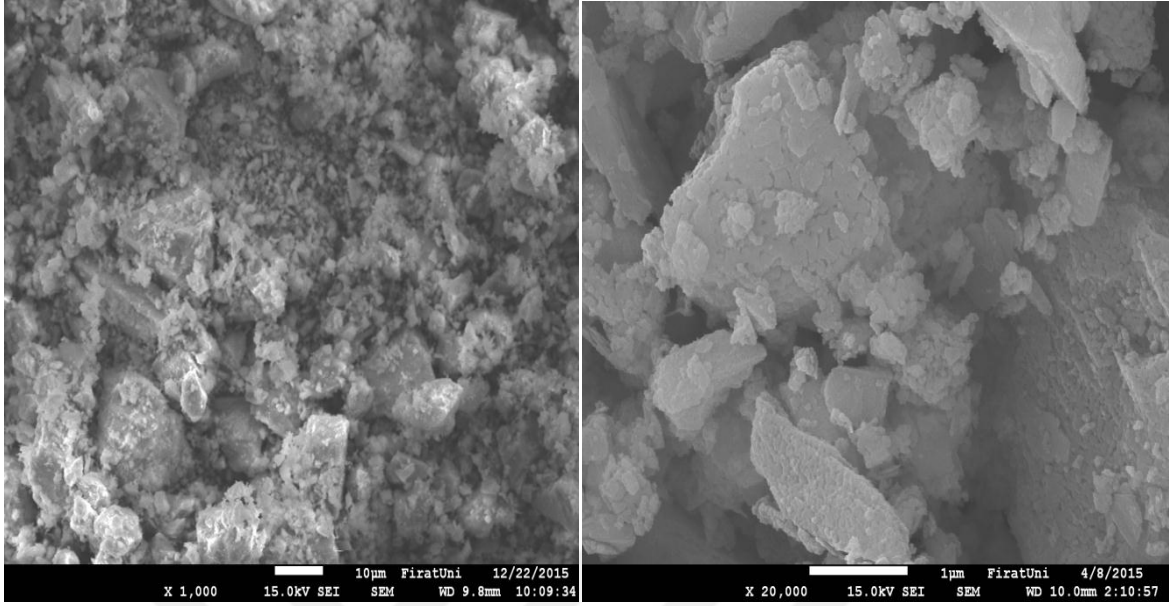
Hazırlanan katı örneklerin Elektron Mikroskop Laboratuvarında SEM/EDS cihazı kullanılarak görüntüleri alınmış, her bir numune için 1000-20000 kat büyütülmüş olan görüntüler ve 1000 kat büyütülmüş görüntü spektrumları aşağıdaki şekillerde verilmiştir.



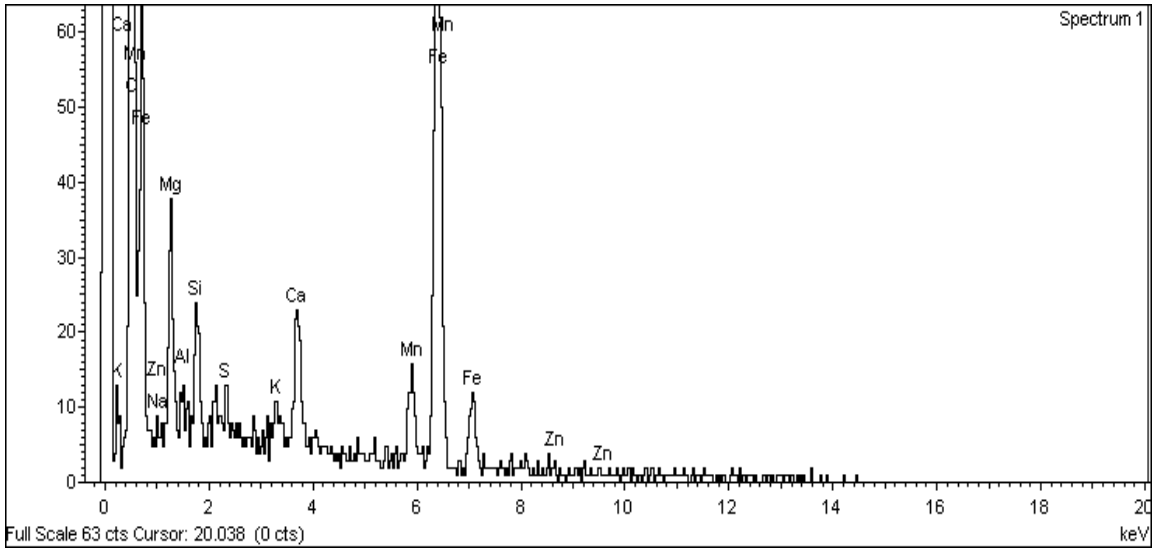
Şekil 3.1. 600 °C de 1 saat bekletilen siderit numunesinin SEM görüntüleri



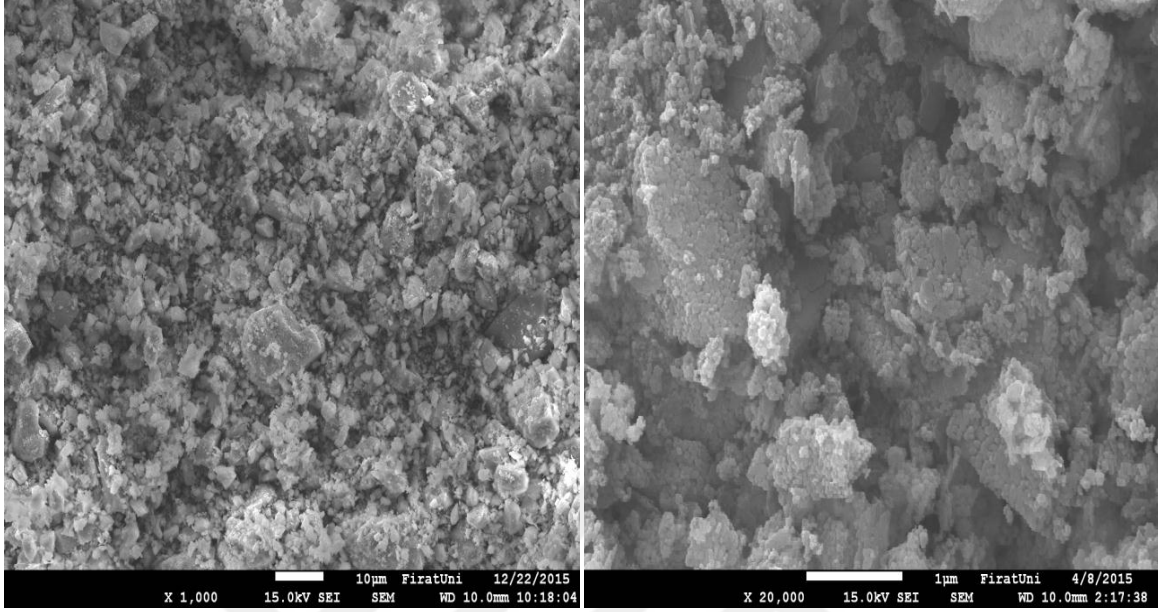
Şekil 3.2. 600 °C de 1 saat bekletilen siderit numunesinin spektrumu (1000x)



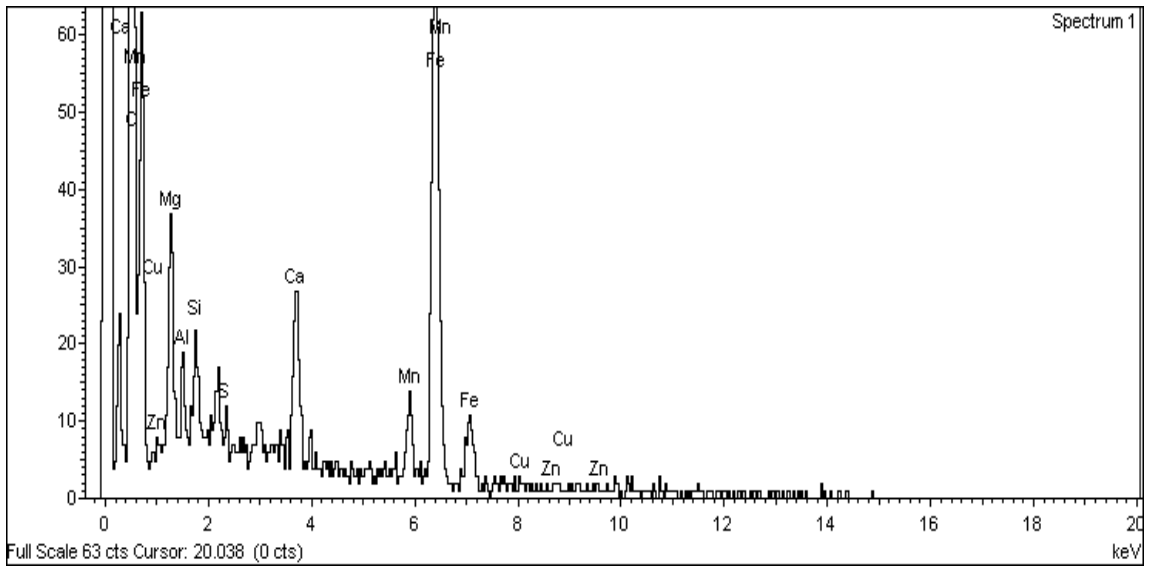
Şekil 3.3. 600 °C de 2 saat bekletilen siderit numunesinin SEM görüntüleri



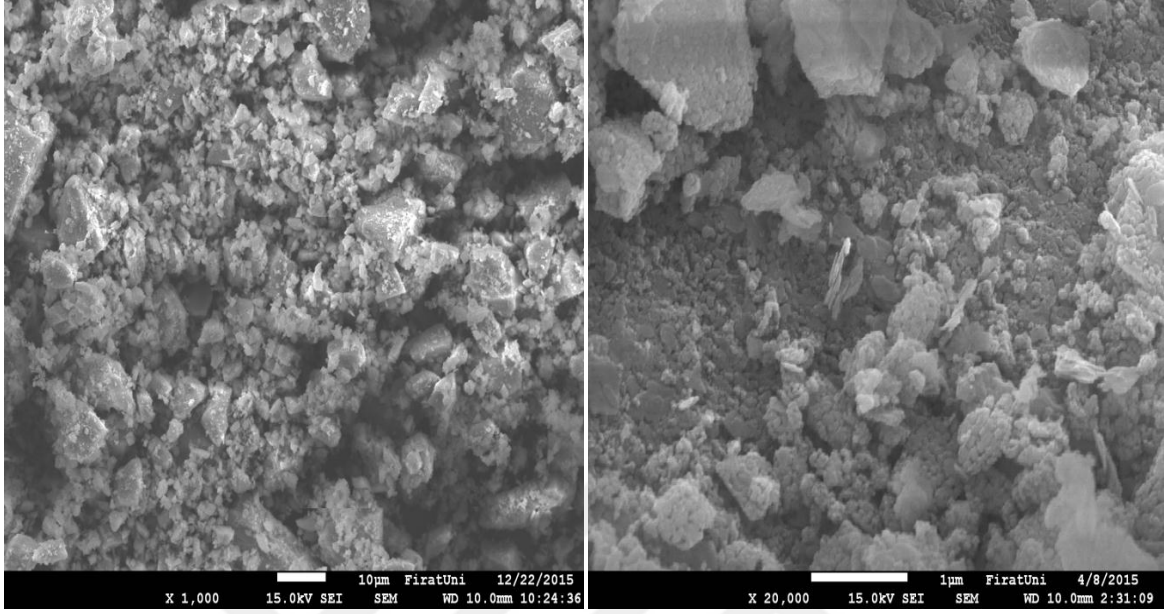
Şekil 3.4. 600 °C de 2 saat bekletilen siderit numunesinin spektrumu (1000x)



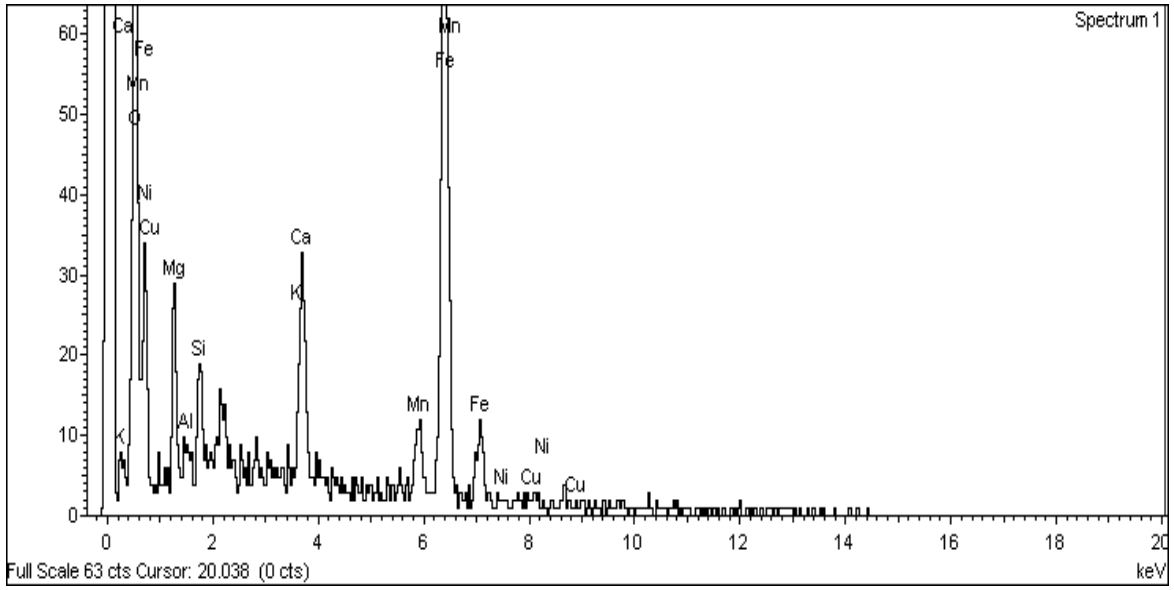
Şekil 3.5. 600 °C de 3 saat bekletilen siderit numunesinin SEM görüntüleri



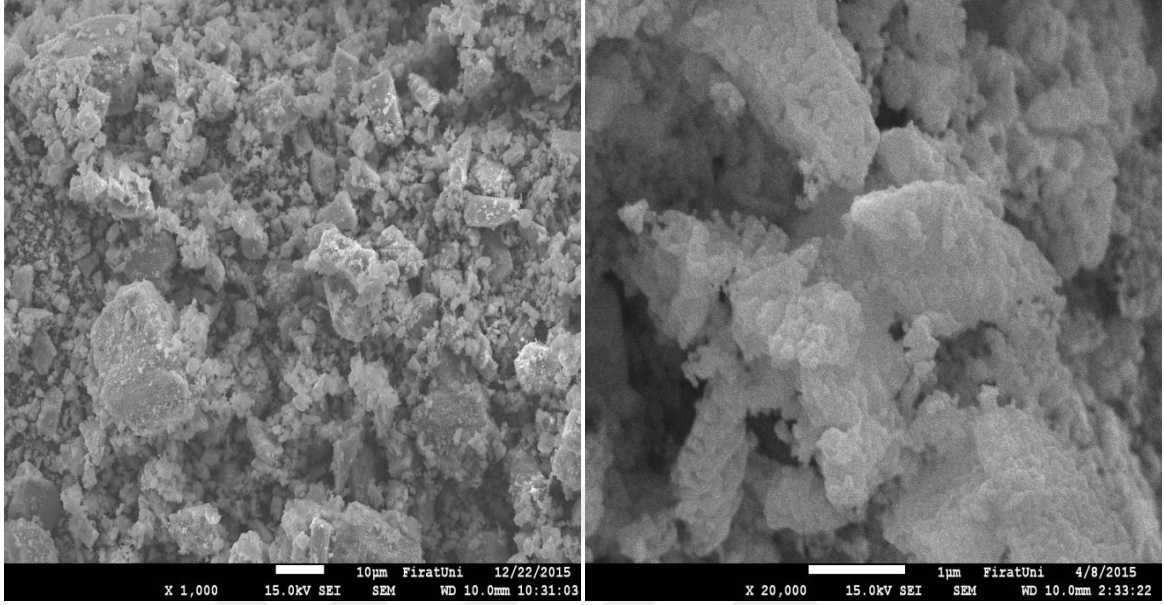
Şekil 3.6. 600 °C de 3 saat bekletilen siderit numunesinin spektrumu (1000x)



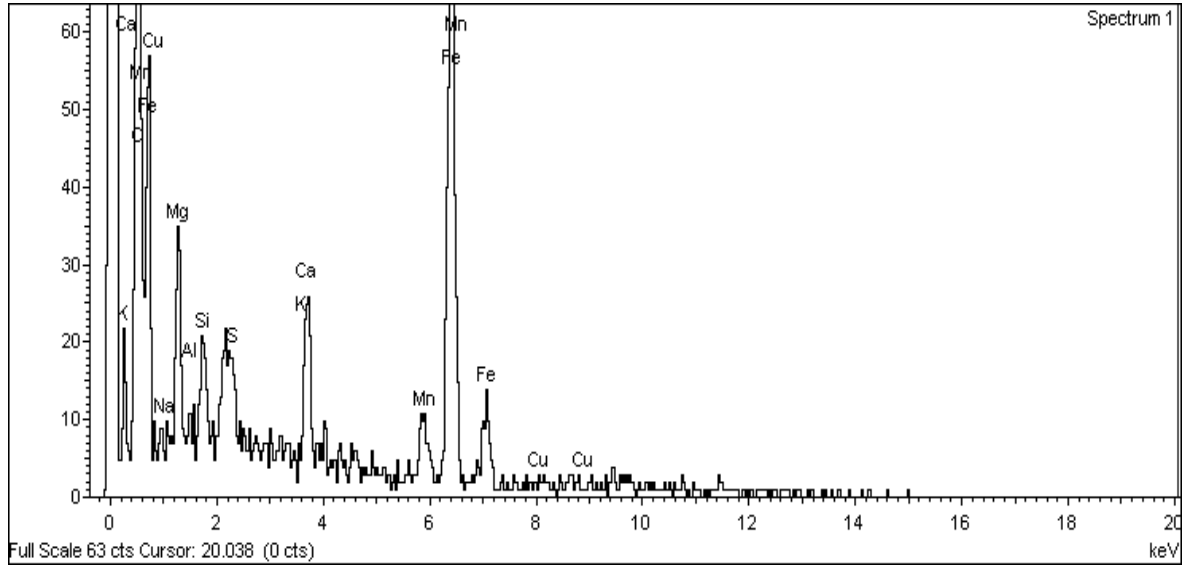
Şekil 3.7. 600 °C de 4 saat bekletilen siderit numunesinin SEM görüntüleri



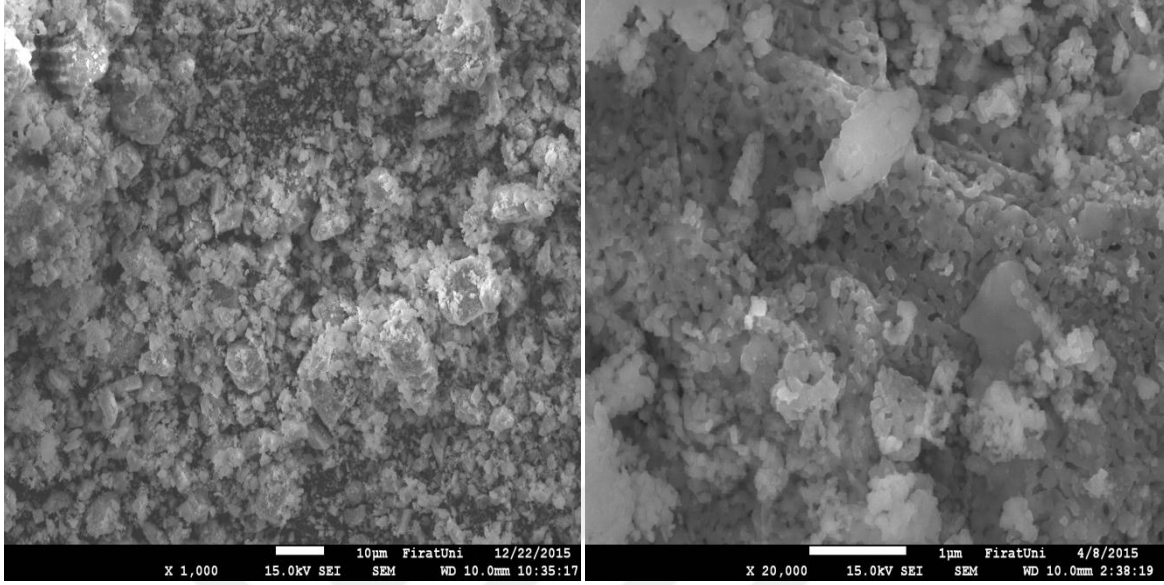
Şekil 3.8. 600 °C de 4 saat bekletilen siderit numunesinin spektrumu (1000x)



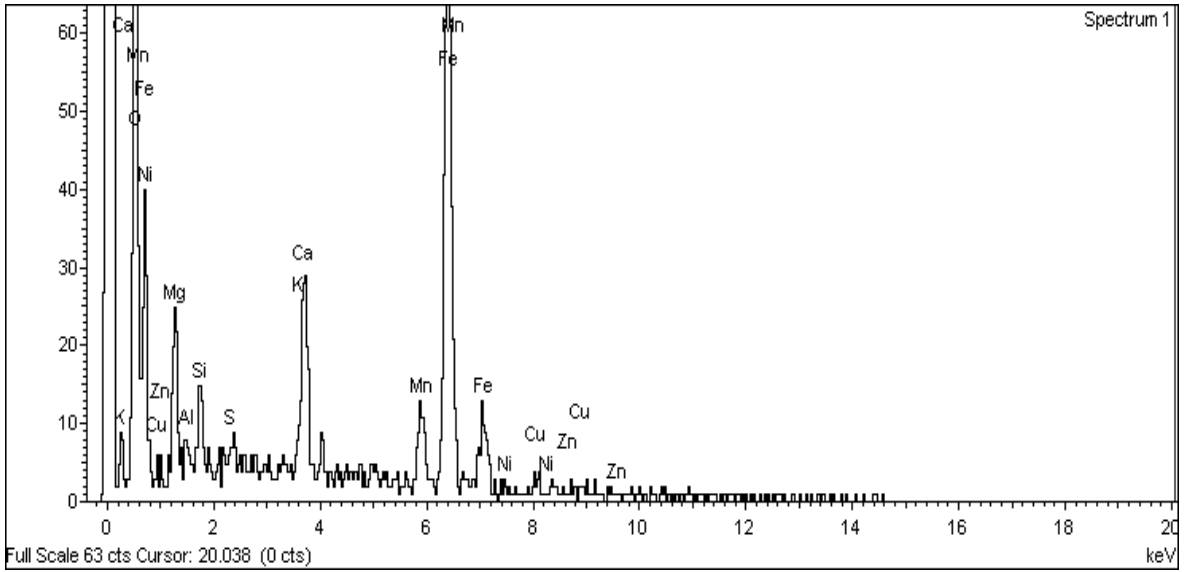
Şekil 3.9. 800 °C de 1 saat bekletilen siderit numunesinin SEM görüntüleri



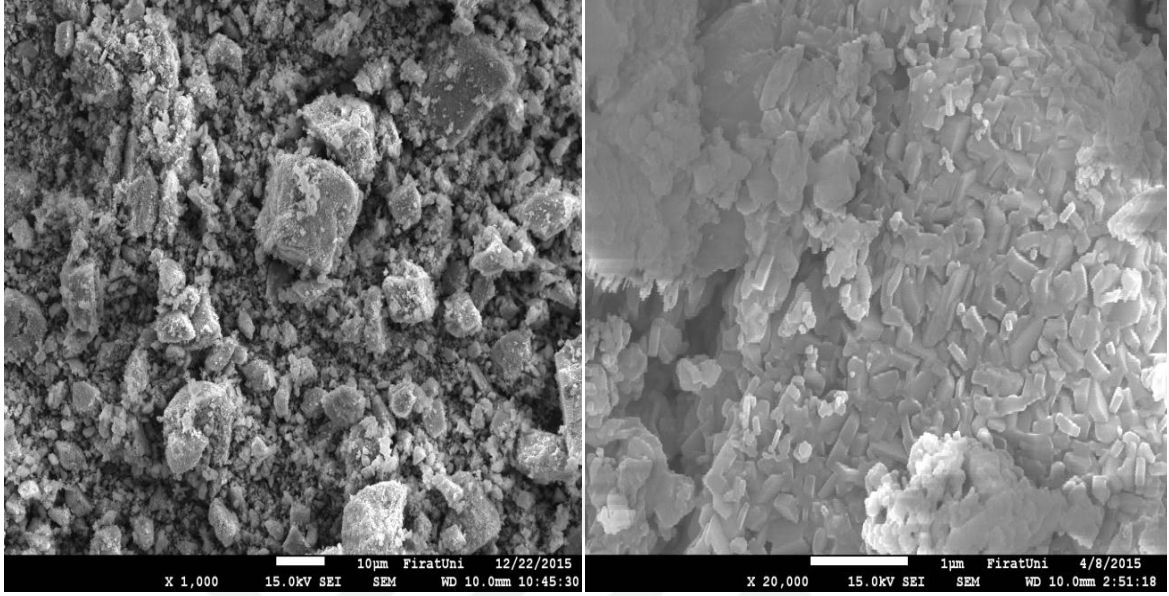
Şekil 3.10. 800 °C de 1 saat bekletilen siderit numunesinin spektrumu (1000x)



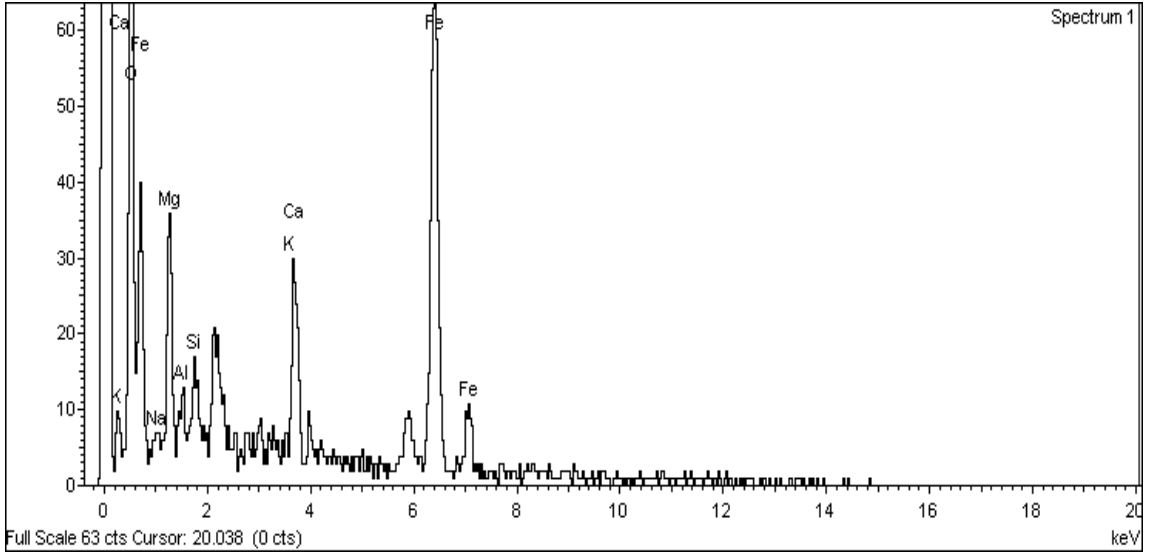
Şekil 3.11. 800 °C de 2 saat bekletilen siderit numunesinin SEM görüntüleri



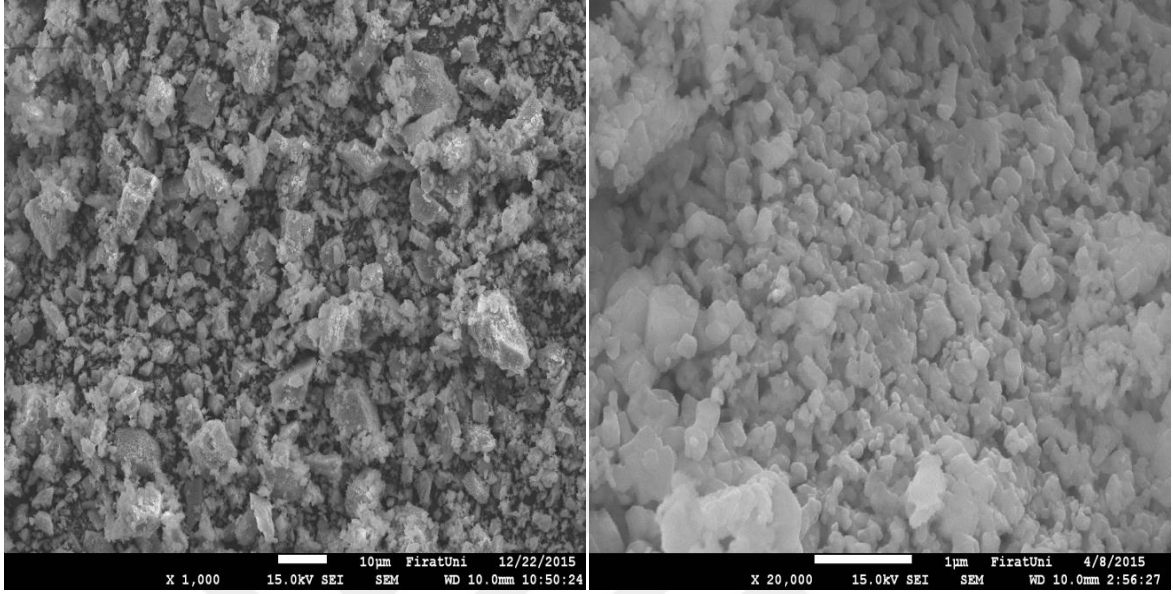
Şekil 3.12. 800 °C de 2 saat bekletilen siderit numunesinin spektrumu (1000x)



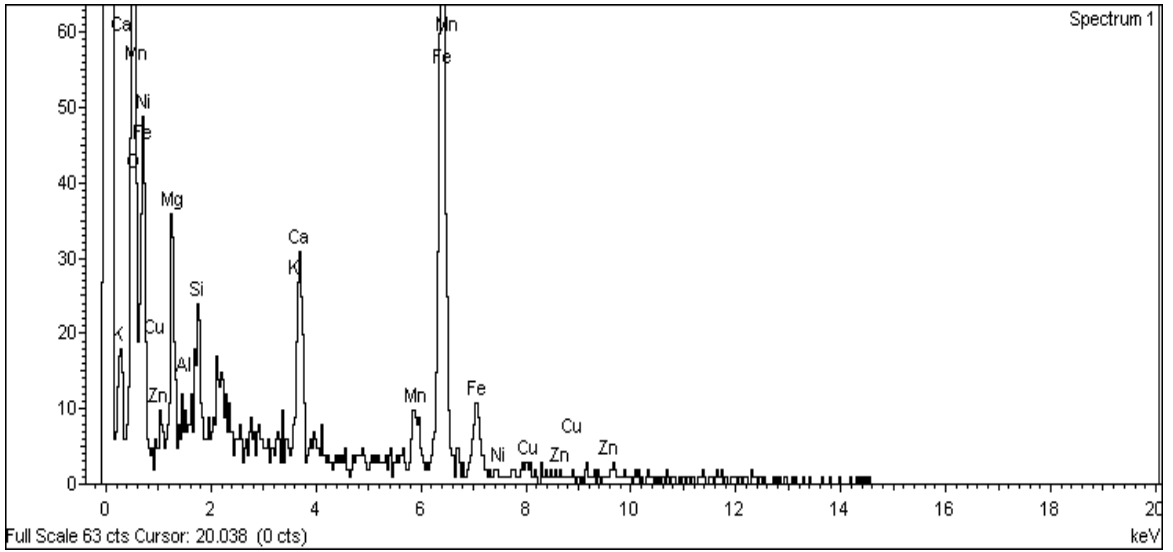
Şekil 3.13. 800 °C de 3 saat bekletilen siderit numunesinin SEM görüntüleri



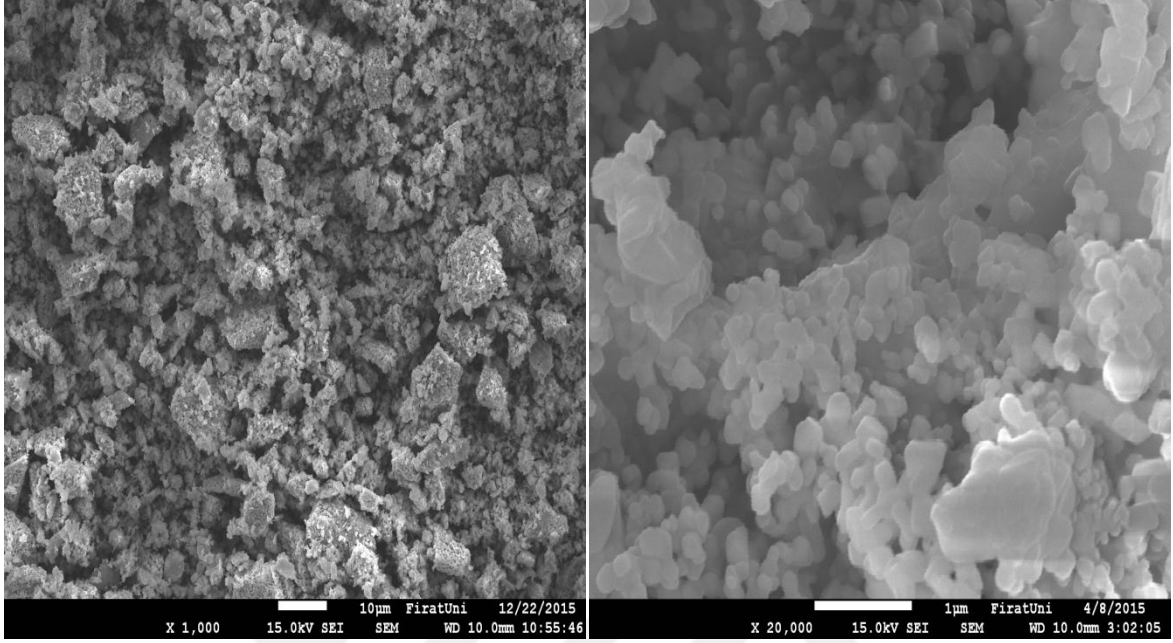
Şekil 3.14. 800 °C de 3 saat bekletilen siderit numunesinin spektrumu (1000x)



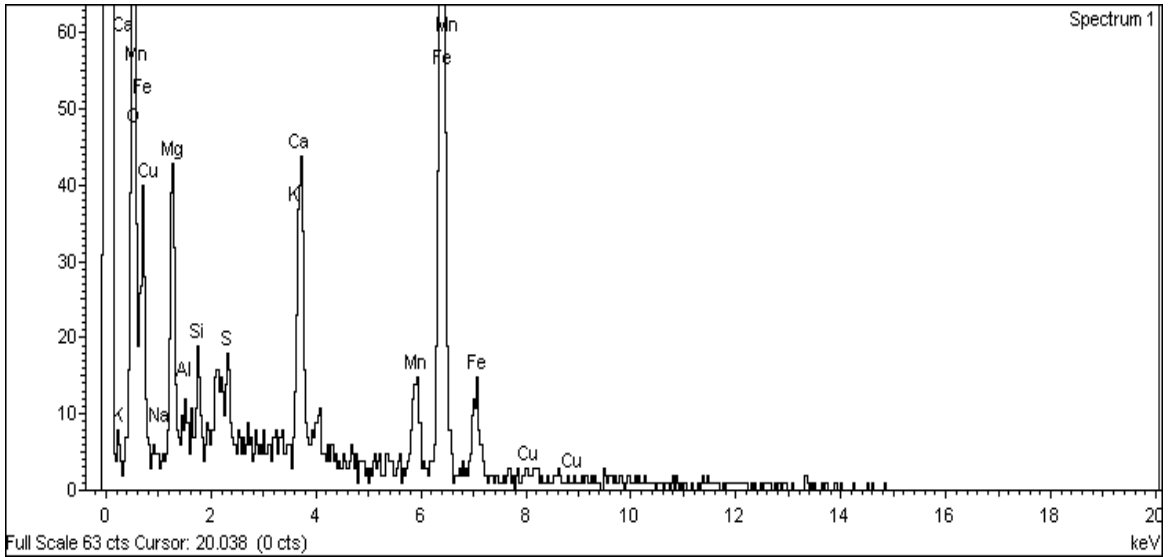
Şekil 3.15. 800 °C de 4 saat bekletilen siderit numunesinin SEM görüntüleri



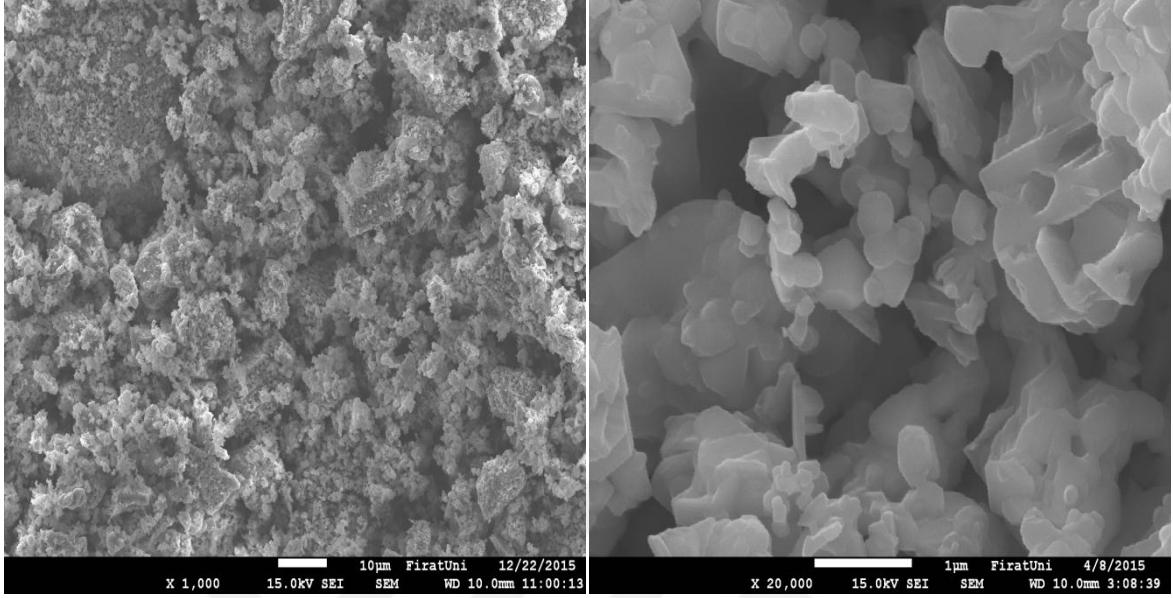
Şekil 3.16. 800 °C de 4 saat bekletilen siderit numunesinin spektrumu (1000x)



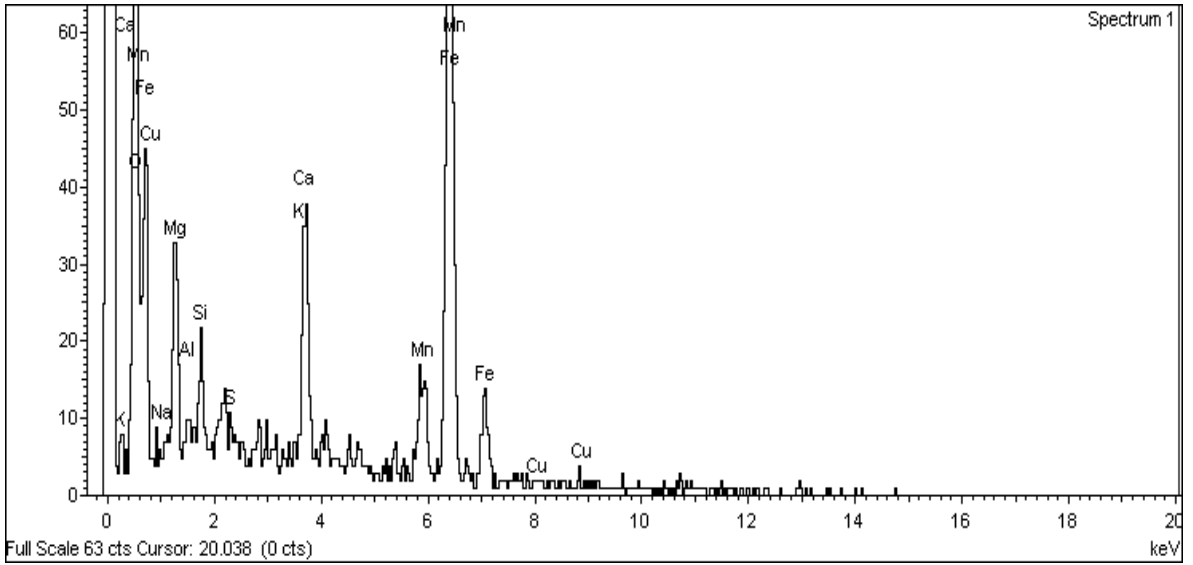
Şekil 3.17. 1000 °C de 1 saat bekletilen siderit numunesinin SEM görüntüleri



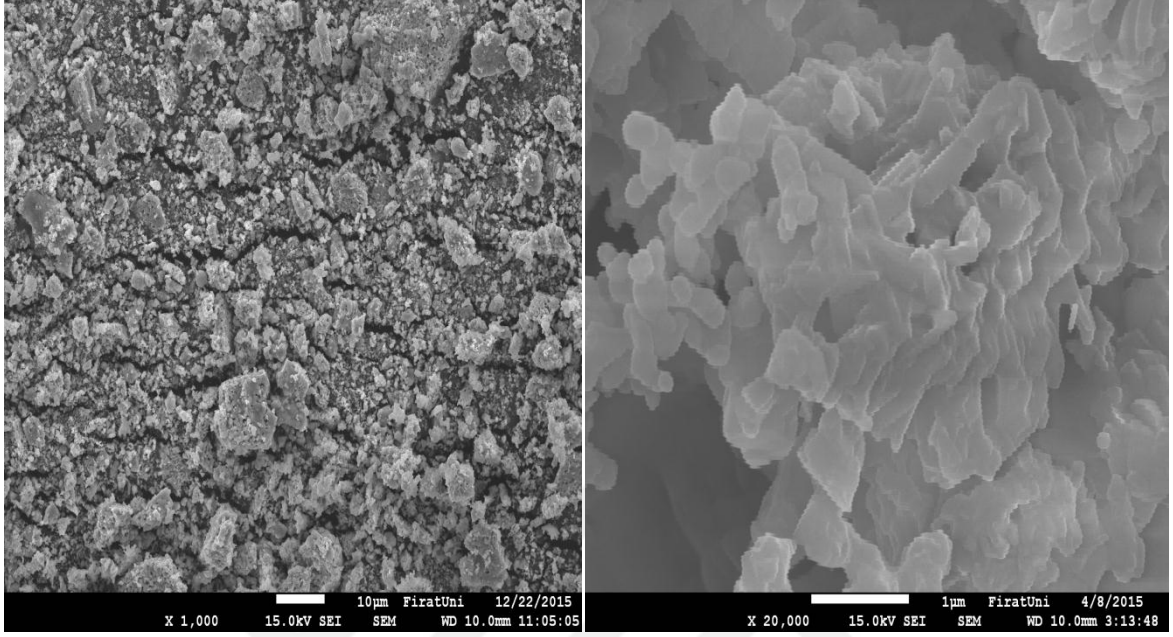
Şekil 3.18. 1000 °C de 1 saat bekletilen siderit numunesinin spektrumu (1000x)



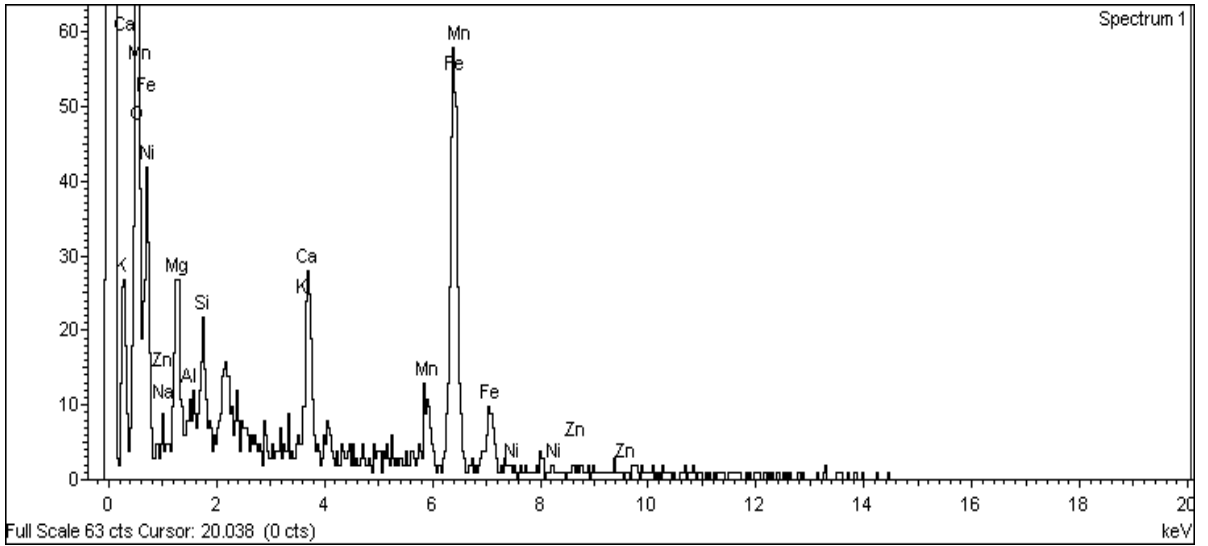
Şekil 3.19. 1000 °C de 2 saat bekletilen siderit numunesinin SEM görüntüleri



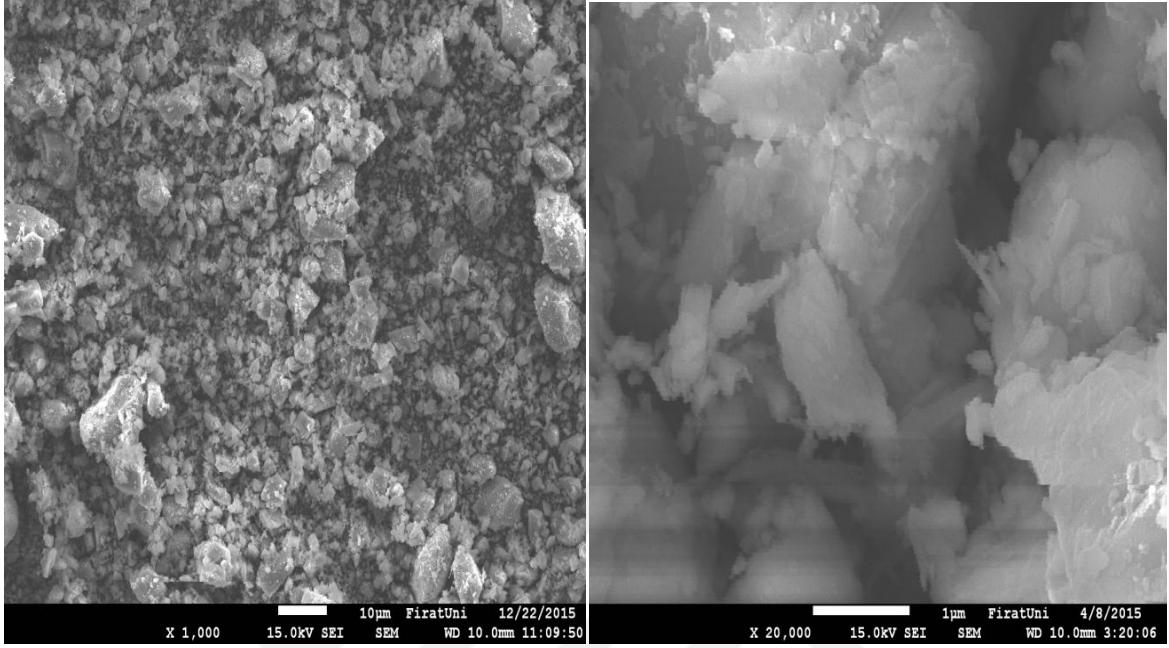
Şekil 3.20. 1000 °C de 2 saat bekletilen siderit numunesinin spektrumu (1000x)



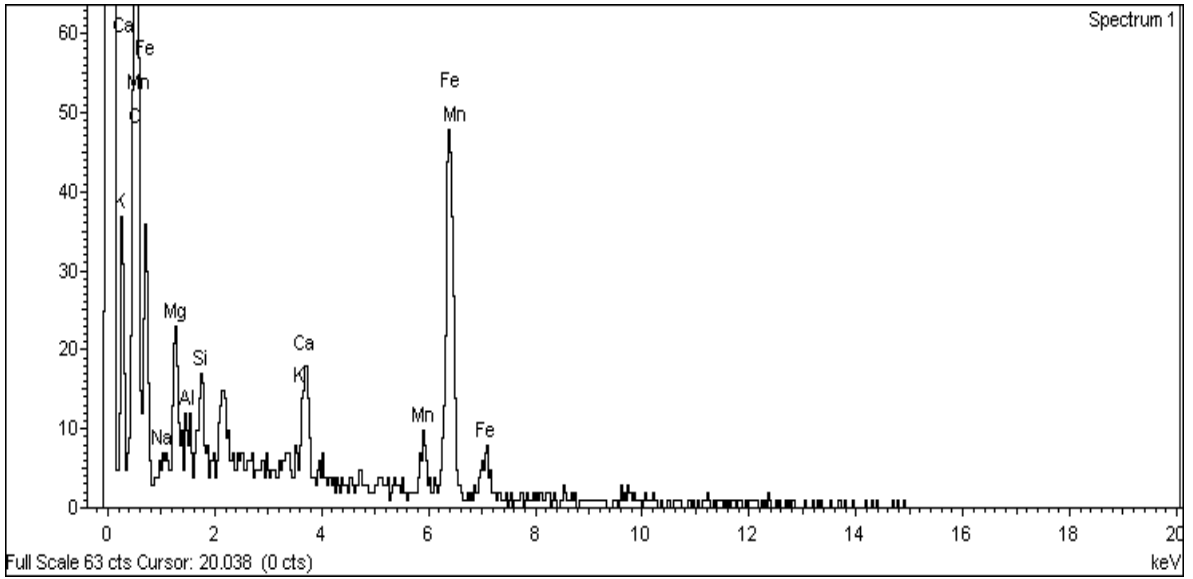
Şekil 3.21. 1000 °C de 3 saat bekletilen siderit numunesinin SEM görüntüleri



Şekil 3.22. 1000 °C de 3 saat bekletilen siderit numunesinin spektrumu (1000x)



Şekil 3.23. Sıcaklık uygulanmamış siderit numunesinin SEM görüntüleri



Şekil 3.24. Sıcaklık uygulanmamış siderit numunesinin spektrumu (1000x)

3.2. SEM/EDS Metodu ile Analiz Sonucu Elde Edilen Bulgular

Taramalı elektron mikroskopi cihazı, görüntü alabilme özelliğinin yanında sahip olduğu Enerji Dağılımlı X- Işını Analizörü sayesinde numunelerin içeriğini ve bileşimini de tespit etmektedir. Örneklerin tekrar analizleri yapılmış, elde edilen sonuçlara göre farklı sıcaklıklar uygulanan numunelerin demir oranları ve buna bağlı olarak diğer elementlerin değişimleri Tablo 3.1.'de verilmiştir.



Tablo 3.1. Örneklerin SEM/EDS ile analizi sonucu elde edilen ortalama değerler(%) ve standart sapma oranları

Element °C /saat	Fe	Mn	Al	Mg	Ca	S	Si	K	Na	Zn	Cu	O
600 / 1	46,31 ±3,10	5,31 ±0,25	0,59 ±0,03	4,02 ±0,43	2,99 ±0,38	0,60 ±0,04	2,46 ±0,13	0,12 ±0,01	0,51 ±0,03	ND	1,39 ±0,20	35,71 ±3,32
600 / 2	53,71 ±2,60	4,38 ±0,28	0,20 ±0,01	3,37 ±0,32	3,00 ±0,19	0,54 ±0,03	1,53 ±0,05	0,36 ±0,05	0,29 ±0,02	0,44 ±0,04	ND	32,20 ±3,11
600 / 3	49,86 ±3,70	4,89 ±0,35	1,02 ±0,12	3,52 ±0,24	3,81 ±0,25	0,01 ±0,02	1,13 ±0,08	ND	ND	0,19 ±0,02	0,47 ±0,07	35,11 ±4,12
600 / 4	54,13 ±2,14	5,18 ±0,22	0,31 ±0,03	3,77 ±0,31	5,18 ±0,26	ND	1,83 ±0,05	0,040± 0,003	ND	ND	1,02 ±0,11	27,70 ±2,86
800 / 1	51,00 ±3,36	4,35 ±0,24	0,54 ±0,08	3,69 ±0,26	4,32 ±0,31	0,36 ±0,05	1,63 ±0,09	0,24 ±0,01	0,22 ±0,05	ND	1,90 ±0,14	31,76 ±2,34
800 / 2	54,40 ±2,42	6,57 ±0,31	0,49 ±0,06	3,03 ±0,41	5,14 ±0,34	0,33 ±0,09	1,30 ±0,04	0,20 ±0,01	ND	0,76 ±0,08	1,13 ±0,09	25,39 ±2,17
800 / 3	53,95 ±2,12	5,51 ±0,30	0,61 ±0,04	3,19 ±0,40	4,97 ±0,19	ND	1,13 ±0,11	0,40 ±0,02	0,52 ±0,07	ND	ND	30,22 ±2,39
800 / 4	49,52 ±3,11	4,55 ±0,40	0,20 ±0,01	3,97 ±0,36	4,60 ±0,31	ND	1,69 ±0,16	0,08 ±0,01	ND	1,54 ±0,14	0,66 ±0,03	33,01 ±3,01
1000 / 1	52,14 ±2,91	5,66 ±0,31	0,36 ±0,03	5,02 ±0,45	7,04 ±0,25	0,94 ±0,12	1,35 ±0,09	0,023 ±0,004	0,07 ±0,01	ND	0,98 ±0,21	26,40 ±2,20
1000 / 2	53,73 ±1,98	6,04 ±0,29	0,52 ±0,04	3,58 ±0,21	5,65 ±0,32	0,18 ±0,02	1,39 ±0,21	0,20 ±0,01	0,50 ±0,08	ND	1,46 ±0,19	26,76 ±2,09
1000 / 3	46,65 ±3,12	5,63 ±0,19	0,40 ±0,02	3,86 ±0,33	5,84 ±0,08	ND	1,67 ±0,06	0,36 ±0,07	0,08 ±0,01	1,04 ±0,23	ND	33,81 ±3,15
Siderit	41,34 ±2,40	4,32 ±0,41	0,85 ±0,04	2,99 ±0,23	3,71 ±0,26	ND	1,17 ±0,02	0,58 ±0,05	0,24 ±0,04	ND	ND	44,80 ±3,32

ND: Non Dedection

3.3. ICP-MS Yöntemi ile Analiz Sonucu Elde Edilen Bulgular

ICP-MS Yönteminde örnekler 100 kat seyreltilerek analiz gerçekleştirilmiştir. Siderit cevherine farklı sıcaklıklar farklı sürelerde uygulandığında başta demir ve mangan olmak üzere içerdiği eser elementlerin miktarları mg/kg ve yüzde olarak Tablo 3.2. ve 3.3'te verilmiştir.



Tablo 3.2. ICP-MS ile analiz sonucu numunelerin içerdiği elementlerin miktarları (%)

Element \ °C / saat	°C / saat											
	600 / 1	600 / 2	600 / 3	600 / 4	800 / 1	800 / 2	800 / 3	800 / 4	1000 / 1	1000 / 2	1000 / 3	Siderit
Fe	50,56	57,22	56,66	46,2	46,68	55,86	54,88	56,16	56,42	50,42	55,78	39
Mn	5,88	6,04	6,14	5,84	5,88	6,06	6,14	6,48	6,08	6,12	6,38	4,32
Zn	0,94	0,82	0,66	0,96	1,08	0,7	0,62	0,58	0,62	0,76	0,78	0,64
Cr	0,008	0,076	0,008	0,006	0,006	0,01	0,005	0,008	0,006	0,004	0,008	0,002
Li	0,021	0,021	0,020	0,020	0,022	0,021	0,020	0,022	0,021	0,021	0,021	0,016
Cu	0,04	0,016	0,03	0,018	0,04	0,03	0,018	0,028	0,02	0,016	0,02	0,02
Ba	0,06	0,06	0,04	0,06	0,08	0,08	0,028	0,02	0,02	0,026	0,03	0,03
Co	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,009	0,01	0,008	0,008	0,01	0,006
Ni	0,032	0,032	0,026	0,026	0,028	0,028	0,03	0,03	0,026	0,024	0,028	0,016
V	0,006	0,008	0,004	0,004	0,006	0,006	0,004	0,006	0,006	0,006	0,008	0,004
Sr	0,56	0,56	0,52	0,56	0,58	0,56	0,56	0,54	0,52	0,56	0,52	0,44
Pb	0,014	0,018	0,018	0,044	0,018	0,014	0,014	0,13	0,01	0,01	0,012	0,014
Ru	0,004	0,006	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004

Tablo 3.3. ICP-MS ile analiz sonucu numunelerin içerdği elementlerin ortalama derişimleri (mg/kg) ve standart sapma (st.) değerleri

		600 / 1	600 / 2	600 / 3	600 / 4	800 / 1	800 / 2	800 / 3	800 / 4	1000 / 1	1000 / 2	1000 / 3	Siderit
Fe	mg/kg	505669	572217	566522	461924	466701	558488	548744	561697	564269	504217	557797	390013
	st.	±22325	±24998	±21667	±35587	±29125	±25478	±28132	±30151	±28125	±26953	±22214	±11021
Mn	mg/kg	58895	60445	61470	58405	58759	60567	61327	64803	60744	61249	63710	43284
	st.	±3128	±2987	±2865	±3112	±3021	±3325	±2549	±2651	±2782	±2912	±3065	±3146
Zn	mg/kg	9418	8240	6600	9680	10810	7020	6295	5751	6120	7555	7805	6422
	st.	±502	±441	±489	±311	±259	±417	±529	±487	±369	±511	±368	±224
Cr	mg/kg	73,21	764	72,78	58,89	63,26	96,61	50,36	79,7	58,4	44,65	80,38	19,6
	st.	±3,5	±25	±2,6	±1,9	±2,6	±3,9	±4,5	±4,6	±2,7	±3,5	±4,2	±1,9
Li	mg/kg	218,2	242,6	213,9	225,7	252,5	246,1	238,8	220,7	231,5	251,5	229,1	170,2
	st.	±10,2	±9,5	±13,4	±8,7	±9,3	±11,4	±15,6	±11,9	±9,8	±12,5	±14,1	±6,9
Cu	mg/kg	372,7	164	309,2	178	395,1	321,1	186,5	275	202,8	165,2	202,7	218,1
	st.	±14,1	±13,2	±11,6	±15,3	±12,9	±11,3	±9,9	±11,4	±10,2	±9,9	±9,5	±7,6
Ba	mg/kg	620,1	587,3	448,3	589,9	778,3	753,8	271,5	222,3	201,7	269,2	299,9	317,6
	st.	±21,6	±28,6	±20,3	±19,2	±23,4	±31,5	±11,9	±14,3	±11,6	±10	±14,3	±9,8
Co	mg/kg	81,5	80,32	86,23	81,46	79,67	86,38	89,64	96,44	85,72	82,07	92,73	62,26
	st.	±3,6	±4,1	±5,7	±5,7	±8,3	±4,6	±3,1	±8,6	±4,8	±5,9	±6,3	±6,5
Ni	mg/kg	322,2	323,9	260,2	258,4	275,9	276,8	287,6	289	250,5	241,8	284,2	161,4
	st.	±21	±19,1	±12,9	±14,8	±6,9	±8,3	±9,4	±10,2	±6,5	±15,3	±12,8	±11,2
V	mg/kg	53,76	72,06	49,49	46,35	55,97	63,23	47,4	60,38	65,38	57,27	73,75	50,8
	st.	±4,3	±5,8	±6,5	±4,3	±3,8	±5,2	±2,9	±3,7	±4,2	±6,2	±6,4	±3,8
Sr	mg/kg	5575	5646	5192	5528	5845	5585	5579	5326	5274	5650	5241	4306
	st.	±382	±261	±311	±282	±236	±158	±319	±331	±118	±449	±240	±415
Pb	mg/kg	139,8	186,4	197,9	433,9	187,1	185,1	147,7	131,3	92,82	91,9	112,3	137,2
	st.	±6,4	±8,3	±7,9	±11,2	±7,3	±8,1	±7,3	±6,9	±5,5	±6,4	±8,4	±12,7
Ru	mg/kg	45,53	63,53	40,56	47,01	45,25	44,63	46,66	41,62	36,3	37,94	35,47	30,56
	st.	±3,21	±4,32	±1,24	±2,15	±2,98	±5,11	±1,76	±3,41	±2,6	±3,17	±2,02	±1,89

3.4. AAS Yöntemi ile Analiz Sonucu Elde Edilen Bulgular

AAS yönteminde siderit cevherinin en yüksek oranlarda içerdiği elementler olan demir ve mangan elementlerinin derişimleri belirlenmiştir. Hazırlanan çözeltiler yüksek demir ve mangan içeriği nedeniyle 500 kat seyreltilerek analiz edilmiştir. AAS yönteminde mg/kg olarak elde edilen veriler ve % oranları Tablo 3.4.' te verilmiştir.

Tablo 3.4. AAS ile analiz sonucu elde edilen ortalama demir-mangan içerikleri (%) ve standart sapma değerleri

	Fe		Mn	
	%	mg/kg	%	mg/kg
600 / 1	37,01	370121±21150	5,43	54251±2200
600 / 2	42,16	421678±19350	5,58	55771±2612
600 / 3	39,11	391096±18185	5,33	53311±2303
600 / 4	44,27	442708±20125	5,4	54048±2448
800 / 1	44,19	441960±19523	5,55	55495±2369
800 / 2	48,08	480859±25556	5,59	55882±2748
800 / 3	50,28	502849±22135	5,71	57075±2196
800 / 4	47,22	472197±27189	5,62	56176±2656
1000 / 1	45,2	451959±25500	5,62	56227±2456
1000 / 2	37,81	378119±19870	5,62	56166±2845
1000 / 3	43,46	434634±21630	5,66	56585±2335
Siderit	31,12	311207±19878	4,03	40310±2018

3.5. XRF Yöntemi ile Siderit Cevherinin Analizi Sonucu Elde Edilen Bulgular

XRF yöntemiyle analiz sonucu elementlerin % bileşimi tablo 3.5.' te verilmiştir.

Tablo 3.5. Siderit cevherinin XRF ile analizi sonucu elde edilen değerler (%) ve standart sapma değerleri

Fe	37,5 ±0,76
Mn	3,81 ±0,31
Mg	2,73 ±0,35
Ca	2,03 ±0,26
Si	1,62 ±0,40
Al	0,58 ±0,20
S	0,11 ±0,05
K	0,05 ±0,02
Na	0,03 ±0,01
Zn	0,02 ±0,01
Cu	0,02 ±0,01

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

SEM/EDS sonuçlarında 12 numaralı numune olan oda sıcaklığında bekletilmiş ve hiçbir şekilde diğer numunelere uygulandığı gibi sıcaklık uygulanmamış siderit örneğinin demir tenörü yaklaşık % 41 olarak ölçülmüştür. 1 numaralı numuneden başlayarak 11. numuneye kadar sıcaklık artışıyla demir tenörünün arttığı görülmüştür. 1 numaralı numune olan 600 °C' de 1 saat kül fırınında bekletilen numunenin demir tenörü yaklaşık 46 olarak ölçülmüştür. En yüksek demir tenörü ise %54,40 ile 800 °C'de 2 saat kül fırınında bekletilen 6. numunedir. Bu numune de demir-çelik sektörü için önemli olan mangan elementinin de en yüksek oranda çıktığı görülmüştür. 1000 °C sıcaklık uygulanan 9, 10 ve 11. numuneler ise demir tenörü bakımından %54'ün üzerine çıkamamıştır. Bu yöntemle SEM görüntüleri de alınarak gerekli incelemeler yapılmıştır.

SEM/EDS yöntemi ile analiz edilen demir cevheri örnekleri, analiz edilecek alanın önce yakınlaştırılıp sonra taranması ile sadece belli bir kesitin incelenmesine olanak sağlamaktadır. Örnek ne kadar homojen olursa olsun yaklaştırma sonucu küçük bir kesitin incelenmesi, nicel olarak spektroskopi yöntemleri kadar hassas ölçüm yapamayacağı gerçeğine bizi ulaştırmaktadır. Bununla beraber madencilik, demir çelik ve çimento sektöründe katı haldeki numunelerin hızlı ve hassas bir şekilde analizine olanak sağlayan; enerji kaynağı olarak X- ışınları kullanılan X-ışını Floresans Yöntemi (XRF), SEM/EDS yöntemine benzemekte ve spektroskopik yöntemlere nazaran daha fazla tercih edilmektedir.

ICP/MS Yöntemi ile analiz sonucu elde edilen sonuçlar incelendiğinde 600 °C de 1 saat bekletilen örneğin demir oranı %50 düzeylerinde çıkmaktadır. Sıcaklık arttıkça demir tenörü %56 düzeylerine çıkmakta iken mangan tenörü de artarak %6 düzeylerine ulaşmaktadır. Bu yöntemde demir ve mangan elementleri dışında diğer eser elementlerin oranları ise %1 oranının altındadır.

Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile yapılan analizlerde ise sadece örneğin içerisinde en yüksek oranda bulunan elementler olan demir ve mangan oranları tespit edilmiştir. En yüksek demir oranları 800 °C de 2 saat ve 3 saat uygulanan 6 ve 7 numaralı örneklerdir. Mangan oranları ise bütün örneklerde ortalama % 5,5 düzeyindedir.

XRF Cihazı ile yapılan siderit analizinde demir tenörü % 37,5 olarak bulunmuştur. Bu sonuçla beraber diğer yöntemlerle yapılan analiz sonuçlarına bakıldığında siderit örneğinin (sıcaklık uygulanmamış) demir tenörünün %38-41 düzeylerinde olduğu tespit edilmiştir.

Analiz sonuçları incelendiğinde 600, 800 ve 1000 °C sıcaklık uygulanan örneklerin içerisinde bulunan karbonatların oksitlere dönüşmesi sonucu demir elementinin oranı artmaktadır. Bununla beraber başta mangan olmak üzere diğer elementlerin oranlarında da artış meydana gelmektedir. Sıcaklık uygulanması sonucu siderit örneklerinde ortalama %30-32 ağırlık kaybı görülmüştür. Sıcaklık 800 °C'nin üzerine çıktığında bu kayıp %33 düzeylerine kadar ulaşmaktadır. Ağırlık azalması, cevherin içerisinde bulunan FeCO₃ ve diğer karbonatların içerdiği karbondioksit bileşiğinin uzaklaşması sonucu meydana gelmektedir. Karbonatlar oksitlere dönüşerek cevher daha değerli hale gelmiştir. Böylece demir karbonat bileşiği olan siderit, artık oksitli yapıda olup hematit' e dönüşmektedir. Cevher içerisindeki demir oranı %38-40 düzeylerinden %54-56 oranlarına ulaşmış ve cevher zenginleştirilmiştir. Ayrıca demir-çelik sektörü için önem arz eden mangan oranı da ortalama %3,5 dan % 6 düzeylerine ulaşmıştır. Bu konu ile ilgili Ateşok ve Emrulloğlu'nun yapmış olduğu çalışmada, hekimhan deveci siderit cevherinin farklı sıcaklık, zaman ve boyut aralığının kalsinasyon üzerine etkisini incelemiş ve elde ettiği değerler de 25 mm boyutunda, 800 °C' de ve 15 dk kalsinasyon işleminde üretilen cevherlerin en yüksek demir oranına ulaştığı ve bu optimal şartlarda üretilen cevherde % 56.10 Fe, % 6.00 Mn, % 6.10 SiO₂ ve % 4.85 CO₂ içerdiğini belirlemiştir [26].

Örneklerin sıcaklığa maruz kalınma süreleri incelendiğinde örnekler her üç sıcaklık derecesinde 1-4 saat arası bekletilmiş ve ağırlık kaybı bakımından %28 ile %33 arası değerler elde edilmiştir. 600 °C sıcaklık uygulandığında cevherin yapısındaki karbondioksitin büyük bir kısmı uzaklaşmıştır. 600 °C 'de 1 saat bekletilen numunenin ağırlık kaybı % 29 düzeyindedir. Aynı numune 2 saat bekletilince ağırlık kaybı % 30,5 düzeylerine ulaşmıştır. Bu numune 3 ve 4 saat bekletilince ağırlık kaybında fazla bir değişiklik meydana gelmemiştir. Ancak demir tenörleri incelendiğinde analiz yöntemine göre farklı demir oranları çıktığı gözlenmektedir. Diğer sıcaklık değeri olan 800 °C de ise ağırlık kaybı ortalama %32 civarındadır. Bu sıcaklıkta örneğin 3 ve 4 saat bekletilmesi sonucu ağırlık kaybı değerlerinde çok farklı değerler elde edilmemiştir. Sıcaklık 1000 °C olduğu zaman ise ağırlık kaybı en fazla %33 değerine kadar ulaşmış aynı sıcaklıkta uzun süre bekletilmesi, ağırlık kaybı değerlerini ve demir tenörlerini çok fazla değiştirmemiştir. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde demir cevherinin aynı sıcaklıkta 3-4 saat gibi uzun

süreler bekletilmesi sonucu demir tenörü ve ağırlık kaybı değerlerinde fazla bir değişiklik gözlenmemiştir. Sıcaklık bakımından 600 °C sıcaklık, karbondioksitin yaklaşık %80 inin uzaklaşması bakımından önemli bir değerdir. Ancak cevherin yapısındaki karbonatların bünyesindeki karbondioksitlerin tamamen uzaklaşması için 800 °C, gerekli ve yeterli bir sıcaklık değeridir. Bu sıcaklıkta demir tenörü en üst düzeye ulaşmıştır.



5. ÖNERİLER

Demir cevherlerinden biri olan siderit, farklı sıcaklıklarda zenginleşerek demir-çelik sektöründe kullanılabilir. Ülkemizde halen işletilen-işletilebilecek siderit ve diğer demir cevheri yatakları mevcut olup bu kaynakların değerlendirilmesi ve bu konuda gerekli çalışmaların yapılması gerekmektedir.

Siderit cevheri, yüksek sıcaklıklarda içerisindeki karbondioksitin uzaklaşması ile zenginleşmektedir. Zenginleştirme işlemi için ortalama 800 °C sıcaklık, bünyesindeki karbondioksitin uzaklaşması için yeterli olmaktadır. Cevheri aynı sıcaklıkta uzun süre bekletmenin demir yüzdesini arttırmadığı bilinmektedir.

Analiz metodu olarak spektroskopik yöntemler ve X-ışınları ile analiz metotları kullanılabilir. Madencilik sektöründe olduğu gibi X-ışınları ile analiz yöntemleri daha kısa sürede analiz imkanı verdiği için tercih edilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Asil, S.**, 2007. Demir cevheri numunelerinde x-ışını floresans yöntemiyle molibden ve kalay tayini ,Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,İstanbul.
- [2] D.P.T., Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Demir Çalışma Grubu Raporu, Ankara, 2001.
- [3] <https://tr.wikipedia.org/wiki/Demir> 24 Ocak 2016
- [4] **Boyrazlı, M.**, 2008. “Demir cevheri içerisindeki safsızlıkların olumsuz etkilerinin giderilme yollarının araştırılması”, *Doktora Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [5] T.C.ekonomi Bakanlığı İhracat Genel Müdürlüğü Maden, Metal ve Orman Ürünleri Daire Başkanlığı, Demir-Çelik Sektör Raporları, Ankara, 2012
- [6] **Tezcan, M.**, 2007. Türkiye demir madenciliği ve gelecekteki durumun değerlendirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [7] **Kayadelen, M.**, Demir cevherinin işlenmesi ve sünger demir üretiminde son gelişmeler.
http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/d779cae2d46cf6a_ek.pdf
3 Nisan 2014
- [8] **Yalçın T., Ateşok, G.**, Demir cevherlerinin zenginleştirilmesi.
http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/5a4d6bf330f23a8_ek.pdf
24 Ocak 2016
- [9] **Doğantepe, G.**, 2013. Hematit karakterli demir cevherinden ve yüksek fırın baca tozundan sünger demir üretilebilirliğinin araştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Karabük.
- [10] **Işıkgül, O.**, 2012. Tufalin demir cevheri konsantresi ile karıştırılarak pelet üretiminde kullanılabilirliğinin ve indirgenebilirliğinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [11] **Ersundu, A. E.**, 2007. Yerli demir cevherlerinin sünger demir üretimine uygunluğunun araştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [12] **William F. Smith**, 1981. Structure and Properties of Engineering Alloys, McGraw Hill Publishing.Co
- [13] **Ata, E.**, 2005. Divriği-Pınarözü (Sivas), Hekimhan (Malatya), Attepe (Kayseri) ve Feke (Adana) demir cevherleşmelerindeki hematitlerin karşılaştırmalı jeokimyasal incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [14] **Yıldız, K.**, 2013. Demir Çelik Metalurjisi Bölüm 3 Hammaddeler Ve Ön İşlemler, http://www.cs.sakarya.edu.tr/sites/kenyil/file/demircelik3_hammaddelerveonislemler.pdf 27 Şubat 2014.
- [15] **Çakır, İ.**, 2003. SEM-EDS ile sıkça karşılaşılan katı adli delillerin incelenmesi, *Doktora Tezi*, İstanbul Üniversitesi, Adli Tıp Enstitüsü, İstanbul.
- [16] **Skoog, D.A., Holler, F.J. and Nieman, T.A.**, 1998, Enstrümental Analiz İkeleri, (Çev. E.Kılıç, F.Köseoglu, H.Yılmaz), Bilim Yayıncılık, İstanbul.
- [17] **Çopur, E.**, 2001. Enerji dağılımlı x-ray analizörlü taramalı elektron mikroskop cihazı ile haşhaş kapsüllerindeki inorganik elementlerin tayini, *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi Eczacılık Fakültesi, Ankara.
- [18] **Baba, B.**, 2007. Biga Yarımadası(Çanakkale) sıcak su kaynaklarındaki arsenik'in voltametri ve ICP-MS teknikleri ile kantitatif tayini, *Yüksek Lisans Tezi*, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale.
- [19] **Dağ, B.**, 2010. Van yöresindeki bazı kaynak ve maden sularındaki ağır metal düzeylerinde aktif karbonun zenginleştirme yöntemi kullanılarak AAS ve ICP-MS ile tayini ve florür seviyesinin araştırılması, *Doktora tezi*,Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- [20] **Deveci, T.**,2012. Gaziantep'te atık sulardan etkilenen toprak ve bitkilerde eser element ve Fe konsantrasyonlarının ICP-MS ile tayini, *Yüksek Lisans Tezi*, Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis.
- [21] **Yıldız, A. ve Genç, Ö.**, 1993. Enstrümental Analiz, Hacettepe Üniversitesi Yayınları Ankara.
- [22] **Aksel, Y.**, 2014. Kars Kağızman bölgesinde çıkarılan kaya tuzu örneklerindeki bazı eser metallerin ICP-MS ile analizi, *Yüksek Lisans Tezi*, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kars.
- [23] **Kan, F.**, 2015. Afyon manda kaymağı ve kaymakaltı sütlerinde bazı ağır metallerin ICP-MS ile araştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, Afyon Kocatepe Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Afyon

- [24] **R. Sitko and B. Zawisza**, 2004. Determination of High Zn and Pb Concentrations in Polluted Soils Using Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry. Polish Journal of Environmental Studies 13, 91-96.
- [25] **Akdağ, M., Yersel, E. and Erdoğan, N.**, 2012. "Beneficiation of Deveci Siderite Ores by Calcination and Reduction Processes", *xiii. International Mineral Processing Symposium*, IMPS 2012 E-Book of Abstracts, xxx, 274, Bodrum/Türkiye
- [26] **Ateşok, G., Emrullahoğlu, F., Dinçer, H., Gül, A. ve Perek, T.**, 1999. "Deveci siderit cevherlerinin değerlendirilmesinde farklı bir yaklaşım", Türkiye 16. Madencilik kongresi, Ankara, 15-18 Haziran, s. 395-403.
- [27] **Dayan, S.**, 2007. Adana-Mansurlu Attepe civarındaki demir yataklarının jeolojik, petrografik ve yapısal özelliklerinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- [28] **Tiringa, D.**, 2009. Kayseri-Yahyalı-Karaköy, Karaçat demir yatağının maden jeolojisi, *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- [29] **Aytemiz, O.**, 1996. Sivas-Divriği demir cevherlerinin zenginleştirme basamaklarının kalite kontrolünün XRF tekniği ile incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [30] **Erol, M.**, 2003. Hekimhan-Deveci demir madeninin istatistiksel analizi, *Yüksek Lisans Tezi*, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [31] **Alkaç, D.**, 2007. Modification of magnetic properties of siderite by thermal treatment Middle East Technical University M. Sc, Department of Mining Engineering, Ankara
- [32] **Alkaç, D. and Atalay, Ü.**, 2008. Kinetics of thermal decomposition of Hekimhan-Deveci siderite ore samples, *International Journal of Mineral Processing*, 87,120-128
- [33] **Mozley, PS. and Carothers, WW.**, 1992. Elemental and isotopic composition of siderite in the kuparuk formation, Alaska-effect of microbial activity and water sediment interaction on early pore-water chemistry, *Journal Of Sedimentary Petrology*, 681-692
- [34] **Bailey, C.W., Bryant, G.W., Matthews, E. M. and Wall, T. F.**, 1998. Investigation of the high-temperature behavior of excluded siderite grains during pulverized fuel combustion *Energy&Fuels*, 12, 464-469

- [35] **Jurkovic, IB. and Garasic, V.**, 2011. Cobalt, nickel, tungsten, cadmium, selenium, silver and gold-bearing mercurian tetrahedrite from the Saski rad barite-siderite deposit in the Mid-Bosnian Schist Mts., *Geologia Croatica*, 224-238
- [36] **Testemale, D., Dufaud, F., Martinez, I., Benezeth, P., Hazemann, J., Schott, J. and Guyot, F.**, 2009. An X-ray absorption study of the dissolution of siderite at 300 bar between 50 °C and 100 °C, *Chemical geology*, 259, 8-16
- [37] **Sitko, R., Zawisza, B., Krzykawski, T. and Malicka, E.**, 2009. Determination of chemical composition of siderite in concretions by wavelength-dispersive X-ray spektrometry following selective dissolution, *Talanta*, 77, 1105-1110
- [38] **Tang, Y. and Martin, S.T.**, 2011. Siderite dissolution in the presence of chromate, *geochimica et cosmochimica*, 75, 4951-4962
- [39] **Golubev, S.V., Benezeth, P., Schott, J., Dandurand, J.L. and Castillo A.**, 2009. Siderite dissolution kinetics in acidic aqueous solutions from 25 to 100 °C and 0 to 50 atm pCO₂, *Chemical geology*, 265, 13-19
- [40] **Benezeth, P., Dandurand, J.L. and Harrichoury, J.C.**, 2009. Solubility product of siderite (FeCO₃) as a functions of temperature (25-250 °C), *Chemical Geology*, 265, 3-12
- [41] **Zhu, D., Luo, Y. and Pan, J.**, 2014. A Study of beneficiation of siderite by direct reduction-magnetic separation process, 5th international symposium on high-temperature metallurgical processing, 231-238.
- [42] <http://www.hekimhanmadencilik.com.tr/Maden/3/siderit> 24 Ocak 2016

ÖZGEÇMİŞ

18 Ağustos 1985 tarihinde Elazığ'da doğdum. İlköğretim, ortaöğretim ve lise öğrenimimi Elazığ'da tamamladım. 2004 yılında Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde başladığım Lisans öğreniminden, 2008 yılında mezun oldum. 2010 yılında İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tezsiz Yüksek Lisans eğitimini tamamladım. 2012 yılında Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans programına başladım. Analitik Kimya programında çalışmalarım devam etmektedir. Mezun olduktan sonra ve halen, mesleki hayatıma özel sektörde çalışarak devam etmekteyim.

