



Maden sahası atıklarında bağlayıcı materyal ve *Thiobacillus thiooxidans* varlığının ağır metal mobilizasyonuna etkisinin araştırılması

Investigation of the effect of binding material and *Thiobacillus thiooxidans* on the heavy metals mobilization in the mine tailings

Derya AKTAŞ¹, Görkem AKINCI², Duyuşen GÜVEN^{3*}

^{1,2,3}Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, Türkiye.
derya.aktas@ogr.deu.edu.tr, gorkem.akinci@deu.edu.tr, duyusen.kokulu@gmail.com

Geliş Tarihi/Received: 27.03.2018, Kabul Tarihi/Accepted: 03.07.2018
* Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2018.04496
Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Çalışmada, terk edilmiş bir Pb-Zn madeni ve işletilmekte olan bor madeni atıklarındaki arsenik (As), bor (B), kadmiyum (Cd), bakır (Cu), mangan (Mn), kurşun (Pb), talyum (Tl) ve çinko (Zn) elementlerinin toplam konsantrasyonları, kimyasal bağlanma formlarındaki dağılımları ile bu elementlerin bağlayıcı materyal ve asidik bakteri olan *Thiobacillus thiooxidans* varlığında mobilizasyonları incelenmiştir. Ayrıca atık ve bağlayıcı materyallerdeki sülfür ve karbonat miktarları da belirlenerek, statik testlere göre atıkların asit nötralize etme potansiyeli hesaplanmıştır. Mobilizasyon çalışmaları için iki farklı bölgeden temin edilen atık ile bağlayıcı materyal olarak seçilen leonardit ve evsel katı atık kompostu farklı oranlarda karıştırılmak suretiyle (10/0, 9.5/0.5, 9/1, 8/2) deneyler yürütülmüştür. Ayrıca, sülfür oksitleyen bir bakteri olan *Thiobacillus thiooxidans*'ın ortama ilave edilmesiyle mobilizasyona olan etkisi çalışılmıştır. Standart bir liç testi olan EPA 1310B Ekstraksiyon Prosedürü kullanılarak mobilize olan ağır metaller tespit edilmiş, bulgular SPSS 24 programı ile istatistiksel olarak değerlendirilerek çalışılan parametreler arasındaki korelasyonlar ortaya çıkarılmıştır. Leonardit ve kompostun maden atıklarına karıştırılmasıyla, ağır metal mobilitesinde istatistiksel olarak anlamlı bir azalma görülmemiştir. Ancak farklı bağlayıcı materyaller, ağır metal türüne göre farklı etkiler göstermiştir. Sonuç olarak, ortamda *Thiobacillus thiooxidans* olması durumunda ağır metal mobilitesinin arttığı ve bunun öncelikli olarak değişken ve asitle çözülebilir fraksiyonda ve sonrasında indirgenbilir fraksiyon ile organik fraksiyonlarına bağlı metal miktarı ile doğru orantılı olduğu anlaşılmıştır.

Anahtar kelimeler: Maden atığı, Ağır metal, Mobilizasyon, *Thiobacillus thiooxidans*

Abstract

The total concentrations of arsenic (As), boron (B), cadmium (Cd), copper (Cu), manganese (Mn), lead (Pb), thallium (Tl) and zinc (Zn) in the mine tailings of an abandoned Pb-Zn mining site and an open boron mining site are investigated in this study. In addition, heavy metals' distributions in chemical binding forms and their mobilities with the presence of binding materials and acidic bacteria are examined. The amounts of sulfur and carbonate in the waste and binding materials are also determined according to the static method, in order to define the acid neutralization potential of the wastes. For mobilization studies, mine tailings are mixed with with leonardite and domestic solid waste compost in different ratios (10/0, 9.5 / 0.5, 9/1; 8/2). Independent from the binding materials, the mobilization effect of sulfur oxidizing *Thiobacillus thiooxidans* bacteria has been tested and evaluated. Experiments are conducted using a standard leach test EPA 1310B Extraction Procedure, and correlations between the parameters studied were statistically evaluated using the findings of SPSS 24. Although there is no statistically significant reduction in metals' mobilization with the use of leonardite and waste compost, it has been concluded that different binding agents may have different impacts due to the metal type. As a result, it is understood that metals mobility increases in the presence of *Thiobacillus thiooxidans* in the environment, and that the heavy metal mobility is directly proportional to the exchangeable and acid soluble fraction, followed by the reducible fraction and the amount of metals bound to the organic fractions.

Keywords: Mining waste, Heavy metal, Mobilization *Thiobacillus thiooxidans*

1 Giriş

Madencilik, bulunduğu bölgede ve çevresinde yüksek miktarlarda atık üreten önemli bir endüstriyel faaliyettir. Başlangıçta cevher, yer kabuğunun derinliklerine inen madenin toplam hacminin yalnızca küçük bir bölümüdür. Ancak, madencilik faaliyetleri sırasında kazılan toprak materyali, fiziksel ve/veya kimyasal işlemlerden geçerek hedef mineral veya element kazanılırken, çeşitli atıklar ve sıyrma malzemeleri de açığa çıkar [1]. Madenler, cevherden elde edilen hedef ürünün yanı sıra, yan ürün olarak ortaya çıkabilecek başka elementlerin de kaynağı olarak, çok bileşenli çevresel kirliliğe sebep olmaktadır [2].

Metal madenciliği esnasında, ağır metaller gerek teknik gerekse ekonomik nedenlerden dolayı tamamen topraktan ayrılamaz. Bu sebeple zenginleştirme işlemi sonrasında hala daha bir miktar ağır metal içeren pasa yığınları geçirimsiz tabakalar

üzerinde birikmektedir. Uygulamada pasa atıkları, olduğu gibi ya da çamurumsu hale getirilerek depolanmaktadır. Bununla birlikte, depolanan pasa atıklarının maden sahalarında geniş yer kaplaması, maliyetli inşaat ve bakım masrafları, çevre ve insan sağlığına olumsuz etkileri nedeniyle potansiyel tehdit oluşturmaktadır [3]. Ağır metaller, pasa yığınları içinde ortamın pH ve redoks potansiyeli ile sülfür içeriği gibi özelliklerine bağlı olarak mobil hale geçebilirler. Aynı zamanda, ağır metalin topraktaki mineral formu, toprağa bağlanış türü gibi faktörlerin de metal mobilizasyonları üzerinde etkisi vardır [4]. Her ne kadar saha yöneticileri tarafından gerekli önlemler alınsa da geçirimsiz tabakada oluşabilecek zararlar, deprem, toprağın kararsız bir yapıya sahip olması, yanlış saha yönetimi gibi sebeplerden dolayı her zaman çevre için bir risk söz konusudur. Bu nedenle pasa yığınları, ortaya çıkabilecek bu potansiyel riskleri azaltmak için mutlaka ileri seviyede kontrol önlemlerine tabi tutulmalıdır.

Metal madencilik sürecindeki en tehlikeli çevresel etki, pirit ve diğer metalik sülfitlerin oksidasyonu ile üretilen asidik maden drenajıdır (AMD)[5]. AMD, yüzeyde ve yeraltında gerçekleştirilen işlemler sonucunda, fiziksel olarak işlenmiş kayalar, atık yığınları ve göletlerden kaynaklanmaktadır [6]. Görüntüsü koyu renkli, kırmızı-kahverengi bir su olup, pH değeri 2.5 değerinde salımlanmaktadır. AMD sıvısı, yüksek elektrik iletkenliğine ve yüksek değerlerde Fe, Al, Mn ve diğer toksik ağır metal konsantrasyonlarına sahiptir [7]. AMD oluşumu esnasında ortam pH değerinin artması, maden çalışmalarından kaynaklanan tuzları eritir ve ağır metalleri mobil hale getirir.

AMD'de ortaya çıkan metal/yarı metal mobilizasyonu, adsorpsiyon, çöktürme veya metal/yarı metallerin çözelti fazından katı faza yeniden dağılımına neden olan kompleksleşme reaksiyonları ile kontrol altında tutulabilir. Böylelikle metal/yarı metallerin çevreye taşınımı ve biyoyararlılığı azaltılmış olur. Burada mobilizasyonu kontrol altında tutmak için fosfat bileşikler, kireç materyalleri, organik bileşikler, metal oksitleri ve biyoçar gibi maddeler kullanılır [8].

Literatürde AMD oluşumundan kaynaklanan ağır metal mobilitesi ve kirliliğini kontrol etmeye yönelik çeşitli çalışmalar mevcuttur. Misra ve diğ. tarafından gerçekleştirilen çalışmada, maden pasa atıklarının bağlayıcı olarak porland çimentosu ve uçucu kül ile aglomerasyonu araştırılmış, yapılan testler sonucunda bu madde ile yürütülen deneylerde, ekstrakte edilebilen iyonların mevzuatta belirtilen sınır değerlerin altında kaldığı kanıtlanmıştır [9].

Bertocchi ve diğ. tarafından yürütülen bir çalışmada, boksit kırmızısı ve çamuru ile elektrik santrali uçucu külü bağlayıcı madde olarak kullanılmış olup, bir madene ait pasa atıklarında As, Cd, Cu, Pb ve Zn metallerinin immobilizasyonu araştırılmıştır. Her iki bağlayıcı madde için de pH değerinin etkin olduğu, kırmızı çamurun düşük pH değerlerinde, uçucu külün ise daha yüksek pH değerlerinde giderme (immobilizasyon) verimini arttırdığı sonucuna varılmıştır [10].

Rios ve diğ., kömür uçucu külü, cüruf ve sentetik zeolit kullanmak suretiyle bakır-demir-çinko içeren asidik maden drenajından ağır metal ve amonyum giderimi üzerine araştırma yapmış olup, yüksek adsorban miktarının (özellikle cüruf içerikli fojasitin), ortam pH'sını artırarak metal giderimini azalttığı sonucuna varmıştır. Çalışma sonucunda ağır metal giderim oranları kıyaslanmış ve sıralama $Fe > As > Pb > Zn > Cu > Ni > Cr$ şeklinde görülmüştür [11].

Costa ve diğ. asidik maden drenajının, sülfat indirgeyen bakteriler için karbon ve enerji kaynağı olması için şarap atıkları ile arıtımını araştırılmışlardır. Çalışmada, aşağı akışlı anaerobik yarı sürekli reaktör sistemleri kullanılmış, deneyler sonucunda %90'dan fazla sülfat giderimi ve nötralizasyon sağlanmıştır. Bu durum, tamponlama kapasitesi yüksek olan kalsit aşası için geçerli olup, %61-91 oranında Fe, %97'den fazla Zn ve Cu giderimi sağlanmıştır [12].

Songa ve diğ. tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, 174 günlük deney periyodu yürütülmüş, dört farklı substrat ilavesi ile asidik maden drenajının arıtımı sağlanmıştır. İnek gübresi kompostu, mantar kompostu, saman tozu ve piriç samanı ile gerçekleştirilen çalışmalarda, mantar kompostu ve karışık substratın sistem nötralizasyonunda diğerlerine oranla daha etkili olduğu görülmüş, 49. günden itibaren sülfat konsantrasyonu azalmaya başlamıştır. Çalışmada, Al %100'e yakın giderilmiş, Fe %68-91 oranında, Mn ise %49-61 oranında giderilmiştir [13].

Tao ve diğ. 2017 senesinde, Çin'deki bir maden sahasında çalışma gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada, iki farklı toprak numunesinde Pb ve Cd immobilizasyonu için düşük maliyetli üç farklı doğal polimer malzeme (lignin (Ln), karboksimetil selüloz ve sodyum aljinat) kullanılmıştır. Gerçekleştirilen ekstraksiyon prosedürleri (TCLP ve Tessier metodları) sonucunda bağlayıcı malzemelerin topraklarda Pb ve Cd'nin sızma konsantrasyonlarını sırasıyla %5.46-71.1 ve %4.25-49.6 oranlarında düşürdüğü gözlenmiştir [14].

Maden sahalarındaki asidik maden drenajı oluşumu statik veya kinetik olarak tespit edilebilmektedir. Statik testler sahadaki AMD oluşum potansiyelini ortaya koyarken kinetik testler sahadaki AMD oluşumunun uzun vadeli sızabilirlik (metal mobilizasyonu) potansiyelini ortaya koyar [15]. AMD oluşum potansiyelini ifade eden Nötralizasyon Potansiyeli Oranı (NPR), ülkemizde yürürlüğe giren Maden Atıkları Yönetmeliği kapsamında da karar verme parametresi olarak kullanılmaktadır [16]. Bunların yanı sıra, maden atığının doğal koşullar altında oluşturacağı sızıntıyı simüle etmek amacıyla maden sahasındaki metal mobilitesini belirleyen EPA 1310B- Ekstraksiyon Prosedürü uygulanmaktadır.

Toprakta metal immobilizasyonu için kullanılan bağlayıcı materyaller arasında kompost, metal/yarı metaller için sıkı bir bağlanma yüzeyi oluşturarak ağır metallerin hareketini kısıtlamaktadır [17]. Leonardit ise içeriğindeki humik asitin karboksil, fenolik ve alkolik hidroksil, metoksil, karbonil ve kuinon grupları aracılığıyla metallere yüksek kapasitede bağlanma yüzeyi oluşturmada olup immobilizasyona destek sağlamaktadır [18].

Thiobacillus thiooxidans, AMD'de yaygın olarak bulunan kemoototrofik bakteri grubuna ait asit seven Acidithiobacillus cinsinden bir mikroorganizma türüdür. Bu gruptaki bakteriler, demir ve kükürtü oksitleyerek yaşamları için gerekli enerjiyi elde ederken, sülfürleri ayrıştırarak asit üretmesine ve metallerin serbest kalmasına neden olurlar [19]. *Thiobacillus thiooxidans*, gram negatif, mezofilik türde bir bakteri olup, özellikle maden sahalarında ağır metallerin liç işleminde kullanılmaktadırlar [20].

Sunulan çalışmanın ilk aşamasında, iki farklı madenden alınan pasa yığını örneklerinin toplam ve bağlanma fraksiyonlarına dağılmış haldeki As, B, Cd, Cu, Mn, Pb, Tl ve Zn konsantrasyonları tespit edilmiştir. Daha sonra bu atıklar, leonardit ve kentsel atık kompostu ile farklı oranlarda karıştırılmış ve metal mobilizasyonları araştırılmıştır. Buna ilaveten, bakteriyel liç proseslerinde kullanılan asidofilik *Thiobacillus thiooxidans* varlığının metal mobilizasyonları üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Bulgular, temel bileşen analizi (PCA) yöntemiyle istatistiksel olarak değerlendirilmiş ve çalışılan parametreler arasındaki korelasyonlar hesaplanmış, atık ve bağlanma materyali için metal mobilizasyonuna etki eden faktörler tespit edilmiştir. Literatürde leonardit ve kompost genellikle tarım topraklarına ilave edilerek çalışılmış olup, maden atıklarındaki metallerin immobilizasyonuna etkisi araştırılmamıştır. Ayrıca, çalışmada, ağır metallerin mobilizasyonunu etkileyen parametreler arasındaki istatistiksel değerlendirmeler, bu metallerin kimyasal bağlanış dağılımı da dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir ve sonuçlar sunulmuştur. Bu anlamda çalışma özgündür.

2 Materyal ve metot

2.1 Materyal

Çalışmada kullanılan ilk maden atığı numunesi Balıkesir yöresinde kapatılan Pb-Zn maden sahasından temin edilirken (Atık B) diğer numune Kütahya ili sınırları içinde yer alan bir bor madeni işletmesinden alınmıştır (Atık E). Örnekler, kürek yardımı ile yığınlardan alınarak plastik poşetlere konulmuş ve laboratuvar ortamına getirildikten sonra, 60 °C'de kurutulmuştur. Bağlayıcı materyal olarak seçilen leonardit, Türkiye Kömür İşletmesine ait bir müesseseden sağlanmış olup, kompost materyali İstanbul Büyükşehir Belediyesi'ne ait kentsel katı atık kompost tesisinden temin edilmiştir.

Tüm örnekler ve bağlayıcı materyaller 2 mm altına elenerek iri taş ve çakıl türü malzemelerden uzaklaştırılmıştır. EPA 1310B Prosedürü için örneklerin 9.5 mm altında olması yeterlidir. Diğer analitik yöntemlerde kullanılmak üzere atık 1 mm altına öğütülmüştür. Öğütme işlemi için halkalı değirmen kullanılmıştır.

Çalışmada kullanılan *Thiobacillus thiooxidans* kültürü (genbank no: Y11596.1), DSMZ (German Collection of Microorganisms and Cell Cultures) tarafından temin edilmiş olup, sıvı bir besi ortamı olan Medium 271 kültür ortamında yetiştirilmiştir. Alt kültür elde etmek için saf mikroorganizmalar, 5 gün süre ile 30 °C ve 170 rpm altında, çalkalamalı inkübatör içinde 500 mL erlenler kullanılarak çoğaltılmış ve deneylerde kullanılmak üzere hazır hale getirilmiştir [21]. Kültürü hazırlamak için Thermo Electron 420 marka ve model çalkalamalı inkübatör kullanılmıştır.

2.2 Analitik yöntemler ve testler

Çalışmada kullanılan tüm örneklerin pH değerleri EPA Method 9045D'göre, organik madde içerikleri standart metot 2540E uygulanma suretiyle belirlenmiştir [22]. Örneklerin pH değerlerini ölçmek için Hanna-2211 model pH metre kullanılmıştır. Numunelerin toplam ağır metal içeriklerini tespit etmek amacıyla, konvensiyonel kral suyu ile eritiş gerçekleştirilerek sıvı ekstraktlar hazırlanmıştır [23]. Sıvı ekstraktlardaki ağır metal analizleri ICP-OES (Perkin Elmer Inc. Optima 2100 DV, USA) kullanılarak tespit edilmiştir.

Numunelerin sülfür içerikleri LECO-CHNS-932 model elementel analiz cihazı ile yüzde cinsinden belirlenmiş olup karbonat içerikleri titrimetrik yöntem ile tespit edilmiştir [24]. Maden atıklarının asit üretilip üretmediği ise statik testler yardımı ile hesaplanmıştır [25]. Bu testler dahilinde asit üretim potansiyeli (AP) ve nötralizasyon potansiyeli (NP) değerleri sülfür ve karbonat içerikleri yardımıyla belirlenmiştir. AP, sülfür içeriğinin bir fonksiyonu olup $AP=31.25 \times S^-$ eşitliğine göre 1 ton malzeme için kg CaCO₃ cinsinden hesaplanır. AMD analizlerinde atıkların nötralizasyon kapasitesi iki yolla belirlenir. İlki Net Nötralizasyon Potansiyeli (NNP) yolu olup, NP ile AP farkını arak belirlenir ve $NNP>20 \text{ kg/t CaCO}_3$ olması halinde malzemenin asit üretiminin olmadığı, $NNP<-20 \text{ kg/t CaCO}_3$ ise asit üreteceği ve $-20<NNP<20 \text{ kg/t CaCO}_3$ olması durumunda asit üretiminin belirsiz olduğu ve kinetik testlere başvurulması gerektiği anlaşılır. İkinci yol ise Nötralizasyon Potansiyeli Oranı (NPR) olup NP'nin AP'ye oranıdır. $NPR<1$ olması halinde malzemenin asit üreteceği, $NPR>4$ olması halinde asit üretim potansiyelinin olmadığı ve $1<NPR<4$ olması halinde ise asit üretim durumunun belirsiz olduğu ve kinetik testlere başvurulması gerektiği anlaşılır [26].

Maden atığı numuneleri ve bağlayıcı materyallerin toprak içinde bağlı oldukları formları tespit etmek için, Avrupa Referans Bürosu Topluluğu tarafından geliştirilen BCR (Community Bureau of Reference) Ardışık Ekstraksiyon Prosedürü uygulanmıştır [27]. Bunun için, üç basamaklı ekstraksiyon işlemlerinin ilk basamağında 1 gram kuru örnek 40 mL CH₃COOH (0.11 M asetik asit) ilave edilerek oda sıcaklığında 80 rpm hızında çalkalanmış, sonrasında 2500 rpm hızında 30 dk. boyunca santrifüjleme işlemine tabi tutulmuştur. Santrifüj sonrası örneğin üst suyu alınarak değişken ve asitle çözünebilir fraksiyona (DAF) bağlı metallerin tespiti için saklanmıştır. İlk basamaktan kalan katı örneğe, 40 mL NH₂OH.HCl (0.5 M hidroksilamin hidroklorit) ilave edilerek aynı işlem tekrarlanmış, alınan üst su indirgenabilir fraksiyondaki metalleri belirlemek amacıyla saklanmıştır (İF). İşlemin üçüncü basamağında, ikinci basamaktan gelen katı örneğe 10 mL H₂O₂ (%30 saflıkta hidrojen peroksit) eklenerek bir saat süreyle oksitlenmesi beklenmiş, daha sonra bu örnek 85 °C'de buharlaştırılmıştır. Kalıntı örneğe 50 mL CH₃COONH₄ (1 M amonyum asetat) çözeltisi ilave edilerek çalkalama, santrifüjleme ve üst suyunu alma işlemi yinelenmiştir. Alınan üst suda bulunan metaller organiklere bağlı, yani oksitlenebilir fraksiyonda bulunmaktadır (OF) [28]. Kalıntı (kristal) fraksiyona bağlı olan metaller ise, toplam metal konsantrasyonlarından ilk üç basamaktaki konsantrasyonların toplamını çıkarmak suretiyle hesaplanmıştır.

Çalışma esnasında sülfür oksitleyen bir bakteri olan *Thiobacillus thiooxidans* varlığının AMD oluşumundaki etkisini gözlemlemek için belirli karışım oranlarındaki ortamlara bakteri kültürü ilave edilmiş ve deneyler aynı şekilde yürütülmüştür. Çalışmada, standart bir liç testi olan EPA 1310B Ekstraksiyon Prosedürü uygulanmıştır [29]. EPA 1310B prosedürü atıkların düzenli depolama alanlarında nötral (pH:5.0) koşullardaki kirletici sızdırma davranışını belirlemek amacıyla 24 sa. boyunca uygulanan bir testtir. Bu aşamada atık örnekleri ve bağlayıcı materyaller farklı oranlarda karıştırılarak (10 g kuru madde için atık/bağlayıcı oranları: 10/0-kontrol, 9.5/0.5, 9/1, 8/2 olacak şekilde) prosedür gerçekleştirilmiştir. Prosedür sonunda mobilizasyon oranlarını tespit etmek için, liç ortamından numune alınmış ve As, B, Cd, Cu, Mn, Pb, Tl ve Zn konsantrasyonları tespit edilmiştir.

2.3 İstatistiksel çalışmalar

EPA1310B prosedürü ile ölçülen metallerin sıvı ortamdaki yükleri, bağlayıcı materyali türü, atık ve bağlayıcı oranı, *T. thiooxidans* varlığı, başlangıç metal konsantrasyonları ve çalışılan metallerin BCR prosedürüne göre kimyasal bağlanma formlarına dağılımı için korelasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Araştırma kapsamında elde edilen veriler istatistiksel olarak SPSS 24.0 (SPSS Inc., Chicago, Ill., USA) programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca her veri setine Temel Bileşen Analizi (Principal Component Analysis-PCA) uygulanmıştır. Analiz sonucunda, öz değer>1 ve faktör yüküleme oranı >0.5 olan parametreler dikkate alınmıştır. Böylece, her farklı atık ve bağlayıcı için metallerin mobilizasyonunu etkileyen temel faktörler tespit edilmiştir.

3 Sonuçlar

3.1 Atıklar ve bağlayıcı maddelerin karakterizasyonu

Çalışılan atıklar ve bağlayıcı malzemelere ait pH, organik madde (%katı madde), toplam sülfür (S⁻) ve karbonat içeriği ve ağır metal konsantrasyonları Tablo 1 ile sunulmaktadır.

Tablo 1: Maden atığı örnekleri ile bağlayıcı materyallerin karakterizasyonu ve ağır metal içerikleri.

	Maden Atığı		Bağlama Materyali		Yer Kabuğu Ortalaması, (mg.kg ⁻¹ km [30])
	Atık B	Atık E	Leonardit	Kompost	
pH	6.04	8.76	7.47	7.76	
Organik madde (% km)	0.6	12	45	36	
Toplam Kükürt (% km)	7.40	0.06	1.67	0.98	
Toplam karbonat (kg CaCO ₃ /ton km)	58.9	38.4	63.2	55.6	
Ağır metal konsantrasyonları (mg.kg ⁻¹ ± standart sapma (km))					
Ag	0.0	16.5±0.8	16.4±0.8	0.0	0.08
Al	6050.0±290.4	26840.0±1366.8	2980.0±166.9	6830.0±334.5	82000
As	1051.6±73.6	1214.6±88.7	25.8±2.3	83.0±9.1	2.1
B	147.1±13.1	37783.0±2304.7	292.4±26.3	295.2±29.3	8.7
Ba	37.5±3.1	277.2±19.4	27.8±1.7	148.5±9.2	240
Ca	12664.0±912.1	38980.0±3196.3	151465.0±9985.1	73791.0±6050.8	50000
Cd	67.0±5.4	3.0±0.2	0.1±0.03	0.0	0.15
Co	0.0	2.7±0.3	0.0	0.0	30
Cr	27.3±3.0	30.6±3.4	1.1±0.1	56.5±7.2	140
Cu	1070.8±74.2	158.9±14.3	0.0	140.1±13.1	68
Fe	58480.0±4093.0	13030.0±1042.5	5052.8±343.5	11954.0±1075.9	63000
K	4378.0±394.0	12224.0±125.2	2612.0±235.1	6560.9±852.8	15000
Mg	15394.0±1385.0	28560.0±2427.1	102540.0±8510.2	4262.0±417.8	29000
Mn	26160.0±313.9	344.8±30.8	128.2±11.2	483.45±41.6	1100
Na	26360.0±2346.2	1942.8±151.5	75640.0±7489.6	5994.1±658.3	23000
Pb	13176.0±1185.8	4998.0±479.5	0.0	0.0	10
Sb	67.0±8.0	0.0	31.5±3.7	0.0	0.2
Se	16.8±1.3	0.0	0.0	0.0	0.05
Sr	80.4±7.2	2514.0±198.6	62.9±8.1	270.4±32.4	360
Ti	112.5±10.5	331.2±37.2	0.0	119.3±13.4	6200
Tl	153.8±17.4	62.3±9.6	42.2±6.4	99.7±10.5	0.53
V	40.1±4.7	72.1±7.6	147.9±13.6	32.48±4.1	190
Zn	19866.0±1785.5	722.6±65.0	36.2±4.2	490.33±46.7	79

pH yönünden Atık B nötral-hafif asidik, leonardit ve kompost nötral, Atık E ise bazik karakterdedir. B maden atığının toplam sülfür içeriği %7.4 ile oldukça yüksek olup, leonardit %2 sülfür içermektedir. Kompost ve leonarditin kuru maddede sırasıyla %45 ve %36 organik madde içerikleri tespit edilmiştir. Karbonat açısından en fakir malzeme 38.4 kg CaCO₃/ton (kuru madde) ile maden atığı E'dir (Tablo 1).

Ağır metal konsantrasyonları incelendiğinde B ve E maden atıklarında As, B, Cu, Pb, Tl ve Zn elementlerinin yer kabuğu ortalama seviyesinin üzerinde olduğu, B maden atığında ayrıca Mn, Sb ve Se elementleri ile E maden atığında Ba ve Sr elementlerin yer kabuğu ortalamasını aştığı anlaşılmaktadır. Ayrıca B maden atığında As, Mn, Pb ve Zn konsantrasyonları yer kabuğu düzeyinin yüzlerce katıdır. E maden atığındaki As, B ve Pb seviyeleri de aynı şekilde yer kabuğu seviyesinin yüzlerce katıdır. Bu değerlere dayanarak, mevcut çalışma için seçilen elementler As, B, Cd, Cu, Mn, Pb, Tl ve Zn olarak belirlenmiştir.

3.2 Örneklerin asit üretim ve nötralizasyon potansiyeli (Statik testler)

Çalışmada kullanılan atık ve bağlayıcıların AP, NP, NNP ve NPR değerlendirmeleri Tablo 2 ile ifade edilmektedir. Buna göre, hem NNP hem de NPR parametresine göre Atık B'nin asit üretim potansiyelinin çok yüksek olduğu, Atık E nin ise her iki parametreye göre de asit üretim potansiyeli bulunmadığı anlaşılmaktadır. Atık E asit üretim potansiyeli olmamasına rağmen Maden Atıkları Yönetmeliği uyarınca depolama

şartlarının net olarak belirlenmesi için ekstraksiyon testlerine tabi tutulmalıdır [16]. Leonarditin asit üretimi hem NNP hem NPR parametresi için belirsizdir. Kompostun asit üretimi ise, NNP değerine göre beklenmez iken, NPR değerine göre belirsiz bölgededir.

Tablo 2: Atık ve bağlayıcıların AP, NP, NNP ve NPR yönünden değerlendirmeleri.

Materyal Adı	AP, kg CaCO ₃	NP, kg CaCO ₃	NNP, kg CaCO ₃	NPR
Atık B	231.25	58.90	-172.35	0.25
Atık E	1.88	38.40	36.53	20.43
Leonardit	52.19	63.20	11.01	1.21
Kompost	30.63	55.60	24.97	1.82

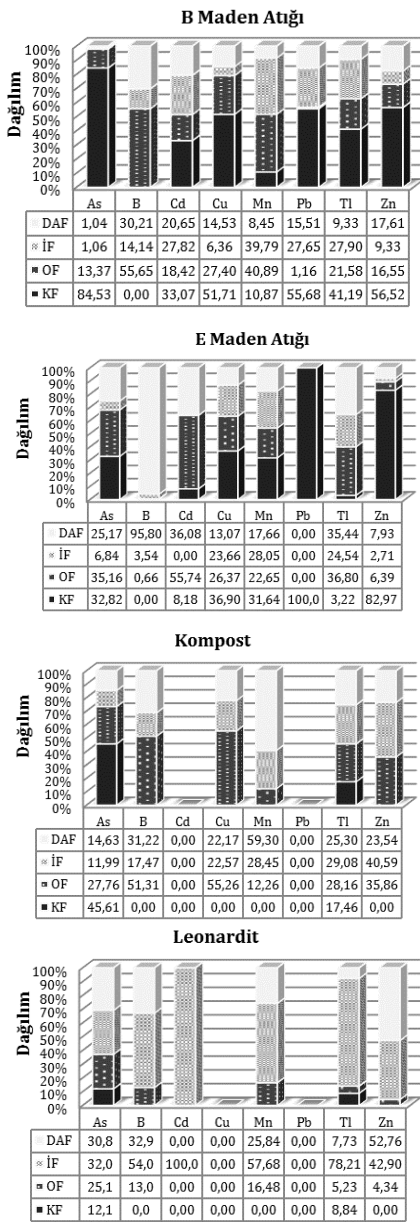
3.3 Atık ve bağlayıcı maddelerdeki ağır metallerin kimyasal bağlanma formları

Atık ve bağlayıcı materyallerin içeriklerinde yüksek konsantrasyonlarda tespit edilen As, B, Cd, Cu, Mn, Pb, Tl ve Zn elementlerinin kimyasal bağlanma formlarındaki dağılımı Şekil 1 ile gösterilmektedir. B maden atığında As elementinin %84.5 oranında kristal-kalıntı (KF) matrisine bağlı olduğu ancak B elementinin tamamının hareketli olduğu, özellikle de okside edilebilir formda (OF) bulunduğu görülmektedir. Mn de KF formunda %10.9 kadar bağlı olup genellikle hareketli formlara dağılmış durumdadır. B, Cd ve Zn elementlerinin suda kolay çözünen değişken ve asitle çözünebilir (DAF) formunda %15'in üzerinde bulunduğu görülmektedir. Metallerin en düşük

oranda indirgenebilir (İF) formunda bulunduğu anlaşılmaktadır.

Atık E için, As %65'ten fazla bir oranda hareketli formlarda bulunmaktadır. Benzer şekilde B elementi de hemen hemen tamamen suda çözünebilir formda ortaya çıkmıştır. Cd'nin %90'dan fazlası hareketli formlardadır. Pb tamamen kristal formda olup, Zn'de benzer şekilde %80'den daha yüksek oranda hareketsiz kalıntı formda (KF) görülmektedir.

Leonardit bünyesinde bulunan elementler kristal formda oldukça düşük oranlardadır (As için %12.06 ve Tl için %8.80). Bu bağlayıcıda ağır metaller yoğun olarak indirgenebilir (İF) formdadır, yani metaller ortamın asidik hale gelmesi ile salınabilir haldedir. Bunun yanında, Cd dışındaki elementlerin suda kolay çözünen (DAF) formda dikkate değer oranda buldukları görülmektedir (Şekil 1).



Şekil 1: Maden atığı ve bağlayıcı malzeme bünyesindeki ağır metallerin bağlanma formlarına dağılımı (DAF: Değişken ve asitle çözülebilir fraksiyon, İF: İndirgenebilir fraksiyon, OF: Organik fraksiyon, KF: Kalıntı fraksiyon).

3.4 Mobilizasyon çalışmaları

EPA 1310B liç testleri sonucunda B maden atığından sıvıya geçen Pb bulunamamıştır. Bağlayıcı olarak leonardit ile yürütülen çalışmalarda Atık/Bağlayıcı (A/B) oranı 8/2 (%20 bağlayıcı) kullanıldığı durumda B, Mn ve Zn için mobilizasyon oranının düştüğü görülmüştür. Maksimum metal mobilizasyonu %6.14 ile A/B oranı 9/1 iken B elementi için belirlenmiştir. Aynı A/B oranı ile *T. thiooxidans* varlığında yürütülen deneylerde, mobilizasyon oranlarının daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Maksimum metal mobilizasyonu ise %11.9 olarak bor elementi için tespit edilmiştir. Bağlayıcı olarak kompost ile yürütülen çalışmalarda ise bağlayıcının ve oranının mobilizasyon üzerine önemli bir etkisinin olmadığı, mobilizasyon değerlerinin leonardite göre daha yüksek olduğu görülmektedir. En yüksek mobilizasyon oranı %48.94 ile Zn elementinde ve A/B oranı 9/1 iken gözlenmiştir. Çalışmanın *T. thiooxidans* etkisinde yürütülmesi halinde mobilize olan metal oranlarının arttığı anlaşılmaktadır. Yüksek oranda mobilize olan (%28.69) bir diğer element, A/B:9/1 ile Mn olarak belirlenmiştir. Atık B'de olduğu gibi Atık E'den de sıvıya geçen Pb bulunamamıştır. Cu, Mn, Tl ve Zn elementleri için, karışımdaki leonardit oranının artması, metal mobilizasyonunu da arttırmıştır. *T. thiooxidans* varlığında Zn elementi için kayda değer bir mobilizasyon artışı görülmektedir (%23.78). Kompost kullanıldığında ise, sadece Tl elementinin mobilizasyonunda bir azalma görülmüştür (Tablo 3).

3.5 İstatistiksel bulgular

Bu kısımda korelasyon ve PCA temel bileşen analizi yardımıyla atık türü, bağlayıcı tür ve oranları ile metallerin atık ve bağlayıcılara kimyasal bağlanma oranları dikkate alınarak mobilizasyonlarını etkileyen faktörler araştırılmıştır. Çalışmada setler için gerçekleştirilen PCA tabloları majör bileşen tabloları halinde verilmektedir. Tablolarda yer alan kısaltmalara dair açıklamalar aşağıda sunulmaktadır:

Bağ.% = Bağlayıcı kullanım oranı

Mobil.% = Metal mobilitesi, %

S⁻, kg/t = Atık-Bağlayıcı karışımının sülfür içeriği

CO₃⁻, kg/t = Atık-Bağlayıcı karışımının karbonat içeriği

B = B maden atığı

E = E maden Atığı

L = Leonardit

K = Kompost

(B,E,L,K)_i, mg = Başlangıç metal miktarı

(B,E,L,K)-DAF = Suyla ve zayıf asitle çözünebilir fraksiyon

(B,E,L,K)-İF = İndirgenebilir fraksiyon

(B,E,L,K)-OF = Oksitlenebilir (organiklere bağlı) fraksiyon

(B,E,L,K)-KF = Kalıntı (kristal matrise bağlı) fraksiyon

T.Thioox. = *T. Thiooxidans*

3.5.1 Atık B için istatistiksel bulgular

Atık B için bağlayıcı olarak leonardit kullanılması halinde ve *T. thiooxidans* bulunmayan ortamda yürütülmüş deney sonuçlarına göre araştırılan parametreler arasındaki ilişkileri yorumlanmaktadır. PCA analizi, deneyi etkileyen yedi faktör belirleyerek tüm varyansın %95.36 kadarını açıklamıştır. Buna göre, gerçekleşen olayların %27.76'lık bir kısmı direkt olarak metal mobilitesini etkilemektedir. Metal mobilitesi B maden atığında bulunan DAF, İF ve OF fraksiyonlarındaki metal konsantrasyonu ile doğrudan ilişkilidir. Mobilite, B maden atığı ve leonarditin içerdiği kristal yapıya bağlı metallerle de ters orantılıdır. Ayrıca leonarditin içerdiği metal miktarı ile mobilizasyon doğru orantılı bulunmuştur (Tablo 4a).

Atık B için leonardit kullanılarak *T. thiooxidans* etkisinde yürütülen denemelerin sonuçlarına göre, elde edilen 6 ana faktör toplam varyansın %89.44'ünü açıklamaktadır. Bu analizde de metal mobilitesi birincil faktörde B maden atığında bulunan DAF, İF ve OF fraksiyonlarındaki metal konsantrasyonu ile doğrudan ilişkili bulunmakla beraber (% 25.67), olayı %7.84 oranında etkileyen 6. faktörde de görüleceği üzere ortamdaki *T. thiooxidans* varlığının mobiliteyi doğrudan arttırdığı görülmektedir (Tablo 4b).

Kompost bağlayıcı materyali ile yapılan çalışmalarda, *T. thiooxidans* varlığının söz konusu olmadığı durumda PCA sonucunda 5 ana faktör belirlenmiş olup toplam varyansın %90.73'ü açıklanmıştır. Burada varyansın %19.47'sinin açıklandığı faktörde metal mobilitesinin atığın suda kolay çözünebilir fraksiyonla (DAF) doğrudan ilişkili olduğu ve atık ile bağlayıcıdaki metallerin kristal yapıya (KF) bağlı fraksiyonu ile ters orantılı olduğu görülmektedir (Tablo 5a).

Tablo 3: Farklı atık/bağlayıcı oranlarında ve *Thiobacillus thiooxidans* varlığında metallerin mobilizasyon oranları (%).

	Atık/bağlayıcı	As	B	Cd	Cu	Mn	Tl	Zn
B Maden Atığı ^a	B-K	0.22	4.63	0.00	0.00	0.40	3.43	2.21
	B-K-T.thio	0.37	11.90	9.09	0.71	2.47	3.40	6.03
	B/L: 9.5/0.5	0.30	5.91	1.49	0.00	0.50	4.98	1.93
	B/L: 9/1	0.32	6.14	3.60	0.72	0.72	4.11	3.18
	B/L: 8/2	0.24	2.46	0.65	0.00	0.35	4.40	1.39
	B/KO:9.5/0.5	0.23	3.85	2.33	0.00	0.39	3.43	1.67
	B/KO: 9/1	0.30	0.05	31.59	1.45	28.69	11.42	48.94
	B/KO: 8/2	0.34	3.29	0.71	0.05	0.42	5.64	1.27
E Maden Atığı ^b	E-K	3.39	6.90	0.00	0.00	1.61	11.84	0.75
	E-K-T.thio	0.78	5.31	0.00	0.00	1.99	10.33	23.78
	E/L: 9.5/0.5	4.54	8.45	0.00	0.78	2.12	3.45	0.46
	E/L: 9/1	2.92	7.59	0.00	0.00	1.78	9.91	1.00
	E/L: 8/2	2.63	4.84	0.00	1.78	3.01	10.40	4.32
	E/KO: 9.5/0.5	2.79	3.70	0.00	0.00	1.24	8.08	3.57
	E/KO: 9/1	2.96	4.98	0.00	0.00	1.53	7.09	0.64
	E/KO: 8/2	5.46	8.19	0.00	2.44	2.88	6.33	0.42

(^aB-K: Atık B-kontrol; B-K-T.thio: Atık B-kontrol, *T.thiooxidans* varlığında; B/L: Atık B/Leonardit; B/KO:Atık B/Kompost; ^bE-K: Atık E-kontrol; E-K-T.thio: Atık E-kontrol, *T.thiooxidans* varlığında; E/L: Atık E/Leonardit; E/KO:Atık E/Kompost).

Tablo 4: Atık B için leonardit kullanımına dair PCA analiz sonuçları. (a): *T.thiooxidans* yokluğunda. (b): *T.thiooxidans* varlığında.

(a)	Bileşenler					
	1	2	3	4	5	6
Bağ.%		0.932				
Mobil.%	0.502					0.678
S ⁼ , kg/t		0.932				
CO ₃ ⁼ , kg/t		0.932				
Bi, mg			0.576	-0.524	0.602	
B-DAF, %	0.769					
B-İF,%	0.504				0.665	
B-OF,%	0.773					
B-KF,%	0.918					
Li, mg	0.657					
L-DAF,%			0.891			
L-İF,%					0.530	
L-OF,%			0.505	0.704		
L-KF,%	0.653			0.653		
(b)	Bileşenler					
	1	2	3	4	5	6
T.Thioox.						0.698
Bağ.%		0.952				
Mobil.%	0.515					0.571
S ⁼ , kg/t		-0.952				
CO ₃ ⁼ , kg/t		0.952				
Bi, mg			0.599		0.688	
B-DAF, %	0.791					
B-İF,%	0.513				0.645	
B-OF,%	0.767					
B-KF,%	0.926					
Li, mg	0.587					
L-DAF,%			0.904			
L-İF,%						
L-OF,%			0.522	0.727		

Bağlayıcı materyal olarak kompostun kullanıldığı *T. thiooxidans* varlığındaki deneylerde ise PCA analizi toplam varyansın %92.75'lik bir kısmını açıklamıştır. Bu analize göre varyansın %27.13'ünü açıklayan ilk bileşen, metallerin mobilitesinin atığın organik fraksiyonu (OF) ve bağlayıcının suya kolay geçebilir fraksiyonuna (DAF) bağlı metal miktarı ile doğrudan ilişkili olduğunu göstermektedir. Ayrıca bu bileşende A/B oranı ile de mobilite doğrudan pozitif ilişkili olup, kompost ilavesinin metal mobilitesini artırdığı anlaşılmaktadır. Ayrıca, analizin beşinci bileşeninde varyansın %8.69'u açıklanmakta olup burada da mobilitenin *T. thiooxidans* varlığı ile arttığı görülmektedir (Tablo 5b).

3.5.2 Atık E için istatistiksel bulgular

Atık E için bağlayıcı olarak leonardit kullanılması halinde ve *T. thiooxidans* bulunmayan ortamda yürütülmüş deney sonuçlarına göre, PCA analizi, deneyi etkileyen beş faktör belirleyerek tüm faktörlerin %88.84 kadarını açıklamıştır. Bu bileşen analizinde metal mobilitesini etkileyen unsurlar varyansın %23.61'ini açıklayan birinci bileşende görülmektedir. Bu unsurlar atıktaki başlangıç metal konsantrasyonu ile suda kolay çözünebilir fraksiyona bağlı metallerdir. Ayrıca leonarditin başlangıç konsantrasyonu ile de mobilite doğru orantılıdır (Tablo 6a). *T. thiooxidans* varlığında ise (Tablo 6b), sadece toplam varyansın %88.45 ini açıklayan matriste bulunan 5. Bileşen (toplam varyansın %9.27) mobiliteyi açıklamakta ve doğrudan *T.thiooxidans* varlığı ile ilişkilendirilmektedir.

Atık E'de bağlayıcı olarak kompost kullanımında metal mobilitesini etkileyen unsurlar değerlendirildiğinde, *T. thiooxidans* varlığı söz konusu değilken toplam varyansın

%90.42'sini açıklayan bileşen tablosunda, mobilite ikinci bileşende (toplam varyansın %20.63'ü ile) atığın başlangıç konsantrasyonu ve suda kolay çözünebilir fraksiyonundaki metal miktarı ile doğru orantılı bulunmuştur (Tablo 7a).

Atık E'de *T. thiooxidans* bulunması halinde ise PCA analizi toplam varyansın %82.58'ini açıklamıştır. Elde edilen beş bileşenden ikinci bileşen (toplam varyansın %21.70'i) ve beşinci bileşen (toplam varyansın %7.96 sı) metal mobilitesini açıklamaktadır. İkinci bileşen metal mobilitesinin atığın sisteme sunduğu başlangıç metal içeriği ve kompostun DAF, İF ve OF fraksiyonlarındaki metal miktarı ile doğru orantılı olduğunu belirtirken, beşinci bileşen ise mobilite ile *T. thiooxidans* varlığı arasında doğrudan pozitif bir ilişki olduğunu vurgulamaktadır (Tablo 7b).

3.5.3 Metal mobilitelerinin değerlendirilmesi

Çalışmada, diğer metallere göre daha yüksek mobilitelere sahip olan As, Mn ve Zn elementlerinin mobilizasyonlarının bağlı olduğu faktörler araştırılmış ve PCA analizi tabloları Ek A kapsamında verilmiştir.

PCA analizine göre, As'nin atık içindeki DAF, İF ve OF fraksiyonlarının mobilizasyonu ile direkt ilişkili olduğu görülmektedir. Ayrıca *T. thiooxidans* varlığının As mobilitesi üzerinde bir etkisi olmadığı da anlaşılmaktadır (Ek Tablo1, Ek Tablo2).

T. thiooxidans etkisi olmadığı durumda mangan mobilitesinin atıktaki DAF, İF ve OF fraksiyonları ile doğrudan ilişkili olduğu belirlenmiştir. *T. thiooxidans* varlığında ise, diğer faktörlerin baskılandığı ve *T. thiooxidans*'ın mobiliteyi belirleyen faktör olduğu görülmektedir (Ek Tablo 3, Ek Tablo 4).

Tablo 5: Atık B için kompost kullanımına dair PCA analiz sonuçları. (a): *T. thiooxidans* yokluğunda. (b):*T. thiooxidans* varlığında.

(a)	Bileşenler				
	1	2	3	4	5
Bağ.%	-0.995				
Mobil.%		0.697			
S ⁻ , kg/t	0.995				
CO ₃ ⁻ , kg/t	0.995				
B _i , mg			0.950		
B-DAF, %		0.961			
B-İF,%					-0.849
B-OF,%				0.842	
B-KF,%		-0.648		-0.692	
K _i , mg	-0.678		0.546		
K-DAF,%				0.859	
K-İF,%			0.878		
K-OF,%					0.942
K-KF,%		-0.768			
(b)	Bileşenler				
	1	2	3	4	5
T. Thioox					0.735
Bağ.%	0.628	-0.733			
Mobil.%	0.533				0.580
S ⁻ , kg/t	-0.628	0.733			
CO ₃ ⁻ , kg/t	-0.628	0.733			
B _i , mg			0.785		
B-DAF, %			-0.557		
B-İF,%				-0.740	
B-OF,%	0.556	0.583			
B-KF,%	-0.633	-0.656			
K _i , mg	0.800				
K-DAF,%	0.568				
K-İF,%			0.796		
K-OF,%				0.962	

Tablo 6: Atık E için leonardit kullanımına dair PCA analiz sonuçları. (a): *T. thiooxidans* yokluğında. (b): *T. thiooxidans* varlığında.

(a)	Bileşenler				
	1	2	3	4	5
Bağ.%		0.996			
Mobil.%	0.617				
S ⁼ , kg/t		0.996			
CO ₃ ⁼ , kg/t		0.996			
E _i , mg	0.925				
E-DAF, %	0.951				
E-İF,%					-0.930
E-OF,%			-0.855		
E-KF,%	-0.630		0.731		
L _i , mg	0.669				
L-DAF,%			0.827		
L-İF,%			-0.657		
L-OF,%				0.793	
L-KF, %				0.918	

(b)	Bileşenler					
	1	2	3	4	5	6
T. Thioox.					0.610	0.544
Bağ.%	0.793	0.581				
Mobil.%					0.646	
S ⁼ , kg/t	0.793	0.581				
CO ₃ ⁼ , kg/t	0.793	0.581				
B _i , mg	0.537	-0.769				
B-DAF,%	0.507	-0.635	0.557			
B-İF,%						0.713
B-OF,%		0.621	0.562			
B-KF,%			-0.929			
K _i , mg	0.813					
K-DAF,%			-0.685			
K-İF,%			0.681			
K-OF,%				0.807		
K-KF, %				0.875		

Tablo 7: Atık E için kompost kullanımına dair PCA analiz sonuçları. (a): *T. thiooxidans* yokluğunda. (b): *T. thiooxidans* varlığında.

(a)	Bileşenler				
	1	2	3	4	5
Bağ.%	0.993				
Mobil.%		0.538			0.623
S ⁼ , kg/t	0.993				
CO ₃ ⁼ , kg/t	0.993				
E _i , mg		0.835			
E-DAF, %		0.963			
E-İF,%				0.917	
E-OF,%			-0.939		
E-KF,%		-0.837			
K _i , mg	0.708				
K-DAF,%				0.829	
K-İF,%			0.675	0.515	
K-OF,%			0.786		
K-KF, %					0.878

(b)	Bileşenler				
	1	2	3	4	5
T. Thioox.					0.765
Bağ.%	0.800	-0.531			
Mobil.%		0.507			0.618
S ⁼ , kg/t	0.800	-0.531			
CO ₃ ⁼ , kg/t	0.800	-0.531			
E _i , mg		0.534	0.824		
E-DAF, %			0.926		
E-İF,%			-0.500	0.759	
E-OF,%	-0.506	-0.799			
E-KF,%			-0.666	-0.625	
K _i , mg	0.875				
K-DAF,%		0.507		0.582	
K-İF,%	0.519	0.562	-0.554		
K-OF,%		0.596			

K-KF,%

Zn mobilitesi ortamdaki koşulları belirleyen faktörlerden bağımsız bulunmuştur. Bunun sebebi Zn'nin doğada en bol bulunan ağır metallerden biri olması ve gerek atık gerek bağlayıcıdaki kimyasal formlarına hemen hemen eşit olarak dağılmış olmasıdır. Ortamda *T. thiooxidans* bulunmasının Zn'nin mobilitesinde önemli bir belirleyici olduğu da (Ek Tablo 5, Ek Tablo 6) anlaşılmaktadır.

Literatürde kompost ve leonardit etkisinin araştırıldığı çalışmalarda çeşitli sonuçlar elde edilmiştir. Kubna ve diğ. tarafından gerçekleştirilen çalışmada, tarımsal toprakta kompost ilavesinin metalleri immobilize ederek Pb, Cd ve Zn konsantrasyonlarını düşürdüğü tespit edilmiştir [31]. Ruttens ve diğ. tarafından gerçekleştirilen bir başka çalışmada, toprağa kompost ilavesinin Zn ve Cd mobilizasyonunu artırırken, Pb ve Cu elementlerinin immobilizasyonunu arttırdığı tespit edilmiştir [32]. Boechat ve diğ. tarafından gerçekleştirilen çalışmada, farklı seviyelerde ağır metal ile kontamine olmuş toprak numunelerinde, leonarditten elde edilen humik ve fulvik asitin eklenmesiyle toprak pH değeri ve metal çözünürlüğüne etkisi araştırılmıştır. Humik asit topraktaki Cu, Zn, Ni, Cr, Cd, Pb, As ve Ba çözünümünü artırırken, fulvik asit ilavesi çözünümünü azaltmıştır [18]. Mevcut çalışmada, metal mobilitesinin bu iki farklı bağlanma materyali varlığında gösterdiği değişim, metallerin bağlanmış dağılımı ile ilişkilendirilerek sunulmuştur.

4 Tartışma

Araştırma kapsamında terk edilmiş bir Pb-Zn madeni ve aktif bir bor madeni atıklarında bulunan metal ve yarı metallerin mobilitesinin bağlayıcı materyal kullanımını ile değişimi araştırılmıştır. Metallerin organik maddeye adsorpsiyonu yoluyla hareketsizleştirilebilmesi sebebi ile bağlayıcı malzeme olarak organik içerikleri yüksek iki farklı malzeme kullanılmıştır. Kullanılan bağlayıcı materyaller doğal mineral olan leonardit ve evsel katı atık kompostudur. Farklı bağlayıcı oranlarının kullanıldığı ve ortamda *T. thiooxidans* varlığının etkilerinin araştırıldığı çalışmada çalışılan materyallerin karakterizasyonu yapılmış ve metallerin malzemelere bağlanma formları araştırıldıktan sonra standart bir liç testi olan EPA1310B Ekstraksiyon Prosedürü uygulanarak metal mobilitesi üzerinde bağlayıcı materyal ve *T. thiooxidans* varlığının etkileri araştırılmıştır. Araştırmada elde edilen önemli bulgular aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- B maden atığı %7.4 S⁻ içermekte olup bu değer asit maden drenajı araştırması yapılması için yönetmelikte belirtilen sınır değer olan %0.1'in oldukça üzerindedir.
- Gerek B gerekse E maden atıkları yüksek seviyede As, B, Cd, Cu, Pb ve Zn içermektedir.
- Leonardit, As, B, Tl ve Sb açısından, kompost ise As, B, Tl ve Zn açısından yer kabuğu konsantrasyonunun üstünde değerlere sahip olmakla beraber, Atık E ve Atık B'ye göre konsantrasyonları oldukça düşüktür.
- Her iki atıkta normal koşullarda metallerin immobil olduğu kristal yapıya bağlı fraksiyon haricindeki kimyasal bağlanma formlarında dikkate değer oranda çalışılan metalleri barındırmaktadır.
- E maden atığındaki metallerin B maden atığına göre çok daha mobil formlarda buldukları anlaşılmaktadır.

- Gerek leonardit gerekse kompost kristal formda oldukça az oranda metal bulundurmaktadır.
- Statik test sonucuna göre B maden atığının net asit nötralizasyon potansiyeli -172.35 kg CaCO₃ olarak bulunmuş olup, bu atık asit üretir olarak değerlendirilmektedir. Diğer malzemelerin asit üretim potansiyeli bulunmamaktadır.
- Leonardit ve kompostun 9.5/0.5 (%5), 9/1 (%10) ve 8/2 (%20) oranlarında atığa karıştırılması yoluyla EPA 1310B prosedürüne göre, kısa süreli ve nötral şartlarda gerçekleştirilen testlerde metal mobilitesinde istatistiksel olarak anlamlı bir azalma görülmemiştir.
- EPA 1310B prosedürü ile metal mobilizasyonunun genel olarak *T. thiooxidans* varlığı ile arttığı görülmüştür.
- EPA 1310B kapsamında elde edilen verilerle gerçekleştirilen PCA analizi ile sadece As yarı metalinin mobilizasyonu üzerinde *T. thiooxidans* varlığının bir etkisi görülmemiştir.
- EPA 1310B sonucuna göre Zn haricinde araştırılan diğer tüm metaller için, metallerin mobilizasyonu öncelikli olarak atıktaki ekstrakte edilebilir ve zayıf asitte çözünebilir fraksiyonunda bulunan metal miktarı ile doğru orantılı bulunmuştur.
- Atıklardaki indirgenabilir ve organik fraksiyonlarında bulunan metaller de ikincil öncelikli metal mobilizasyonuna katkıda bulunmaktadır.
- Bağlayıcı malzemelerin DAF fraksiyonlarında bulunan metallerin de kısa vadeli kinetik test sonucunda mobilize oldukları anlaşılmaktadır.
- EPA 1310B testi sonucunda bağlayıcı materyal kullanmaksızın gerçekleştirilen denemelerde Atık B'de bulunan As elementinin %0.22, B'nin %4.63, Mn'nin %0.4, Tl'nin %3.43 ve Zn'nin %2.21 oranında mobilize olduğu anlaşılmıştır.
- EPA 1310B testine göre bağlayıcı materyal kullanmaksızın gerçekleştirilen denemelerde Atık E'de bulunan As elementinin %3.39, B'nin %6.9, Mn'nin %1.61, Tl'nin %11.84 ve Zn'nin %0.75 oranında mobilize olduğu görülmüştür.
- Cd sadece *T. thiooxidans* varlığında mobilize olmuştur.

Bulgular bağlayıcı materyallerin metal/yarı metal türüne göre farklı etkiler gösterebileceğini işaret etmektedir. Bu durum araştırılan ve bundan sonra araştırılması planlanan bağlayıcı materyallerin farklı maden atıklarında metal mobilizasyonu yönünden bu çalışmada elde edilenlerden farklı neticeler verebileceği kanaatini doğurmuş olup, mevcut konunun farklı malzeme ve atık kullanımları ile araştırmaya açık olduğu sonucuna varılmıştır.

5 Kaynaklar

- [1] Salomons W. "Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention". *Journal of Geochemistry Exploration*, 52(1-2), 5-23, 2005.

- [2] Dudka S, Adriano DC. "Environmental impacts of metal ore mining and processing: a review". *Journal of Environmental Quality*, 26(3), 590-602, 1997.
- [3] Ahmari S, Zhang L. "Durability and leaching behavior of mine tailings-based geopolymer bricks". *Construction Building Materials*, 44, 743-750, 2013.
- [4] Gümgüm B, Öztürk G. "Chemical Speciation of heavy metals in the Tigris River sediment". *Chemical Speciation and Bioavailability*, 13(1), 25-29, 2001.
- [5] Nordstrom DK, Jenne EA, Ball, JW. *Redox equilibria of iron in acid mine waters*. Editor: Jenne EA. Chemical modeling in aqueous systems. 51-79, American Chemical Society, Washington, 1979.
- [6] Durkin TV, Herrmann JG. "Focussing the problems of Mining waste: An introduction to Acid Mine Drainage". EPA Seminar publication no. EPA/625/R-95/007, Managing environmental problems at inactive and Abandoned metal mine sites, 1994.
- [7] Akcil A, Koldas S. "Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies". *Journal of Cleaner Production*, 14, 1139-1145, 2006.
- [8] Bolan N, Kunhikrishnan A, Thangarajan R, Kumpiene J, Park J, Makino T, Kirkham MB, Scheckel K. "Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils-to mobilize or to immobilize?". *Journal of Hazardous Materials*, 266, 141-166, 2014.
- [9] Misra M, Yang K, Mehta RK. "Application of flyash in the agglomeration of reactive mine tailings". *Journal of Hazardous Materials*, 51, 181-192, 1996.
- [10] Bertocchi AF, Ghiani M, Peretti R, Zucca A. "Red mud and fly ash for remediation of mine sites contaminated with As, Cd, Cu, Pb and Zn". *Journal of Hazardous Material*, 134, 112-119, 2006.
- [11] Rios CA, Williams CD, Roberts CL. "Removal of heavy metals from acid mine drainage (AMD) using coal fly ash, natural clinker and synthetic zeolites". *Journal of Hazardous Materials*, 156, 23-35, 2008.
- [12] Costa MC, Santos ES, Barros RJ, Pires C, Martins M. "Wine wastes as carbon source for biological treatment of acid mine drainage". *Chemosphere*, 75, 831-836, 2009.
- [13] Songa H, Yimb GJ, Jib SW, Neculitac CM, Hwang T. "Pilot-scale passive bioreactors for the treatment of acid mine drainage: Efficiency of mushroom compost vs. mixed substrates for metal removal". *Journal of Environmental Management*, 111, 150-158, 2012.
- [14] Tao X, Li A, Yang H. "Immobilization of metals in contaminated soils using natural polymer-based stabilizers". *Environmental Pollution*, 222, 348-355, 2017.
- [15] California Mining Association. "Mine Waste Management". Edited and Authored by Hutchison I, Ellison RD. Sacramento, CA, 1991.
- [16] Çevre ve Şehircilik Bakanlığı. "Maden Atıkları Yönetmeliği". <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2015/07/20150715-3.htm> (31.03.2018).
- [17] Beesley L, Moreno-Jimenez E, Gomez-Eyles JL. "Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil". *Environmental Pollution*, 158, 2282-2287, 2010.
- [18] Boechar CL, Pistoia VC, Ludtke AC, Gianello C, Camargo FAO. "Solubility of Heavy Metals/Metalloid on Multi-Metal Contaminated Soil Samples from a Gold Ore Processing Area: Effects of Humic Substances". *Revista Brasileira de Ciencia do Solo*, 40:e0150383, 2016.
- [19] Gül S. "Balıkesir/Balya Pb-Zn Maden Atık Sahasının Biyojeokimyası ve Asidik Maden Drenajı Oluşumuna Etkilerinin Araştırılması". Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2014.
- [20] Güven D. "Heavy Metals Bioleaching in the Sediments of Izmir Inner Bay". PhD Thesis, Dokuz Eylül University, Izmir, Turkey, 2008.
- [21] DSMZ. "Growth mediums of *Thiobacillus spp*", retrieved May25, 2005 from http://www.dsmz.de/microorganisms/medium/pdf/DSMZ_Medium271.pdf (31.03.2018).
- [22] Standard Methods for the Examination Water and Wastewater. 18th edition. American Public Health Association, Washington DC, USA, 1992.
- [23] Franson MAH, Greenberg AE, Clesceri LS, Eaton AD. Standard Methods for the Examination Water and Wastewater. 18th edition. American Public Health Association, Washington DC, USA, 9-99, 1992.
- [24] Chen M, Ma LQ. "Comparison of three aqua regia digestion methods for twenty Florida soils". *Soil Science Society of America Journal*, 65, 491-499, 2001.
- [25] Rowell DL. *Soil Science: methods and applications*. Harlow, Essex: Longman Scientific & Technical, New York, Wiley, 1994. ISBN: 0582087848.
- [26] Lawrence RW, Jaffe S, Broughton LM. "In-house Development of the Net Acid Production Test Method". *Coastech Research*, 1988.
- [27] Brodie, MJ, Broughton LM, Robertson AM. "A Conceptual Rock Classification System for Waste Management and a Laboratory Method for ARD Prediction from Rock Piles". *Second International Conference on the Abatement of Acidic Drainage*. Montreal, Canada. 16-18 September 1991.
- [28] Rauret G, Lopez-Sanchez JF, Sahuquillo A, Rubio R, Davidson C, Ure AM, Muntau H. "Improvement of the BCR three-step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials". *Journal of Environment Monitoring*, 1, 57-61, 1999.
- [29] Method 1310B Extraction Procedure (EP) Toxicity Test Method and Structural Integrity Test. <https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-1310b-extraction-procedure-ep-toxicity-test-method-and-structural> (27.03.2018).
- [30] Cox PA. *The Elements : Their Origin, Abundance, and Distribution*. Oxford, UK, Oxford University Press, 1989.
- [31] Daniela K, Jakub E, Lukas P. "Effect of Compost Amendment on Heavy Metals Transport to Plant". *Mendelnet*, 249-254, 2015.
- [32] Ruttens A, Colpaert JV, Mench M, Boisson J, Carleer R, Vangronsveld J. "Phytostabilization of a metal contaminated sandy soil. II: Influence of compost and/or inorganic metal immobilizing soil amendments on metal leaching". *Environmental Pollution*, 144, 533-539, 2006.

Ek: As, Mn ve Zn için istatistiksel tablolar

Ek Tablo 1: Arsenik mobilitesine dair PCA sonuçları.

	Bileşenler		
	1	2	3
Bağ.%			0.966
Mobil.%	0.932		
S ⁻ , kg/t	-0.987		
CO ₃ ⁻ , kg/t	-0.997		
A _i , mg	0.726		-0.666
A-DAF, %	0.995		
A-İF,%	0.995		
A-OF,%	0.995		
A-KF,%	-0.995		
Bğ.i, mg		0.641	0.720
Bğ.-DAF,%		-0.981	
Bğ-L-İF,%		-0.981	
Bğ-OF,%		0.981	
Bğ-KF,%		0.981	

Ek Tablo 2: Arsenik mobilitesine dair PCA sonuçları (*T. thiooxidans* varlığında).

	Bileşenler		
	1	2	3
Bağ.%			0.954
T.Thio.			
Mobil.%	0.832		
S ⁻ , kg/t	-0.993		
CO ₃ ⁻ , kg/t	-0.991		
A _i , mg	0.686		-0.708
A-DAF, %	0.996		
A-İF,%	0.996		
A-OF,%	0.996		
A-KF,%	-0.996		
Bğ.i, mg			0.836
Bğ.-DAF,%		-0.999	
Bğ-L-İF,%		-0.999	
Bğ-OF,%		0.999	
Bğ-KF,%		0.999	

Ek Tablo 3: Mangan mobilitesine dair PCA sonuçları.

	Bileşenler		
	1	2	3
Bağ.%			0.972
Mobil.%	-0.730		
S ⁻ , kg/t	0.995		
CO ₃ ⁻ , kg/t	0.989		
A _i , mg	0.993		
A-DAF, %	-0.998		
A-İF,%	0.998		
A-OF,%	0.998		
A-KF,%	-0.998		
Bğ.i, mg			0.841
Bğ.-DAF,%		-0.997	
Bğ-L-KF,%		0.997	
Bğ-OF,%		0.997	

Ek Tablo 4: Mangane mobilitesine dair PCA sonuçları (*T. thiooxidans* varlığında).

	Bileşenler			
	1	2	3	4
Bağ.%			0.967	
T.Thio.				0.832
Mobil.%				0.874
S ⁼ , kg/t	0.998			
CO ₃ ⁼ , kg/t	0.995			
A _i , mg	0.996			
A-DAF, %	-0.999			
A-İF, %	0.999			
A-OF, %	0.999			
A-KF, %	-0.999			
Bğ.i, mg			0.856	
Bğ.-DAF, %		-0.996		
Bğ.-L-İF, %		0.996		
Bğ.-OF, %		0.996		

Ek Tablo 5: Çinko mobilitesine dair PCA sonuçları.

	Bileşenler		
	1	2	3
Bağ.%			0.971
Mobil.%			
S ⁼ , kg/t	0.994		
CO ₃ ⁼ , kg/t	0.993		
A _i , mg	0.980		
A-DAF, %	0.998		
A-İF, %	0.998		
A-OF, %	0.998		
A-KF, %	-0.998		
Bğ.i, mg		-0.600	0.728
Bğ.-DAF, %		0.997	
Bğ.-L-İF, %		0.997	
Bğ.-OF, %		-0.997	

Ek Tablo 6: Çinko mobilitesine dair PCA sonuçları (*T. thiooxidans* varlığında).

	Bileşenler			
	1	2	3	4
Bağ.%				0.957
T.Thio.			0.889	
Mobil.%			0.897	
S ⁼ , kg/t	0.996			
CO ₃ ⁼ , kg/t	0.995			
A _i , mg	0.988			
A-DAF, %	1.000			
A-İF, %	1.000			
A-OF, %	1.000			
A-KF, %	-1.000			
Bğ.i, mg		-0.565		0.756
Bğ.-DAF, %		0.995		
Bğ.-L-İF, %		0.995		
Bğ.-OF, %		-0.995		