

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BALIKESİR/BALYA Pb-Zn MADEN ATIK SAHASININ BİYOJEOKİMYASI
VE ASİDİK MADEN DRENAJ OLUŞUMUNA ETKİLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Serra GÜL

Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı

Uygulamalı Jeoloji Programı

MAYIS 2014

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BALIKESİR/BALYA Pb-Zn MADEN ATIK SAHASININ BİYOJEOKİMYASI
VE ASİDİK MADEN DRENAJ OLUŞUMUNA ETKİLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Serra GÜL
(505101311)**

Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı

Uygulamalı Jeoloji Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Nurgül ÇELİK BALCI

MAYIS 2014

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 505101311 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Serra GÜL**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**BALIKESİR/BALYA Pb-Zn MADEN ATIK SAHASININ BİYOJEOKİMYASI VE ASİDİK MADEN DRENAJİ OLUŞUMUNA ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Nurgül ÇELİK BALCI**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. M. Namık ÇAĞATAY**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Erol SARI
İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : **05 Mayıs 2014**
Savunma Tarihi : **06 Haziran 2014**

Aileme ve tüm sevdiklerime,

ÖNSÖZ

Artan nüfusla birlikte yeni maden kaynaklarının aranması ve özellikle düşük tenörlü maden yataklarının işletilmesi kaçınılmaz hale gelmiştir. Düşük tenörlü yatakların işletilmesi, çok miktarda kullanılmaz atıkların oluşmasına neden olmaktadır. Madencilik faaliyetleri sırasında ve sonrasında oluşan bu atıklar oksitlenerek yüksek metal içerikli asidik suların oluşmasına neden olmaktadır. Asidik maden drenajı (AMD) olarak tanımlanan bu oluşumlar su, toprak kirliliğine ve bir bütün olarak ekolojik hayata zarar vermektedir. Maden atıklarının çevreye zarar vermeden depolanması günümüzde sürdürülebilir madencilik için aranan en önemli kriterdir. AMD oluşum mekanizmalarının ve etkileyen faktörlerin ortaya konması, önceden problemlerin belirlenerek doğru ve etkili rehabilitasyon metotlarının geliştirilmesi, çevreye olan zararların en aza indirilmesi için gerekmektedir. İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, Jeoloji Mühendisliği programı kapsamında hazırlanan bu tez çalışmasında Balıkesir/Balya Pb-Zn maden atık sahası örneğinde AMD'ı oluşumunu etkileyen biyokeokimyasal faktörler arazi ve laboratuvar koşullarında araştırılmıştır. Tez çalışmalarım sırasında tecrübesini benimle paylaşan ve her konuda benden yardımını ve desteğini esirgemeyen tez danışmanım Doç. Dr. Nurgül ÇELİK BALCI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tez süresince Jeokimyasal analizlerin gerçekleştirilmesinde yardımlarını gördüğüm sayın hocam Yrd. Doç. Dr. M. Şeref SÖNMEZ'e teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca arazi çalışmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm değerli hocam Erol SARI'ya, bilgi birikimlerinden faydalandığım değerli bölüm hocalarıma, desteklerini her zaman hissettiğim çalışma arkadaşlarıma, tez çalışmalarım sırasında bana verdikleri büyük destekten dolayı Meryem MENEKŞE ve Cansu DEMİREL'e teşekkür ederim.

Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) 108Y177 no'lu proje kapsamında tamamlanan bu tez çalışmasında, sağlamış olduğu imkanlar için TÜBİTAK'a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım ve bütün hayatım boyunca bana maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ve her durumda yanımda olan sevgili aileme sonsuz teşekkürler.

Mayıs 2014

Serra Gül
(Jeoloji Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	2
1.2 Literatür Araştırması	2
2. ASİT MADEN DRENAJİ.....	7
2.1 Tanımı	7
2.2 Oluşumu	8
2.3 Bakteriyel Faaliyetlerin Etkisi.....	10
2.4 Asit Maden Drenajı Potansiyelinin Kestirimi	12
3. ÇALIŞMA ALANININ TANITILMASI	13
3.1 Konumu	13
3.2 Ulaşım ve Yerleşim	14
3.3 Morfolojik Özellikleri	14
3.4 İklimsel Özellikler	15
3.5 Çalışma Alanının Jeolojisi	16
3.6 Balya Cevher Oluşumları	18
3.7 Balıkesir /Balya Pb-Zn Maden Atık Sahası	19
4. MATERYAL ve METODLAR	31
4.1 Arazi Çalışmaları.....	31
4.2 Laboratuvar Çalışmaları	37
4.2.1 Jeokimyasal statik deneyler	37
4.2.1.1 Çamur pH deneyi	38
4.2.1.2 Standart asit baz hesaplama deneyi.....	40
4.2.1.3 pH 6 (nötrleştirme potansiyeli) deneyi.....	43
4.2.1.4 Net asit üretme deneyi.....	45
4.2.2 Balya Pb-Zn sahasında yapılan moleküler- mikrobiyolojik çalışmalar	47
4.2.3 Biyolojik ve kimyasal oksidasyon deneyleri	48
4.2.3.1 Bakteri kültürünün oksidasyon deneylerine hazırlanması	49
4.2.4 25°C Arsenopirit oksidasyon deneyleri.....	51
4.2.5 10°C ve 4°C Arsenopirit oksidasyon deneyleri.....	55
4.2.6 Balya Pb-Zn atıkları üzerinde yapılan oksidasyon deneyleri.....	56

5. BULGULAR ve TARTIŞMA	59
5.1 Balya Pb-Zn Atıklarının Metal Bileşimi	59
5.2 Balya Pb-Zn Maden Sahasından Toplanan Asidik ve Yüzey Sularının Major İyon ve Metal İçerikleri	61
5.3 Balya Pb-Zn Maden Atık Sahasında Tespit Edilen Mikroorganizma Türleri ..	65
5.4 Arsenopirit Oksidasyon Deneyleri	67
5.4.1 25°C Arsenopirit oksidasyon deneyleri	67
5.4.2 Düşük sıcaklık (10°C ve 4°C) arsenopirit oksidasyon deneyleri	72
5.5 25°C’de Atıklar Üzerinde Gerçekleştirilen Oksidasyon Deneyleri	79
5.6 Jeokimyasal Statik Test Değerlendirmeleri	84
5.6.1 Çamur pH’ı deneyinin değerlendirilmesi	84
5.6.2 Standart asit baz hesaplama deneyinin değerlendirilmesi	89
5.6.3 pH 6 (Nötrleştirme potansiyeli) deneyinin değerlendirilmesi	90
5.6.4 Net asit üretme deneyinin değerlendirilmesi	90
5.6.5 Jeokimyasal statik deneylerin yorumlanması	92
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	97
KAYNAKLAR	101
EKLER	107
ÖZGEÇMİŞ	117

KISALTMALAR

AD	: Asit Drenajı
AKD	: Asit Kaya Drenajı
AÜP	: Asit Üretme Potansiyeli
ABH	: Asit Baz Hesaplama
AMD	: Asit Maden Drenajı
DNA	: Deoksiribo Nükleik Asit
EC	: Elektriksel İletkenlik
EDX	: Energy- Dispersive X-Ray Microanalysis
Eh	: Redoks Potansiyeli
EPA	: Environmental Protection Agency
Gdna	: Genomik DNA
H₂O₂	: Hidrojen Peroksit
H₂SO₄	: Sülfirik Asit
HCl	: Hidroklorik Asit
ICP-MS	: İndüklenmiş Çift Plazma- Kütle Spektrometresi
l/sn	: 1 Saniyedeki Litre Değeri
M	: Molarite
m/sn	: Metre/ Saniye
mg/L	: 1 Litredeki Miligram Değeri
ml	: Mililitre
MOBGAM	: Moleküler Biyoloji ve Genetik Araştırmalar Merkezi
MTA	: Maden Tetkik Arama
mv	: Milivolt
N	: Normalite
NaOH	: Sodyum Hidroksit
NAÜP	: Net Asit Üretme Potansiyeli
NP	: Nötrleştirme Potansiyeli
Pb	: Kurşun
pH	: H^+ Aktivitesinin Eksi Logaritma
ppm	: Milyonda Bir
ppb	: Milyarda Bir
PZR	: Polimeraz Zincir Reaksiyonu
rpm	: Dakikadaki Devir Sayısı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
sn	: Saniye
SO₄	: Sülfat
UV	: Ultraviyole Işınları
XRD	: X Işını Kırınımı
XRF	: X Işını Floresansı
Zn	: Çinko
%	: Yüzde Değer
%ΣS	: Toplam Sülfür Yüzdesi
µg/L	: 1 Litredeki Mikrogram Değeri

$\mu\text{S/cm}$: Mikrosiemens/ Santim
 μm : Mikrometre

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1 : Fıçırdama testine göre kullanılan asit miktarı ve asit şiddeti	41
Çizelge 4.2 : Deneyde ilave edilen asit ve baz miktarı.....	43
Çizelge 4.3 : Deneylerde kullanılan besiyer bileşimi.	49
Çizelge 5.1 : Balya Pb-Zn maden atık sahasında tespit edilen Fe(II) ve sülfür oksitleyen türler.....	65
Çizelge 5.2 : AS1 asidik sediment örneğinde 16SrDNA dizi analizi sonucu elde edilen tür ve alt gruplar.....	66
Çizelge 5.3 : Standart ABH testi için yapılan numunelerde NAÜP değerinin yorumlanması (Brodie ve diğ, 1991)	89
Çizelge 5.4 : Deney sonucunda numunelerin net asit üretme potansiyelleri.....	90
Çizelge 5.5 : Deney sonucunda numunelerin nötrleştirme potansiyelleri.	90
Çizelge 5.6 : NAÜ testi için yorumlama klavuzu (Environmental Australia, 1997).....	91
Çizelge 5.7 : Sülfidik atıkların sınıflandırma kriteri (Miller; 1997,1998).....	91
Çizelge 5.8 : Deney sonucunda nemunelerin net asit üretme miktarları	92
Çizelge 5.9 : Statik testlerin birlikte değerlendirilmesi	93

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Asit maden drenajı oluşumunun şematik gösterimi.....	10
Şekil 3.1 : Çalışma alanının yer bulduru haritası.....	13
Şekil 3.2 : Bölgedeki yükseltilerden bir görüntü.....	15
Şekil 3.3 : Çalışma alanına ait jeoloji haritası (Akyol,1976)	18
Şekil 3.4 : Balya Pb-Zn maden atık sahasının uydu görüntüsü	20
Şekil 3.5 : Balya Pb-Zn atık sahasındaki izabe atıklardan görüntü.....	21
Şekil 3.6 : Balya Pb-Zn flotasyon ve izabe atıklarından görüntü.....	21
Şekil 3.7 : Balya Pb-Zn flotasyon ve izabe atıklarından ve eski flotasyon tesisinden görüntü	22
Şekil 3.8 : Balya flotasyon atıklarından görüntü	22
Şekil 3.9 : Balya flotasyon atıklarından diğer bir görüntü.....	23
Şekil 3.10 : Ocaklardan çıkarılmış olan düşük tenörlü, işlenmiş cevher ve yan kayaçlar	23
Şekil 3.11 : Atıkların ayrışması sonucu oluşan asidik geçici göller.....	24
Şekil 3.12 : Flotasyon atıkları etrafında oluşan düşük pH'lı geçici göller	25
Şekil 3.13 : Atıkların oksidasyon sonucu oluşan küçük ölçekli, asidik gölet oluşumlarından örnekler... ..	25
Şekil 3.14 : Atıkların oksidasyonu sonucu oluşan küçük ölçekli, asidik gölet	26
Şekil 3.15 : Asidik sularla yıkanan liç olan kayaçlardan örnekler	26
Şekil 3.16 : Asidik sularla yıkanan liç olan kayaçlardan örnekler.....	27
Şekil 3.17 : Atıkların yağmurlarla etrafa taşınması	27
Şekil 3.18 : Atıklarla etrafa taşınan ve oksitlenen düşük tenörlü cevher ve yan kayaçlar	28
Şekil 3.19 : Maden Deresine ulaşan asidik suların dereye meydana getirdiği renk değişimi.....	28
Şekil 4.1 : Çalışma alanına ait örnekleme haritası.....	32
Şekil 4.2 : Su ve sediman örnekleme yapılan AS1 göletinden örnek	33
Şekil 4.3 : Pasaların Maden Deresine ulaştığı kesimde su ve sediment örnekleme noktası	34
Şekil 4.4 : Atıkları kesen Maden Deresinde yerinde fizokimyasal ölçümlerlerden görüntü	35
Şekil 4.5 : Temmuz 2012 döneminde asidik gölet sularında yerinde pH ölçümü	35
Şekil 4.6 : Mikrobiyolojik çalışmalar için örnekleme çalışmaları	36
Şekil 4.7 : Moleküler ve mikrobiyolojik çalışmalar için örnek alımı	36
Şekil 4.8 : A1 atığında yarma açma çalışmaları	37
Şekil 4.9 : Çamur pH deneyi için numunelerin hazırlanması	39
Şekil 4.10 : Numunelerde gerçekleştirilen pH, EC ölçümü	39
Şekil 4.11 : %25'lik HCl ile fişirdama testi için örneklerle asit damlatılması	41
Şekil 4.12 : %25'lik HCl ile fişirdama testinde köpüren örnekler.....	42
Şekil 4.13 : ABH deneyinde sıcak su banyosunda 85°C'de tutulan örnekler	42

Şekil 4.14 : Numunenin karıştırıcıda 15 dk bekletilmesi	44
Şekil 4.15 : Örneğin pH 6'ya titrasyonu	44
Şekil 4.16 : Numunelerin çeker ocakta bekletilmesi.	46
Şekil 4.17 : Sıcak su banyosunda 70°C 'de tutulan örnekler	46
Şekil 4.18 : NAÜ tayini için NaOH ile örneklerin titrasyonu.	47
Şekil 4.19 : A.Thiooxidans bakterisinin büyütülmesi.....	50
Şekil 4.20 : Kükürt üzerinde büyüyen A.Thiooxidans bakterisinin mikroskop altında görünümü	50
Şekil 4.21 : Saf kültürün büyümesi sırasında çözeltideki pH değişimi	51
Şekil 4.22 : İlk aşama: boyutlandırma	52
Şekil 4.23 : İkinci aşama: strelizasyon- etil alkol yıkama	52
Şekil 4.24 : Üçüncü aşama: laminar kabin içinde UV altında sterilizasyon.....	53
Şekil 4.25 : A) Laminar kabin içerisinde arsenopirit deneylerinin kurulumu B) Steril koşullarda örnek alımı. C) Yeni çözelti.....	54
Şekil 4.26 : 25°C arsenopirit oksidasyon deneylerinden görüntü	55
Şekil 4.27 : 10°C arsenopirit oksidasyon deneylerinden görüntü.	56
Şekil 5.1 : Balya maden atıklarının metal içerikleri	59
Şekil 5.2 : A1 atıkları içerisinde açılan yarmanın farklı kesimlerinden alınan örneklerin metal içerikleri	60
Şekil 5.3 : Asidik maden drenaj sularının major anyon ve katyon içerikleri	62
Şekil 5.4 : Maden Deresi yüzeysu örneklerinin major anyon ve katyon içerikleri... ..	62
Şekil 5.5 : Asidik maden sularının metal içerikleri	64
Şekil 5.6 : Maden Deresinden alınan yüzey su örneklerinin metal içerikleri	64
Şekil 5.7 : 25°C pH 2 biyolojik ve kimyasal arsenopirit oksidasyon deneylerinin sülfat ve pH değerleri	67
Şekil 5.8 : 25°C pH 2 biyolojik arsenopirit oksidasyon deneylerinin Fe(II) _{aq} , Fe _(top) , arsenik değerleri.	67
Şekil 5.9 : 25°C pH 2 kimyasal arsenopirit oksidasyon deneylerinin Fe(II) _{aq} , Fe _(top) , arsenik değerleri.	68
Şekil 5.10 : 25°C pH 4 biyolojik ve kimyasal arsenopirit oksidasyon deneylerinin sülfat ve pH değerleri.	68
Şekil 5.11 : 25°C pH 4 biyolojik arsenopirit oksidasyon deneylerinin Fe(II) _{aq} , Fe _(top) , arsenik değerleri.	69
Şekil 5.12 : 25°C pH 4 kimyasal arsenopirit oksidasyon deneylerinin Fe(II) _{aq} , Fe _(top) , arsenik değerleri.	69
Şekil 5.13 : 25°C pH 2'de arsenopiritin biyolojik oksidasyonu sonucu elde edilen SEM görüntüsü ve EDX sonucu.....	70
Şekil 5.14 : 25°C pH 2'de arsenopiritin kimyasal oksidasyonu sonucu elde edilen SEM görüntüsü ve EDX sonucu.....	71
Şekil 5.15 : 10°C pH 2 biyolojik ve kimyasal arsenopirit oksidasyon deneylerinin sülfat ve pH değerleri	72
Şekil 5.16 : 10°C pH 2 biyolojik arsenopirit oksidasyon deneylerinin Fe(II) _{aq} , Fe _(top) , arsenik değerleri	73
Şekil 5.17 : 10°C pH 2 kimyasal arsenopirit oksidasyon deneylerinin Fe(II) _{aq} , Fe _(top) , arsenik değerleri	73
Şekil 5.18 : 10°C pH 4 biyolojik ve kimyasal arsenopirit oksidasyon deneylerinin sülfat ve pH değerleri	74
Şekil 5.19 : 10°C pH 4 biyolojik arsenopirit oksidasyon deneylerinin Fe(II) _{aq} , Fe _(top) , arsenik değerleri	74

Şekil 5.20 : 10°C pH 4 kimyasal arsenopirit oksidasyon deneyinin Fe(II)aq, Fe(top), arsenik değerleri	75
Şekil 5.21 : 4°C pH 2 biyolojik ve kimyasal arsenopirit oksidasyon deneyinin sülfat ve pH değerleri	75
Şekil 5.22 : 4°C pH 2 biyolojik arsenopirit oksidasyon deneyinin Fe(II)aq, Fe(top), arsenik sonuçları.....	76
Şekil 5.23 : 4°C pH 2 kimyasal arsenopirit oksidasyon deneyinin Fe(II)aq, Fe(top), arsenik sonuçları.....	76
Şekil 5.24 : 4°C pH 4 biyolojik ve kimyasal arsenopirit oksidasyon deneyinin sülfat sonuçları	77
Şekil 5.25 : 4°C pH 4 biyolojik arsenopirit oksidasyon deneyinin Fe(II)aq, Fe(top), arsenik sonuçları.....	77
Şekil 5.26 : 4°C pH 4 kimyasal arsenopirit oksidasyon deneyinin Fe(II)aq, Fe(top), arsenik sonuçları.....	78
Şekil 5.27 : 25°C atık biyolojik ve kimyasal oksidasyon deneyinin sülfat sonuçları	80
Şekil 5.28 : 25°C atıkların biyolojik oksidasyonu sonucu elde edilen pH, Fe(II)aq, Fe(top) sonuçları	80
Şekil 5.29 : 25°C atık oksidasyon deneyleri sırasında Fe'in zamana bağlı değişimi	81
Şekil 5.30 : 25°C atık oksidasyon deneyleri sırasında Ni'in zamana bağlı değişimi	81
Şekil 5.31 : 25°C atık oksidasyon deneyleri sırasında Cu'in zamana bağlı değişimi	82
Şekil 5.32 : 25°C atık oksidasyon deneyleri sırasında Zn'nun zamana bağlı değişimi	82
Şekil 5.33 : 25°C atık oksidasyon deneyleri sırasında As'in zamana bağlı değişimi	82
Şekil 5.34 : 25°C atık oksidasyon deneyleri sırasında Cd'un zamana bağlı değişimi	83
Şekil 5.35 : 25°C atık oksidasyon deneyleri sırasında Pb'un zamana bağlı değişimi	83
Şekil 5.36 : Çamur pH'ı yöntemiyle A1-1 örneğinin zamana bağlı pH, EC değişimi.....	85
Şekil 5.37 : Çamur pH'ı yöntemiyle A1-5 örneğinin zamana bağlı pH, EC değişimi.....	86
Şekil 5.38 : Çamur pH'ı yöntemiyle A1-10 örneğinin zamana bağlı pH, EC değişimi.....	86
Şekil 5.39 : Çamur pH'ı yöntemiyle A2 örneğinin zamana bağlı pH, EC değişimi..	87
Şekil 5.40 : Çamur pH'ı yöntemiyle A3 örneğinin zamana bağlı pH, EC değişimi..	87
Şekil 5.41 : Çamur pH'ı yöntemiyle A4 örneğinin zamana bağlı pH, EC değişimi...	88
Şekil 5.42 : Çamur pH'ı yöntemiyle A5 örneğinin zamana bağlı pH, EC değişimi..	88
Şekil 5.43 : Balya maden sahasında Pirit oksidasyonu için geliştirilen reaksiyon modellemesi	95
Şekil 5.44 : Balya atık sahası için oluşturulan biyojeokimyasal model	96

BALIKESİR/BALYA Pb-Zn MADEN ATIK SAHASININ BİYOJEOKİMYASI VE ASİDİK MADEN DRENAJ OLUŞUMUNA ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Asit maden drenajı (AMD), madencilik faaliyetleri sırasında ve/veya sonrasında gelişen en yaygın çevre problemlerinden biridir. Sülfür içeren atıkların madencilik alanlarında depolanması sürecinde atmosferik oksijene ve suya maruz kalan bu atıklar oksitlenmeye başlayarak AMD gelişimine neden olurlar. Yüksek sülfat ve asiditeye ($\text{pH} < 3$) sahip bu aşırı jeokimyasal ortamlar birçok değişik mikroorganizma türü (bakteri, arkea) içermektedir. Bu aşırı jeokimyasal ortamlarda bulunan mikroorganizmalar, AMD'ı gelişimini denetleyen ana etkenlerden biridir. Bakterilerin değişik ortamlarda yaygın olarak bulunması ve farklı mineralleri kullanarak, yaşamları için gerekli olan enerjiyi elde etme çabaları, birçok elementin çözünmesini, taşınmasını ve çökmesini doğrudan kontrol etmektedir. Özellikle son yıllarda, moleküler biyoloji tekniklerinin gelişmesi, bakteriyel faaliyetlerin jeokimyasal işlemlere olan etkilerini daha açık bir şekilde ortaya koymuştur.

Asidik maden drenajının düşük ph ve yüksek derişimlerde çözünmüş metal ve sülfatları içermesi nedeniyle çevreye potansiyel olarak zarar vermektedir. Eğer AMD'nin oluşumu önlenemez veya kontrol edilemezse; toplanmalı, çevreye zarar bırakılmadan önce ağır metal konsantrasyonu ve askıda katı madde miktarını azaltmak ve asitliğini bertaraf etmek için önlem alınmalıdır.

Tez kapsamında çalışılan Balya (Balıkesir) Pb-Zn maden sahası Türkiye'nin en eski ve en büyük maden sahalarından biridir. Bölgede Permiyen yaşlı kireçtaşı blokları içeren ve Balya Formasyonu olarak bilinen Triyas yaşlı sedimanter kayaçlar ile Tersiyer yaşlı volkanik kayaçlar yüzeyler. Balya Formasyonu ince taneli kumtaşı, iri taneli siltaşı ve pelitik şeyllerden oluşur. Bu birim içindeki kireçtaşı blokları ise feldspat, mika kırıntılı ve yer yer kalsit damarları içeren mikrobiyosparit özelliğindedir. Pb-Zn cevherleşmesinin ilişkili olduğu volkanik kayaçlar özellikle dasit ve andezitlerdir. Madenin bulunduğu dokanak zonlarında skarn mineralleri gelişmiştir. Karşılaşılan başlıca cevher mineralleri magnetit, pirit, pirotin, arsenopirit, kalkopirit, markazit, galenit ve sfalerittir. Ayrıca, altere dasitlerin içinde saçılmış cevherleşmeler de vardır. Saçılmış olarak pirit, galenit ve sfalerit mineralleri izlenmektedir. Roma döneminde işletildiği bilinen bu sahada önemli oranda maden atığı ve flotasyon ürünü malzeme Maden Deresi yanında ve Maden Deresini besleyen yan derelerin taşkın yataklarında hiçbir önlem alınmadan depolanmıştır.

Atmosfere maruz kalan bu atıklar zamanla oksitlenerek yüksek metal ve sülfat içerikli düşük pH'lı suların gelişmesine neden olmuştur. Maden atıklarından kaynaklanan asidik maden drenajının (AMD) gerek Maden Deresine gerekse de çevrede küçük göletçikler halinde biriktiği tespit edilmiştir.

Maden atıkları, dere ve asidik gölet sedimanlarından alınan örnekler üzerinde yapılan analizlerde bu örneklerin önemli oranda metal içerdikleri belirlenmiştir.

Söz konusu sahada AMD'nı etkileyen faktörlerin ortaya konması, sahada uygulanacak doğru ve etkili rehabilitasyon çalışmaları için önemlidir. Bu amaçla sunulan tez kapsamında Balya Pb-Zn maden atık sahasında AMD oluşumu jeokimyasal, moleküler-mikrobiyolojik teknikler bir arada kullanılarak araştırılmıştır. Bu bağlamda tez kapsamında, AMD'nin oluşumunu kontrol eden biyojeokimyasal faktörler deneysel ve arazi çalışmaları ile detaylı olarak araştırılmıştır. Arazi çalışmaları kapsamında atıklardan, atıkların içinde gelişen değişik boyuttaki asidik maden drenaj göletlerinden ve atıkların ulaştığı Maden Deresinden su ve sediman örneklemeleri yapılmıştır. Tüm su örneklerinin fizikokimyasal özellikleri (pH, Eh, T°C) yerinde tayin edilmiş; major iyon ve metal içerikleri ise ICP-MS kullanılarak laboratuvar da tespit edilmiştir. Tüm katı örneklerin element içerikleri XRF ile tayin edilmiştir. Tez süresince tüm jeokimyasal analizler İTÜ Adnan Tekin Malzeme Bilimleri Araştırma Merkezinde yapılmıştır. Alınan tüm sediman örneklerinde moleküler biyoloji teknikleri ile mikroorganizma tür tanımlamaları yapılmıştır.

Arazi çalışmalarını takiben laboratuvar da farklı fizikokimyasal koşullarda (4,10,25 °C ile pH 2 ve 4) kimyasal ve biyolojik arsenopirit oksidasyon deneyleri yapılmıştır. Yine araziden alınan maden atıkları üzerinde oksidasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Tüm biyolojik oksidasyon deneylerinde arazide tespit edilen *A. thiooxidans* bakteri türü kullanılmıştır.

Bu çalışmaların yanı sıra, asit maden drenajının kaynağını bulmak amacıyla maden atıklarından alınan örnekler üzerinde jeokimyasal statik testler uygulanarak örneklerin asit üretme potansiyeli belirlenmiştir.

Tez kapsamında tamamlanan arsenopirit oksidasyon deneyleri sonucunda sülfat, As ve Fe_{tot} değerleri dikkate alındığında arsenopiritin en hızlı 25°C biyolojik deney koşullarında oksitlendiğini ortaya koymuştur. Deneyler sonucunda arsenopirit üzerinde gerçekleştirilen SEM-EDX analizlerinde arsenopirit üzerinde Fe-oksit oluşumları tespit edilmiştir. Arsenopirit biyolojik ve kimyasal oksidasyon oranları 10°C ve 4°C deneylerinde düşme göstermiş, en düşük oksidasyon oranı 4°C'de ölçülmüştür. Balya atıkları üzerinde gerçekleştirilen liç deneylerinde en yüksek metal salınımı biyolojik liç deneylerinde tespit edilmiştir.

Balıkesir-Balya Pb-Zn atık sahasında gerçekleştirilen moleküler-mikrobiyolojik çalışmalar sonucunda sahada birçok mikroorganizma türü tespit edilmiştir. Sahada gerçekleşen ayrışma ve oksidasyon reaksiyonlarında S ve Fe(II) oksitleyen /Fe(III) indirgeyen bakterilerin ana rolü oynadığı ortaya konmuştur. Bunlara ek olarak, sahada henüz tanımlanmamış birçok yeni tür tespit edilmiştir. Bu mikroorganizmaların hangi gruba dahil oldukları ve regüle ettikleri reaksiyonların neler olduğu henüz ortaya konmamıştır ve detaylı bir moleküler-mikrobiyolojik çalışma gerektirmektedir. Piritin oksitlenerek çözünmesi şeklinde başlayarak, Fe(II) oksidasyonu ve Fe(III) indirgenmesi şeklinde devam eden biyojeokimyasal reaksiyonlar sahada atıkların ayrışmasına neden aktif bir mikrobiyal topluluğun ve işbirliğinin olduğunu göstermektedir. Piritin oksitlenmesi sırasında oluşan asit, galen ve sfaleritin çözünmesine ve yüzeyinde kükürt oluşumlarına neden olmaktadır. Sahada tespit edilen *Acidithiobacillus spp* türleri özellikle kükürtü oksiteleyerek bu minerallerin biyolojik olarak çözünmesine ve metallerin serbest kalmasına neden olduğu deneysel çalışmalarda ortaya konmuştur.

Arazide tespit edilen Fe(III) indirgeyen mikroorganizmalar sahada aktif bir Fe döngüsünün varlığını ve Fe-oksitlerin indirgenmesi ve bünyelerindeki metallerin serbest kaldığına işaret etmektedir. Atık sahasında oluşan bu sinjenetik işbirliği, ortamdaki Fe, S, C ve O element döngülerini regüle ederek, AMD'nin oluşumunu kontrol eden biyojeokimyasal reaksiyonların gelişmesine neden olmaktadır. Ayrıca hazırlanan bu tez çalışmasıyla moleküler biyoloji-jeoloji bilim dallarını içeren bir çalışma yapılmış olacaktır. Bu çalışmanın sonuçları, farklı çevre problemlerinin çözümüne ilişkin veri sağlaması açısından önemlidir.

BIOGEOCHEMISTRY OF BALIKESİR–BALYA Pb-Zn MINE WASTES AND INVESTIGATION OF THEIR EFFECTS ON THE GENERATION OF ACID MINE DRAINAGE

SUMMARY

Acidic mine drainage (AMD) is one of the most common environmental problems associated with mining activities in the world. Mine wastes deposited around the mines and left open to atmosphere undergone oxidation reactions with water and oxygen cause generation of AMD. These extreme environments with high sulfate and high acidity ($\text{pH} < 3$) contain various microorganisms such as bacteria and archaea. The microorganisms determined in extreme geochemical conditions of acid mine drainage are the main factors causing the formation of AMD. Microorganisms, that are widespread in various environments such as soil, water and sediments, regulate geochemical element cycles conditions and therefore it is crucial to elucidate role of microbial processes.

Balya Pb Zn mine wastes site subject to the thesis is one of the oldest and largest mine sites in Turkey. In the mine site known as operated during Roman time large amount of mine waste and flotation items containing significant amount of metals such as Pb, Zn and Fe has been stored without taking any precautions at besides Maden river and where feeding the flood plain of side gutters. Oxidation of these wastes caused the development of water with high sulfate and high acidity. In order to develop proper and effective rehabilitation methods, it is important to elucidate the factors controlling AMD generation in the subject site. For these purposes biogeochemical factors controlling AMD generation in the Balya Pb Zn mine waste site were investigated in the field and laboratory conditions by using modern geochemical, molecular-microbiological techniques in detail.

During the field studies (April-July 2012) water and sediment samples were collected from wastes, acidic drainage pond developed around the waste and Maden River crossing the wastes. Physicochemical parameters (pH , Eh , $T^{\circ}\text{C}$) of the water samples were determined *insitu*, major ions and metal contents were analysed by ICP-MS at Adnan Tekin Materials Science Research Center, İTÜ.

Elemental composition of the solid samples were determined by XRF method. In addition to geochemical studies, molecular biology techniques were applied to all the sediment samples to identify microbial species. Following field studies, biological and chemical arsenopyrite oxidation experiments were set up in the laboratory under various physicochemical conditions (4, 10, 25°C ile pH 2 ve 4). Furthermore, biological and chemical oxidation experiments were set up with the mine wastes at the laboratory conditions. *A. thiooxidans* identified in the mine wastes site was used in the all biological experiments.

In addition to oxidation experiments, geochemical static tests were applied to various wastes to examine acid production potential of the wastes deposited in the field.

The oxidation of sulfide rich rocks and wastes, mostly left over from Balya Pb-Zn mining activities, is generating acidic water with low pH (2.7), and high metals containing up to 1.88 mg/L Pb, 24 mg/L Zn, 2.5 mg/L As ve 17 mg/L Cu. An inverse correlation between pH and metal concentrations is evident in all water samples from acidic and surface water. Among all waters sampled, acidic waters from acidic ponds have the lowest pH (2.7) and highest concentrations of Cu,Pb,Zn, As, which result from oxidation of sulfide-rich waste in the mine tailings.

The results of leaching experiments accomplished during the thesis suggested that biological oxidation of arsenopyrite and wastes caused the more metal release into the solution in general. Based on the concentration of sulfate, As and Fe_{tot}, arsenopyrite was oxidized faster at 25°C under aerobic biological conditions compared to chemical experiments. The oxidation rate diminished with the decreasing temperature and the lowest oxidation rate were measured at 4°C experiment. SEM-EDX analysis carried out on the arsenopyrite surface obtained from at 25°C indicated Fe-oxides formations suggesting preferential As release into solution. Consistent with the arsenopyrite experiments, the highest metal release from the wastes were determined from the biological leaching experiments relative to chemical counterpart.

The diverse microbial populations were determined at the Balya Pb-Zn mine waste site by using molecular nad microbiological techniques. The sulfur and Fe(II) oxidizing bacteria along with Fe(III) reducing bacteria played the main role during weathering and oxidation of sulfur minerals in the field site. As in the experimental studies, secondary mineral formation were also determined in the field especially those contain As and Pb. It was determined that the Fe(III) reducing microorganisms control the elements cycles in the field by reducing Fe-oxides containing metals. In addition, uncultured microorganisms were also determined in the field which require further molecular-microbiological investigations in order to elucidate their role and metabolic activity in the field. The oxidation of pyrite and subsequent Fe(II) oxidation and Fe(III) reducing biogeochemical reactions determined in the field indicate the active microbial populations causing weathering of sulfur minerals at the mine waste site.

The diverse microbial populations were determined at the Balya Pb-Zn mine waste site by using molecular nad microbiological techniques. Total microorganisms were determined by using 16S rDNA molecular methods. Molecular analysis of 16S rDNA gene sequences from the acidic sediment and the sediment from Maden Creek show the dominance of S and Fe-oxidizing prokaryotes belonging to *Acidithiobacillus spp.* genus in the primary drainage communities. *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans*, the two sulfur-oxidizing species most commonly isolated from acidic drainage waters, are widely considered to be significant contributors to AMD generation. Relatively small populations of *Sulfobacillus spp.* were also determined. Moreover, species belong to *Thiobacillus spp.* and *Thiovirga spp.* genus were only determined on the sediment samples from Maden creek with low acidity relative to acidic sediment. In addition, uncultured microorganisms were also determined in the field which require further molecular-microbiological investigations in order to elucidate their role and metabolic activity in the field. Molecular biological and geochemical data suggest that S and Fe cycles are regulated by a dynamic microbial population in the tailing site. The sulfur and Fe(II) oxidizing bacteria along with Fe(III) reducing bacteria played the main role during weathering and oxidation of sulfur minerals in the field site.

It was determined that the Fe(III) reducing microorganisms control the elements cycles in the field by reducing Fe-oxides containing metals. As in the experimental studies, secondary mineral formation were also determined in the field especially those contain As and Pb . Also, identification of Fe oxidizer and reducer along with Fe-oxides (e.g. Jarosite, plumbojarosite and goethite) in the sediments of acidic ponds indicate significance of microbial Fe cycle governing mobilization and redistribution of the metals in the tailings site.

Microbial pyrite oxidation is the main biogeochemical reactions controlling acid production in the field. The acid produced by biological oxidation of pyrite further attack to galena and sphalerite producing elemental sulfur on the surface of the minerals and creating conditions for the activity of *Acidithiobacillus spp*; *Thiobacillus spp*. *Acidithiobacillus spp*; *Thiobacillus spp*. All these sulfur oxidizer microorganisms oxidized the elemental sulfur causing release of metals. Therefore, acid leaching and microbial oxidation of galena and sphalerite is the main source of toxic metals released into the environment. Our results showed that the oxidation of pyrite, subsequent Fe(II) oxidation and Fe(III) reducing biogeochemical reactions determined in the field are the main controlling steps causing weathering of sulfur minerals and production of acidic water at the mine waste site.

1. GİRİŞ

Doğada yaygın olarak bulunan metal sülfür mineralleri, yüzey/yeraltı madencilik aktiviteleri sırasında parçalanıp ufalandığından atmosferik oksijen ve su ile olan teması artar ve oksitlenmeye başlarlar. Kompleks biyo/jeokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği bu oksidasyon işlemleri sonrasında, yüksek sülfat ve metal içerikli, düşük pH'lı asidik maden drenaj (AMD) sahaları denen jeokimyasal oluşumlar meydana gelir. Doğada kendiliğinden oluştuğu gibi, madencilik aktiviteleri sırasında ve/veya sonrasında hızlanan bu oluşumların en önemli karakteristiği çözünmüş maddelerce (100-100.000 mg/L) ve metallerce (Cu, Cd, Pb, Ni, As, Zn, Fe, Mn, Al vb.) zengin sular içermeleridir (Singer and Stumm, 1970; Schippers ve diğ, 1996, 2001, 2002; Nordstrom ve Alpers, 1999; Schippers ve Sand, 1999; Brett ve Banfield, 2003). Özellikle toksik metaller açısından zengin bu asidik sular, yüzey ve yeraltı sularına karışarak ekolojik hayat için tehdit oluşturmakta; kimi zamansa yok etmektedir. Bu tür sahaların oluşmasının engellenmesi ve oluşan sahaların rehabilitasyonu için yöntemlerin geliştirilmesi, öncelikle metal sülfür minerallerinin oksidasyon mekanizmalarının anlaşılmasına bağlıdır. AMD'nin oluşumu fiziksel, kimyasal ve biyolojik prosesleri içeren kompleks jeokimyasal süreçler içermektedir. Özellikle son yıllarda, gelişen moleküler-mikrobiyolojik tekniklerle AMD'ı içeren sahalarda yapılan moleküler ekoloji çalışmaları, sanılanın aksine bu tür ortamlarda çeşitli mikroorganizma türlerinin yaygın olarak bulunduğunu ortaya koymuş ve sülfür minerallerinin oksidasyonunda mikrobiyal faaliyetlerin önemine işaret etmiştir. Özellikle, Fe(II) ve metal sülfür minerallerini oksitleme yeteneğine sahip asidik koşullarda hayatını devam ettirebilen *Acidithiobacillus spp.* familyasına bağlı bakteri türleri, bu sahalarda oldukça yaygın olarak bulunmaktadır (Brett, J. B and Jillian F. B, 2003). Bu nedenle, herhangi bir ortamda AMD'ı gelişim mekanizmasının anlaşılması için ortamda bulunan mikrobiyal türlerin ve oluşan biyojeokimyasal reaksiyonların belirlenmesi doğru ve ucuz rehabilitasyon metotlarının geliştirilmesi için kaçınılmazdır.

Etkili ve ucuz rehabilitasyon stratejilerinin geliştirilmesi öncelikle AMD'ı oluşum mekanizmalarının ve mikrobiyolojik faaliyetlerin detaylı olarak ortaya konması gerekliliğini doğurmuş ve bu tezin en önemli motivasyon kaynağı olmuştur. Yapılan bu tez çalışması ile ilk defa Balıkesir-Balya Pb-Zn maden atık sahasının mikrobiyal türleri belirlenmiş ve sahada AMD'nı gelişimine etkileri laboratuvar ve arazi çalışmaları ile ortaya konmuştur.

1.1 Tezin Amacı

Hazırlanan tezin amacı, Balya Pb-Zn maden atık sahasının mikrobiyal türlerini belirleyerek, atıkların içerdii metal sülfür minerallerinin oksidasyonundaki rollerinin ve dolayısıyla AMD'ı oluşumuna etkilerinin laboratuvar ve arazi çalışmaları ile ortaya koyarak rehabilitasyon çalışmaları için gerekli alt yapı bilgilerini oluşturmaktır.

1.2 Literatür Araştırması

Adams ve diğ (1963), piritin kimyasal oksitlenmesi sonucunda suda, proton, sülfat ve iki değerlikli demir konsantrasyonları yükselir. İndirgenmiş demir ve oksijenin eş zamanlı varlığı demir ile sülfürü oksitleyen asitsever bakterilerin gelişip büyümesine katkı yaptığını belirtmiştir.

Fergusson ve Erickson (1988), AMD'ı üretimini sağlayan faktörleri üç gruba ayırarak; birincil faktörlerin oksidasyon reaksiyonları gibi asit üretimi faaliyetlerini, ikincil faktörlerin nötralizasyonu ya da reaksiyona giren diğer mineralleri, üçüncül faktörlerin maden atıklarının fiziksel özelliklerini kapsadığını ifade etmiştir.

Paktunç (1998), asit maden drenajını kontrol eden faktörleri iki grubu ayırmıştır. Bunların, kaynak faktörler; sülfürlerin ve asit nötrleştirme özelliği taşıyan minerallerin tipi, bolluğu ve dağılımı, kayacın tipi, dokusu, tane boyutu, bolluk hacmi, sıkışma ve ayrışma dereceleri, ikincil faktörler; iklim, yağış, havanın nemi, hidrojeolojik koşullar, atık hacmi ve depolama yöntemi olduğunu belirtmiştir.

EPA (1994), Environment Australia (1997), asidik drenaj oluşumunu ilk adımı olan demir sülfür mineralinin oksitlenmesi asgari bazı şartlara bağlıdır.

Bunun için öncelikle bir araya gelmesi gereken üç temel öge demir sülfür minerali, oksitleyici olan su veya atmosferdir. Diğerlerinin doğrudan ya da dolaylı olarak tepkimeleri kontrol eden faktörler olduğunu belirtmiştir.

Nicholson ve Scharer (1994), sülfürlü minerallerin yüzey alanı ve tane boyutundaki farklılıkların nötralizasyon sürecini ve oksidasyon hızını ve AMD'nin kimyasal özelliğini etkilediğini belirtmiştir.

Mills (2007), demirin mikroorganizmalarca oksitlenmesi daha çok ortamın pH değeri 4'den küçük olduğunda ön plana çıkarken, sülfürlerde bu aralık genişlemekte, sülfür biyooksitlenmesi pH 1,9-8,5 aralığında gerçekleşebilmektedir. Aslında, geniş bir pH aralığında gerçekleşen biyokimyasal olayların, farklı bakterilerce birbirini takip eder şekilde gerçekleştirildiği ileri sürülmüştür.

Kontopoulos ve diğ, (1996), Kontopoulos ve diğ, (1996), asit maden drenajı oluşum mekanizmasının çözülebilmesi için maden alanı ile birlikte yakın çevresinin jeolojisine, hidrojeolojisine, topografyasına ve iklimine ait veri tabanı oluşturulmasına ihtiyaç olduğunu vurgulamıştır.

Evangelou (1998), piritin oksidasyon oranında; pH, Eh, piritin özgül yüzey alanı ve morfolojisi, bakterilerin ve kil minerallerin varlığı ile birlikte ayrıca hidrolojik faktörlerin de belirleyici olduğunu ifade ederek, pirit oksidasyon kinetiğini her durumda tanımlayabilecek tek bir kural olmadığını vurgulamıştır.

Çiftçi ve Akçıl (2006), asit maden drenajında, asit oluşumunun hızını etkileyen faktörlerinin; bakteriyel faaliyet, sıcaklık, pH, değişik oksidantların varlığı (Fe^{+3} Mn^{+3} veya Mn gibi), alkali ve tampon minerallerin varlığı (kalsitler, silikatlar vb.) olduğunu ifade etmiştir.

Lapokko (2002), demir sülfürün oksitlenmesi ve tepkimenin ürünü olan asidin oluşma hızı, oksijen ve su mevcudiyeti kadar katı fazın bileşim değişkenleri ve mikrobiyal aktiviteye bağlıdır. Daha açık ifadeyle demir sülfür mineralinin türü, minerolojik özellikleri, miktarı, tane boyutu ve mikroorganizma varlığı oksitlenme hızını belirlediğini ortaya koymuştur.

Balcı ve diğ, (2006), biyolojik reaksiyon sonucu oluşan sülfat ve asidite miktarının, kimyasal reaksiyonlara oranla oldukça yüksek olduğunu belirterek asit maden sahalarının oluşmasında ana etkinin biyolojik reaksiyonlar olduğunu ortaya koymuştur.

Balcı (2010), düşük pH koşullarında ($\text{pH} < 3$), sfaleritin oksidasyonundan açığa çıkan iz metallerde bakteriyel aktivitenin etkisini deneysel yöntemlerle incelemiş, 54 gün boyunca süren deneylerde bakteri tarafından sfaleritin oksidasyonu ile yüksek sülfat (2000 mg/L) ve demir (139 mg/L) ve düşük pH (2,3) değerlerine ulaşmış ve deneysel sonuçların, sfaleritten açığa çıkan iz metal konsantrasyonunun kontrolünde bakterilerin önemli bir rol oynadığını belirtmiştir.

Balcı ve diğ., (2010), asit maden sahalarının oluşumlarını anlamak, uygun rehabilitasyon model ve stratejilerini geliştirmek için bu tür sahaların oluşmasında mikrobiyal türlerin rollerinin ortaya konmasına bağlı olduğunu vurgulamıştır.

Friese ve diğ., (1998), Lusatian bölgesindeki 13 asit maden gölünde yüksek konsantrasyondaki metal içeriklerinin, suyun derinliğine bağlı olarak farklı davranış sergilediğini belirtmiş, demir konsantrasyonunun derinlikle arttığını ve çözünmüş oksijenin ise derinlikle azaldığını saptamıştır.

Aynı şekilde, Kwong ve Lawrence (1998), Kanada'da bulunan Yukon yöresinde yer alan asit maden gölünde demir, sülfat ve krom konsantrasyonlarının derinlikle birlikte arttığını, çinko, alüminyum ve kobaltın ise derinlikle birlikte azaldığını belirtmiştir.

Karakaş ve diğ., (2003), Lusation bölgesindeki ML111 no'lu asit maden gölünün fizikokimyasal parametrelerinin mevsimsel olarak değiştiğini ifade etmiştir.

Smith ve diğ., (1974), asit oluşturan minerallerin asit üretme potansiyellerinin kestiriminde kullanılan metotlar 1970'lerde başladığını ve günümüzde de halen sahaya özel yöntemlerle devam ettiğini saptamıştır.

Sobek ve diğ., (1978), asit maden drenajı potansiyelinin belirlenmesi amacıyla laboratuvar deneyleri ile Asit-Baz Hesaplama yöntemini geliştirmiştir.

Miller (1996 ve 1998), statik testlerin sülfidik atıkların asit üretme potansiyeli olasılığını belirlemede hızlı ve iyi bir yöntem olduğunu vurgulamıştır.

Singer ve Stumm (1970), toprak altı zenginlikleri oluşturan madenler ve fosil yakıtlar biyolojik açıdan zengin niteliklere sahiptir. Doğal olarak geliştiği gibi, madencilik faaliyetlerinin hızlandığı asit maden sahalarının (AMS) oluşumlarında temel etkenin bakteriyel faaliyetler olduğu yaygın bir şekilde kabul gördüğünü belirtmiştir.

Brodie ve diğ. (1991), maden atıklarının farklı mineralojik özellikleri, tane boyutu gibi birçok etmenin asit üretme potansiyelini belirlemeyi zorlaştırdığını ifade etmiştir.

Birçok araştırmacı (Miller, 1996; Morin ve Hutt, 1997; White ve diğ. 1999; Paktunç, 1999; Jambor, 2000, Jambor ve diğ. 2003; Weber ve diğ. 2004) statik testlerin belirli kabullere dayandığını belirtmiş ve statik testlerin gelişmesi için farklı alternatifler ve öneriler sunmuştur.

Yörükoğlu ve Karadeniz (2003a), asit maden drenajı kestirim yöntemlerinin karşılaştırarak, cevher yataklarının kendine özgü nitelikler taşıması nedeniyle, yöntemlerin birbirlerine göre bazı üstünlüklerinin ve zayıflıklarının söz konusu olduğunu belirtmiştir.

Yörükoğlu ve Karadeniz (2003b), statik testler ile kinetik testlerin birbirini tamamlayıcı nitelik taşıdığını ve birlikte ele alınarak elde edilen ürünlerin birlikte yorumlanması gerektiğini belirtmiştir.

Karadeniz (2011a), Balya kurşun-çinko madeninin flotasyon artıklarının asit maden drenajı oluşturma potansiyelinin derinlikle değişimini araştırmış ve AMD potansiyelinin derinlikle değişiminin maden yatağının yapısına, üretim faaliyetlerinin devamlılığına, üretim hazırlama-zenginleştirme yöntemlerinde değişikliğe gidilip gidilmediğine ve yerel koşullara bağlı olduğunu ifade etmiştir.

Karadeniz (2011b), asit üretim potansiyelinin hesaplanması için yeni bir yöntem geliştirmiş ve pH6 yöntemini modifiye etmiştir.

Downing (2007), jeokimyasal testlere başlamadan önce sahadan derlenen numunelerin madenle ilişkili jeolojik, litolojik ve altere tüm birimleri temsil etmesi ve her tip malzemenin göreceli miktarlarını ve tane boyutlarını kapsamaları gerektiğini belirtmiştir.

Downings ve Mills (2000), asit maden drenajı sadece maden üretimlerinin bir sonucu değildir. Çünkü demir sülfür içeren cevher oluşumları, yeryüzüne yakın yatakları ve yüzeyleri atmosfere, dolayısıyla hava etkisine açık olduğunda nem ile birlikte oksijenin varlığında tamamen doğal oksitlenme tepkimeleri gelişebilir. Böylesi sahaların üst kısımlarında pas veya sarı renkli bir başlık verdiğini belirtmişlerdir.

Okereke, Stevens, Jr, (1991), *Thiobacillus ferrooxidans* türü yaşamsal faaliyetlerini asidik ve aerobik şartlarda sürdüren mikroorganizmalar, enerji ihtiyacını karşılamak amacıyla, iki değerlikli demiri oksitlerler ve tepkime hızını arttırlar.

Morin ve Hutt (1997a), maden alanı bileşenlerinin birbirleriyle ve çevre ile etkileşim içerisinde olduğunu, maden sahalarının açık sistemler olduğunu ve tüm ortamın fiziksel kimyasal ve biyolojik karakterinin doğru bir şekilde bilinmezse maden alanının doğru tanımlanamayacağını belirtmiştir.

Morin ve Hutt (1999b), nem hücrelerindeki tepkimelerin bazen 3-5 yılda ancak duraylı hale gelebileceğini, dolayısıyla, kinetik testlerde sonuç alabilmek için uzun zaman beklemek gerekebileceğini öne sürmüşlerdir.

Lottermoser (2010), kinetik testleri, statik testlerin peşi sıra başvurulmuş, sülfidik atık örneklerinin havalanma ve oksidasyon gibi doğada gerçekleşen süreçlerinin laboratuvar ortamına taşınabileceğini ifade etmiştir.

2. ASİT MADEN DRENAJİ

2.1 Tanımı

Kayaçların içerisindeki sülfür minerallerinin oluşum şartlarını kaybederek oksijenli yer altı veya yüzey suları ile temasından ortaya çıkan ve bulunduğu alandaki su kaynakları ile her türlü jeolojik materyalin tamponlama kapasitesinin üzerinde gerçekleşen sürece asit drenajı (AD) denmektedir. Asit drenajı maden işletimi ile ilişkili olduğunda AMD ve doğal olarak oluştuğunda asit kaya drenajı (AKD) olarak adlandırılmaktadır (Karadeniz, 2008).

AMD, yaygın olarak bulunan demir sülfür minerallerinin (pirit, pirotin vb.) atmosferik oksidasyonu (su, oksijen ve karbondioksit vb.), katalizör görevindeki bakterilerin (*Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidophilic bacterium* vb.) varlığı ve sonradan diğer metallerin (Fe, Zn vb.) sürece katılımıyla gelişen tepkimeler sonucunda oluşmaktadır (Mills, 1995; EPA, 1994; Akçıl ve Koldaş, 2006; Özçelik, 2007). Karadeniz (2008), asit maden drenajını; bir maden alanında pirit, pirotin ve markazit gibi demir minerallerinin nemli ortamda oksitlenmeye maruz kalmasıyla gelişen tepkimeler sonucu sulu ortama proton (H^+ iyonu) vermesi ve çözeltinin asidik niteliğe dönüşmesi olayı olarak tanımlamıştır.

AMD suları tipik olarak 800 ile 1800 mg/L civarlarında yüksek sülfat konsantrasyonları içermekte ve 50 mg/L'ye kadar Cu, 1000 mg/L'ye kadar Fe, 12 mg/L ye kadar Pb ve 1700 mg/L'ye kadar Zn metallerini çözünmüş olarak içermektedir. Bunların yanı sıra AMD yüksek thiosülfat ve siyanür konsantrasyonları da içerebilmektedir (Downing ve Mills, 2000).

Demir sülfür içeren cevher oluşumları yeryüzüne yakın yataklandıklarında, yüzeyleri atmosfere açık olduğunda ve ortamda oksijen ile birlikte nem varlığında, tamamen doğal oksitlenme tepkimeleri gelişebilmektedir (Karadeniz, 2008).

Yol, havaalanı gibi büyük mühendislik yapıların inşa edilmeleri esnasında, demir sülfür içeren bileşiklere sahip kayaların yüzeylerinin açılarak okside olması ve yüzey akıntılarıyla teması ile de asidik drenaj meydana gelebileceğini belirtilmiştir (Downing ve Mills, 2000).

2.2 Oluşumu

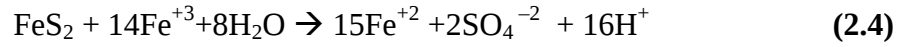
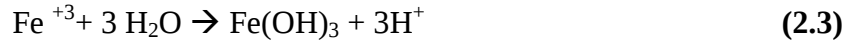
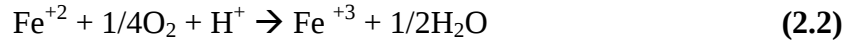
AMD sahalarının oluşumuna genellikle sülfür içeren minerallerin sebep olmasına rağmen, pirit bu tür sahaların oluşmasında birincil etkindir. Bu nedenle yüksek Fe-sülfid (%90 pirit) ve düşük karbonat içerikli sülfid yataklarının asit maden sahası oluşturma potansiyelleri oldukça yüksektir. Özellikle, yer altı madencilğine bağlı olarak açılan galeriler havanın ve suyun yeraltına ulaşmasını kolaylaştırarak, pirit ve ortamdaki diğer sülfürlü cevher minerallerinin hızla oksitlenmesini sağlayarak, asidik sular oluşumuna neden olurlar. Asit maden drenajın oluşum sürecinde, oksitlenmenin tetikleyicisi olan pirotin ve markazite göre pirit, doğada daha yaygın ve bol olarak bulunmaktadır. Bu nedenle, asit maden drenajının kimyasal mekanizmalarının incelenmesinde, ağırlıklı olarak pirit esas alınmaktadır. Ancak pirotin oksidasyon oranı bazı sülfid minerallerinden daha yavaştır. Kwong ve Ferguson (1990), oksidasyon sırasını markazit > pirotin > pirit olarak belirtmiştir.

AMS'nın başlamasında, oluşmasında ve devam etmesinde ana rolü oynayan metal sülfür minerali pirittir. Hemen her maden atık sahasında bolca bulunan pirit aşağıda detayları verilen oksidasyon reaksiyonlarına maruz kalarak, ayrışmaya başlar. Reaksiyon 2.1'de pirit moleküler oksijen ve suyla bir araya gelerek, ayrışır ve serbest kalan kükürt oksitlenerek sülfat oluştururken, Fe (II) ve H ortama katılır.

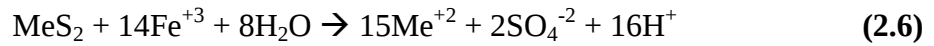


Bu reaksiyonu takiben serbest kalan Fe(II) oksitlenerek Fe(III) iyonunu meydana getirir. Oluşan Fe(III) iyonu güçlü bir oksitleyicidir ve Reaksiyon 2.4'de gösterildiği üzere piriti hızla oksitleyerek, Reaksiyon 2.1'e oranla daha da fazla asit üretimine neden olur.

Oluşan bu döngü pirit, O₂, suyun olması ve eş zamanlı bir araya gelmesi ve reaktiflerden birisinin tükenmesi durumuna kadar devam edecektir.



Piritin oksitlenmesiyle oluşan asidik sular, ortamdaki diğer metal sülfürlerle reaksiyona girerek, daha fazla metal ve asit üretimine neden olurlar (Reaksiyon 2.5-2.6). Galen, sfalerit gibi monosülfidler bu metal sülfürler arasındadır.

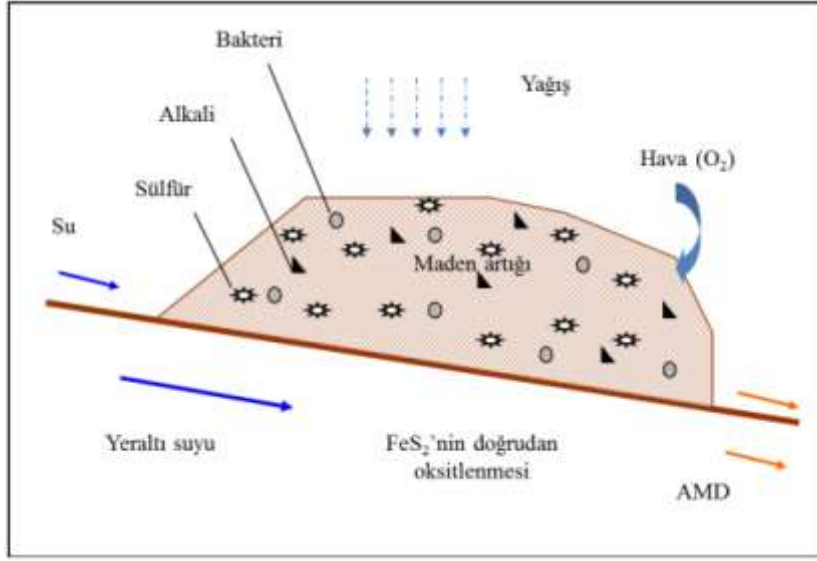


Me: Metal

Metal sülfür minerallerinin oksitlenerek AMS'nı oluşturması, oksidasyon ortamının öncelikle jeokimyasal özellikleri tarafından denetlenmektedir. Ana oksitleyici rolündeki O₂ ve Fe(III) konsantrasyonu bunlardan en önemlileri arasındadır. Reaksiyon (2.4) ve (2.6)'da gösterildiği üzere Fe(III), pirit ve herhangi bir monosülfid mineralini hızla oksitlemekte ve asit üretimi diğer oksidasyon reaksiyonlarına oranla (5,1) oldukça fazla olmaktadır. Bu nedenle, ortamdaki Fe(III) konsantrasyonu AMD'nin oluşumunu belirleyici steptir ve oluşumu (Reaksiyon 2.3) özellikle asidik koşullarda (pH<3) bakteriler tarafından kontrol edilir.

Artık malzemede bulunan sülfür minerallerinin tipi, oksijenin varlığı, alkali minerallerin özelliği ve miktarı, AMD'nin oluşumunu etkileyen başlıca faktörlerdir. Ayrıca sıcaklık, pH, artık yığnında sülfürlü ve alkali cevherlerin dağılımı, sülfürlü cevherlerin yüzey alanı ve oksidasyon hızı AMD'nin kontrolünde önemli değişkenlerdir. Sülfürlü ve alkali minerallerin homojen dağılımı, sülfürlü minerallerin yüzey alanı ve tane boyutu gibi proses artıklarında ve artık kayaçlarda bulunan artıklardaki farklılıklar, potansiyel olarak nötralizasyon prosesini ve oksidasyon hızını ve bundan dolayı AMD'nin kimyasal özelliğini etkilemektedir (Broughton ve Robertson, 1991; Nicholson, 1994).

Artık malzemenin tane boyunun küçülmesi, sülfürlü minerallerin yüzey alanının artmasına ve böylece oksidasyonun hızlanmasına neden olmaktadır.



Şekil 2.1 : Asit maden drenajı oluşumunun şematik gösterimi (BCAMDTF, 1989; Karadeniz, 2008).

2.3 Bakteriyel Faaliyetlerin Etkisi

Metal sülfür mineralleri, O_2 , NO_3 , $Fe(III)_{aq}$ ve $Mn(IV)_{aq}$ 'ı elektron alıcı olarak kullanan kemoototrofik bakteriler tarafından oksitlenebilirler (Adams et al. 1971; Timmer-ten Hoor 1975; Brock and Gustafson 1976; 1981; Taylor et al., 1984; Aller and Rude 1988; Kelly 1988; Luther et al. 1988; Sweerts et al. 1990; Millero 1991; Fossing et al. 1995, Sorokin 1972; Taylor et al., 1984; Luther et al. 1988; Millero 1991). AMS'larında en yaygın bulunan kemoototrofik bakteri grubu asit seven *Acidithiobacillus spp.* grubudur. Bu gruptaki bakteriler $Fe(II)_{aq}$ ve kükürtü oksitleyerek yaşamları için gerekli enerjiyi elde ederken, sülfürlerin ayrışarak asit üretmesine ve metallerin serbest kalmasına neden olurlar. Genellikle bu gruptaki bakteriler metal sülfür minerallerini iki şekilde oksitlemektedirler. Reaksiyon (2.1) ve (2.4) sırasıyla direkt ve indirekt pirit oksidasyon mekanizması olarak tanımlanmaktadır. Reaksiyon (2.1)'le stokiyometrik olarak gösterilen bu direk oksidasyon mekanizması genellikle *Acidithiobacillus* veya diğer bazı bakterilerin kendilerini mineral yüzeyine bağlayarak, mineral ve aralarında elektron alışverişini başlatarak, mineralin çözünmesi şeklinde gelişir. Bu reaksiyon gelişimi, 15 farklı aşamadan oluşur ve her aşamada farklı sülfür türleri (S^0 , S_2O_3 , vd.,) meydana gelir (Balcı et al., 2007).

Bakterilerin katalizör görevi gördüğü bu jeokimyasal reaksiyonlar, ortamdaki çözünmüş oksijen konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Buna karşılık, indirek reaksiyon türü olarak adlandırılan Reaksiyon 2.2’de biyolojik olarak üretilen $\text{Fe(III)}_{\text{aq}}$ piriti kimyasal olarak hızla oksitletmektedir. Bu reaksiyon türünde en önemli aşama ve reaksiyon hızını etkileyen faktör $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ ’nin $\text{Fe(III)}_{\text{aq}}$ ’e oksitlenme oranıdır. $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ ’nin abiyotik-kimyasal şartlarda oksitlenmesi katalizörsüz olarak yavaş ilerler; pH 3.0-3.5 aralığında ise durma noktasına gelecek kadar yavaştır. Örneğin, nötr pH’da kimyasal olarak $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ ’nin $\text{Fe(III)}_{\text{aq}}$ ’e yarılanma ömrü 4 dakika iken, $\text{pH} < 3$ koşullarında aynı süre 8 yıl sürmektedir. Ancak, başta *A. ferrooxidans* bakteri türü olmak üzere diğer bazı $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ oksitleyen bakteri türleri (*Leptospirillum* ssp.) pH 2 ve oksijene doymuş ortamlarda bu yarılanma ömrünü 2 saat’e kadar çekebilmektedir. Biyolojik olarak hızla oluşan $\text{Fe(III)}_{\text{aq}}$, pirit ve ortamdaki diğer sülfür minerallerini (Reaksiyon 2.4, 2.6), oksitleyerek metallerin serbest kalmasına, asit oluşumuna ve yeniden $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ salınımına neden olur. Serbet kalan $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ Reaksiyon 2.3’de gösterildiği gibi tekrar $\text{Fe(III)}_{\text{aq}}$ ’e oksitlenir ve döngü devam eder. Bu oksidasyon mekanizmaları diğer monosülfid mineralleri için de geçerlidir ve sırasıyla Reaksiyon (2.5) ve Reaksiyon (2.6)’da verilmiştir. AMS’ları ile ilgili çalışmalar özellikle kemoototrofik bakterilerden *A. ferrooxidans* türü üzerine yoğunlaşmıştır (Kelly 1988; Fowler, T.A ve Crundwell, F.K., 1998; Fossing vd., 1995). Yapılan bu çalışmalarda *A. ferrooxidans* bakterisinin, sülfür mineralleri ve $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ oksidasyon koşulları üzerine etkisi araştırılmıştır. Özellikle biyolojik $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ oksidasyon koşulları detaylı şekilde incelemelere konu olmuştur. Bu tür çalışmalarda sülfür minerali olarak pirit yaygın olarak, ancak farklı metal sülfür mineralleri (sfalerit, galen) sınırlı sayıda kullanılmıştır. Dolayısıyla değişik metal sülfür minerallerinin (arsenopirit, kovelin, kalkozin) farklı fizikokimyasal koşullar altında biyolojik oksidasyonu hakkında literatürde yeterli bilgi mevcut değildir.

Asit maden sahalarının kendine has bir ekolojik yapısı olduğu birçok çalışmada belirtilmiştir. En çok çalışılan bakteri, *Acidithiobacillus ferrooxidans* bakteri türüdür. Ancak, bu tür sahalarda en yaygın bakteri türlerinden bir tanesi de *Acidithiobacillus thiooxidans*’dır. *A. ferrooxidans* bakterisine karşılık bu bakteri yalnızca kükürt bileşiklerini (S^{2-} , S^0 , S_2O_3 , S_4O_6 vd.,) oksitler ve pH ~1’e kadar yaşamlarını sürdürebilirler.

Bu bakteri, *A. ferroxidans* bakteri türünden farklı olarak $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ bileşiklerini oksitleme kapasitesine sahip değildir. Bu nedenle, özellikle piriti farklı reaksiyon türleri ile oksitleyebilir. *Acidithiobacillus thiooxidans* bakteri türüyle ilgili literatürde sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Özellikle pirit dışında, farklı metal sülfür minerallerinin (özellikle arsenopirit) oksidasyonundaki etkileri konusunda yeterli bilgi mevcut değildir.

Bugün artık sayısız ototrofik ve heterotrofik mikroroganizmanın sülfür oksidasyonunda etkili olduğunu biliyoruz. Richmond Californiya AMS'sında *A. thiooxidans* and *Leptospirillum ssp.* türlerinin yaygın şekilde bulunduğu ve sülfür minerallerinin biyolojik liçinde etkin olduğu yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur. Yine aynı maden sahasında Fe(II) oksitleyen arkea *Ferroplasma acidarmanus* ve *Acidithiobacillus caldus* türleri tespit edilmiştir.

2.4 Asit Maden Drenajı Potansiyelinin Kestirimi

AMD'ı sorununun etkin şekilde bertaraf edilebilmesi, iyi bir çevre yönetimi uygulanmasıyla mümkündür. Bu ise zamanında yapılacak kestirim çalışmaları sonucunda, potansiyelin yeterli yaklaşıklıkla ortaya konmasına bağlıdır. Faaliyetler esnasında açığa çıkacak farklı kayaç tiplerinin asit üretme ve nötrleştirme potansiyelleri ile kirleticilerin ve metallerin potansiyellerinin ne olduğu, hangi koşullarda probleme dönüşeceği sorularının cevaplanması gerekmektedir. Bunun için ilk adımda maden alanının ilgili yerlerinden alınan temsili numunelerin kimyasal ve mineralojik analizleriyle, sıvı ve katı numunelerde demir ve kükürdü oksitleyen bakterilerin mevcudiyetini ve miktarını tespit etmek gerekir (Kontopouios ve diğ, 1996).

Kestirim için kullanılmakta olan yöntemler arasında jeokimyasal statik ve jeokimyasal dinamik (kinetik) testler, jeokimyasal modelleme, liç (özütme) testleri, jeostatiksel modelleme (3D modelleme), saha ve laboratuvar çalışmalarıyla sağlanan verilerin değerlendirilmesi ve yorumlanması sayılabilir (Paktunç, 1999).

Yapılan bu tez çalışmasında Balıkesir- Balya maden atık sahasında AMD gelişimine kaynak olacak atıkların tespiti için jeokimyasal statik testler kullanılmıştır.

3. ÇALIŞMA ALANININ TANITILMASI

3.1 Konumu

Balya Kurşun-Çinko maden yatağı, Marmara Bölgesi Biga Yarımadası içerisinde Balıkesir-Çanakkale, Balıkesir-Gönen devlet karayolları kavşağında, Balıkesir il merkezinin 49 km kuzeybatısındaki Balya İlçesi sınırları içinde 1/25.000 ölçekli topografik haritasının İ19 paftasında yer almaktadır. Çalışma alanının yer bulduru haritası Şekil 3.1’de sunulmuştur.



Şekil 3.1 : Çalışma alanının yer bulduru haritası.

3.2 Ulaşım ve Yerleşim

Balıkesir/ Balya'ya ulaşım Balıkesir-Çanakkale yolu ile sağlanmaktadır. Köyler arasında ise stabilize yollarla ulaşım yapılmaktadır. Arazi çalışmaları sırasında mevcut orman yolları kullanılmıştır.

Dünyanın büyük kurşun-çinko maden yataklarından birine sahip olan ve 1920'lerdeki 30.000 nüfusuyla, ülkemizde elektriğin 1901 yılında, İmparatorluk sarayından sonra ilk kez kullanıldığı yer olan ve Cumhuriyet tarihi madenciliğinin başlangıç noktası olarak değerlendirilmeyi hak eden Balya'nın ilçe merkezi, bugünkü nüfusu madencilik faaliyetlerinin bitmesinden sonra 2.300'e inmiştir. 19.yy'da Fransızlar tarafından işletilen Balya kurşun çinko madenleri kapitülasyonların kaldırılmasıyla 1930 yılında üretimini durdurmuştur. Aradan geçen uzun yıllardan sonra büyük bir madencilik şirketi uzun süren arama faaliyetleri sonucunda yeraltı maden işletmeciliği yaparak kurşun ve çinko maden üretimine başlamıştır. Çalışmayla birlikte bölgedeki nüfus artmaya başlamıştır. Bununla birlikte tarihin ilk dönemlerinden bu yana, kurşun ve çinko başta olmak üzere, manganez ve linyit gibi madenlerin işletildiği ve bu nedenlerden dolayı Balya'nın sürekli bir yerleşim yeri olarak kullanıldığı bilinmektedir (Koç, 2001).

3.3 Morfolojik Özellikleri

Fazla engebeli olmayan Balıkesir toprakları büyük ölçüde dalgalı düzlüklerden oluşur. Arazi dik yamaçlı derin vadilerle ayrılmıştır. En yüksek tepesi doğudaki Akçal Dağları üzerinde bulunan Akçal Dedesi Tepesi'dir. İlin güneydoğu ve güneybatı kesimleri daha dağlıktır. Güneydoğudaki Alaçam Dağları'na bağlı Ulus Dağı'nın doruğu 1.769 metreye erişir. Güneybatı- Kuzeydoğu doğrultusunda uzanan Kazdağı il sınırındaki Karataş Tepesinde 1.774 m'lik bir yüksekliğe sahiptir. Ovalar genel coğrafi kapsam içinde az bir yer tutar. Bunların başlıcaları; Balıkesir ovası, Manyas ovası, Gönen ve Edremit ovasıdır. Bu ovaların tümü tektonik olaylar sonucu ortaya çıkmış çöküntü alanlarının sonradan alüvyonlarla dolmasıyla oluşmuş düzlük alanlardır.

Marmara Bölgesinin Güney Marmara Bölümünde Doğu – Batı istikametinde dizilen çöküntü alanlarındaki Gönen Ovası daha doğudaki Manyas Gölü çukurlukları kuzey ve güneyden kırık fay çizgileriyle sınırlanır.

Kocaçay Nehri ilçenin en önemli akarsuyu olup maden sahasının da yakınından geçerek Manyas Gölü'ne dökülmektedir. Çalışma alanına ait yükseltilere ait görüntü Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2 : Bölgedeki yükseltilerden bir görüntü.

Yöre, Alt-Orta Miyosen'den bu yana birçok evrede ve birçok etkenin etkisiyle gelişmiş, değişik yer biçimlerinden oluşmaktadır. Çevredeki dağların yükseltileri 889 m'ye kadar ulaşmaktadır. Maden sahasının çevresindeki plato ise, 400 m dolayındadır. Maden ocakları ve yakın çevresindeki yükseltiler 150-550 m arasında değişmektedir. Balya çevresinde, genellikle kireçsiz kahverengi orman toprakları ve kahverengi orman toprakları yaygındır. Volkanik kayaların geniş yüzeylemelerinin olması ve yamaç eğimlerinin yüksek oluşu toprak kalınlığının artışı engellemektedir (Koç, 2001).

3.4 İklimsel Özellikler

Çalışma alanında tipik iç Ege Bölgesi iklimi hâkimdir. Yazları sıcak ve kurak, kışları sert ve yağışlı geçer. Balıkesir'de yıllık ortalama sıcaklık 14,5°C 'dir.

Ortalama sıcaklığın en düşük olduğu ay 4,7°C ile Ocak, en yüksek olduğu ay ise 24,8°C ile Temmuz ayı olarak belirlenmiştir. Yağışların %45'lik bir kısmı kış aylarında, %5'lik kısım ise yaz aylarında olmaktadır.

En yüksek yağışın görüldüğü ay Aralık olup 100.8 (kg/m²)' dir. İlin ortalama yıllık nisbi nem değeri % 69'dur. Rüzgar hızı ise 10,8 ile 17,1 m/s arasında olduğu günler yılda toplam 50 gündür (Meteoroloji Genel Müdürlüğü, 2013).

3.5 Çalışma Alanının Jeolojisi

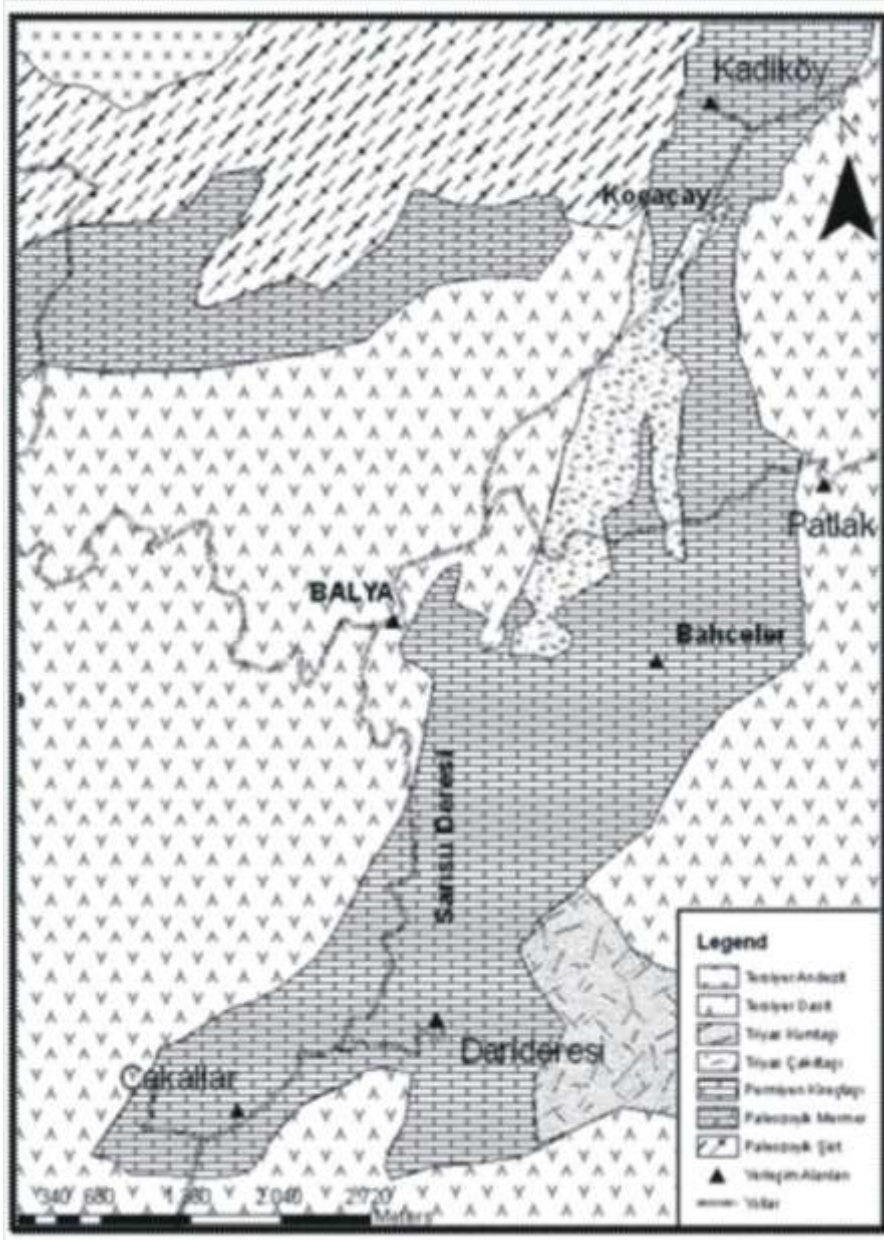
Çalışma alanına ait Akyol (1976), tarafından yapılan jeolojik harita Şekil 3.3'de verilmiştir. İnceleme alanında yabancı bloklar halinde Paleozoyik, Mezozoyik ve Tersiyer yaşlı formasyonlar vardır. Yapılan jeolojik çalışmalarda temelde Permien yaşlı (Balya Formasyonu) allokon kireçtaşları bulunduğu belirlenmiştir (Akyol,1976). Temel kayası üzerine uyumsuzlukla Triyas yaşlı (Karakaya Formasyonu) kıltaşı, kumtaşı, kireçtaşı ve çakıl taşlarından oluşan seri gelmektedir. Bahsedilen birimleri Senezoyik yaşlı volkanik birimler keserek üstlemektedir. Sahanın büyük bir bölümünde edilmiştir gözlenen volkanik birimler dasit, riyodasit, riyolit ve andezit olarak ayırt edilmiştir (Akyol, 1976). Volkanizmanın KD-GB yönlü faylanmalar neticesinde oluştuğu belirtilmektedir. Dasitler fazla alterasyona uğramış olup renkleri genellikle kahverengi ve kızılımsı kahverengidir. Bölgenin jeolojisinde en temelde yer alan yapı, çalışma alanımızda Bahçecik Mahallesi ve Patlak Köyü yakınlarında yüzlek verir. Kumlu kireçtaşı-kıltaşı-silttaşı-kumtaşı ardalanmasından oluşur. Arazide yapılan incelemede renkleri koyu yeşil, yer yer siyahımsı ve morumsu renkte olmaktadır. Bölgesel olarak Permien yaşlı kireçtaşı blokları hemen her düzeyde izlendiği gibi Balya civarında da yoğun olarak izlenmektedir. Gri-bej renkli orta-kalın tabakalıdır. Oluşan bloklar arasında masif yer yer rekristalize görünümlü olup olistolitlerin Üst Triyas ile olan dokanağına yakın zonlarda olasılıkla dinamo metamorfizmanın etkisiyle kalsit kristallerinin oluşturduğu mermer ve yarı mermer çakıllarına, breşik kireçtaşı parçalarına rastlanmaktadır (Akyol, 1976).

Yer yer kalsit ara dolgular izlenmektedir. Balya cevherleşmesi kireçtaşı olistolitleri ile dasitlerin dokanaklarında ve daha çok kireçtaşı bloklarının içerisinde gelişmiştir (Kanpolat ve Cengiz 1985).

Balya madeninin oluşumunda büyük rol oynadığı düşünülen magmatizmanın asidik kaya özelliğinde olduğu ve cevherleşmenin ise damar tipi, saçılmış ve dokanak tipi olmak üzere üç farklı oluşum tipinden meydana geldiği belirtilmektedir (Akyol, 1976).

Balya ve çevresinde yer alan allokton kireçtaşları karstik akifer özelliğindedir. Bu kireçtaşlarının dokanaklarından debisi 1,5-2,0 l/sn debili kaynaklar çıkmaktadır (Şimşek, Gündüz ve Elçi, 2012). Bu kaynaklardan toplanan yeraltı suları ilçenin içme suyunu temin etmektedir. Çalışma alanında yaygın olan dasit birimi ise düşük geçirimli bir yapıya sahip olduğu için akifer özelliği taşımamaktadır. Bu birim içerisinde açılan birçok sondaj kuyusundan yeraltı suyu elde edilememiştir. Çalışma alanı oldukça engebeli olduğu için dereler boyunca alüvyon birikimi oldukça azdır (Şimşek, Gündüz ve Elçi, 2012).

Çalışma alanında magmatik kayalar oldukça yoğundur. Sokulum (intrüzif) kayaları izlenememiştir. Dasitler ile riolitlerin her ikisi de aşırı derecede ayrılmış oldukları için sahada ayırma olanağı elde edilememiştir. Volkanitlerin permien ve Triyas formasyonlarını kestiği saptanmıştır. Andezitler ise dasitlerden daha genç olup dasitleri kesmektedir (Akyol, 1976).



Şekil 3.3 : Çalışma alanına ait jeoloji haritası (Akyol, 1976).

3.6 Balya Cevher Oluşumları

Bölgedeki cevher oluşumu genellikle dasit-kireçtaşı dokanağında kontakt pirometasomatik ve kireçtaşının çatlaklarında hidrotermal damar türündendir.

Ayrıca dasit-kireçtaşı dokanağında kontakt-metamorfizma ve yüksek ısıli hidrotermal eriyiklerden oluşmuş “Skarn Tipi” özelliklerini de taşımaktadır (Akyol, 1980; Agdemir ve diğ., 1994). Skarnlardaki kontakt türü cevher daha zengindir. Bunlar, dasitle kireçtaşlarının dokanaklarında oluşmuştur.

Dokanak zonlarında skarn mineralleri gelişmiştir. Karşılaşılan başlıca cevher mineralleri magnetit, pirit, pirotin, arsenopirit, kalkopirit, markazit, galenit ve sfalerittir. Ayrıca, altere dasitlerin içinde saçılmış cevherleşmeler de vardır. Saçılmış olarak pirit, galenit ve sfalerit mineralleri izlenmektedir (Akyol, 1977).

Balya cevher yatakları, kireçtaşı blokları ile dasitin dokanak zonunda yerleşmiş olup, ayrıca kireçtaşı eklemlerinde de izlenebilir. Bu cevher yatakları yaklaşık 8 km²'lik bir alanda yayılan birkaç as alana dağılmış durumdadır. Bunlar, üç ana grupta toplanmaktadır: Balya Sahası, Darıdere Sahası ve Bahçecik Sahasıdır. Son iki sahada cevherleşme olasılığı jeolojik olarak belirlenmiş olmakla birlikte, henüz sondajlı araştırma yapılmamıştır. Balya Sahası ise beş alt bölümden oluşmaktadır: Arı, Orta, Sarısu, Koca ve Karaca Sahaları. Arı ve Orta Sahaları'nda MTA tarafından sondajlı araştırmalar yapılmıştır. Arı-Orta kesimi, yüzeyden 200-700 m derinlikler arasında yayılmaktadır. Sarısu ve Hastane Tepe yatakları daha sığda gelişmiştir. Hastane Tepe yatağı 180 m ve Sarısu Yatağı da 400 m derinliğe kadar inmektedir (Kanpolat ve Cengiz, 1985).

3.7 Balıkesir /Balya Pb-Zn Maden Atık Sahası

Balya Pb-Zn maden yatağı, Marmara Bölgesi'nde Balıkesir il merkezinin yaklaşık 50 km kuzeybatısında yer almaktadır (Şekil 3.4). Maden atıklarının bulunduğu Balya ve çevresindeki, dağların yükseltileri 889 m'ye kadar ulaşmaktadır. Maden sahasının çevresindeki plato ise, 400 m dolayındadır. Maden ocakları ve yakın çevresindeki yükseltiler 150-550 m arasında değişmektedir. Kahve rengi orman toprakları, Balya ve çevresinde yaygındır; ve bu oluşumların kireç oranları düşüktür. Genel olarak Balıkesir bölgesine oranla, Balya ve çevresinde bitki örtüsü erozyon ve özellikle asitli yağışlar nedeniyle fakirlik göstermektedir (Koç, T., 2001).

Antik dönemlerde de işletildiği bilinen Balya Pb-Zn maden yatağı, Osmanlı dönemi işletilmesinden sonra (1839) yabancı sermayeli şirketlerce 1939 yılına kadar daha sonra ise; bu işletmelerden kalan maden ve atıklarla ilgili yeniden işletmeye yönelik çalışmalar 1997 yılına kadar sürmüştür. Son dönemde Balya sahasında yeni maden arama çalışmaları ve var olan atıkların yeniden değerlendirilmesi çalışmaları sürmektedir.



Şekil 3.4 : Balya Pb-Zn Maden atık sahasının uydu görüntüsü.

Balya bölgesi cevher oluşumunun genellikle dasit-kireçtaşı dokanağında kontakt pirometasomatik ve kireçtaşının çatlaklarında hidrotermal damar türünde geliştiği görüşü yaygındır (Akyol, Z., 1980, Agdemir vd., 1994).

Cevherleşmeler, dasit çatlaklarında realgar, orpiment, galenit, sfalerit ve pirit; kireçtaşının çatlaklarında ise galenit, sfalerit, antimonit, pirit, realgar ve orpiment birlikteliklerinden oluşmaktadır. Dasitle, kireçtaşı kontaklarında oluşan skarn tipi oluşumların cevher açısından daha zengin olduğu yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur (Kanpolat, İ. ve Cengiz, E., 1985, Agdemir vd., 1994).

Skarnlarda saptanan cevherleşmeler: magnetit, pirit, pirotin, arsenopirit, kalkopirit, markazit, tetrahedrit, galenit ve sfalerit olarak belirtilmiştir. Yapılan bu çalışmalar, Balya cevher yatağının mineralojik çeşitliliğini ortaya koymuştur. Bugün bu sahalardan daha önce çıkarılmış, kısmen cevher hazırlama işlemlerine tabii tutulmuş işletme atıkları (Şekil 3.5, Şekil 3.6, Şekil 3.7), ocaklardan çıkarılmış olan düşük tenörlü, işlenmemiş cevher ve yantaşlar (Şekil 3.8, Şekil 3.9, Şekil 3.10) kısmen var olan ocakların ağızlarına, yamaçlara ve dere kenarlarına dökülmüştür.



Şekil 3.5 : Balya Pb-Zn atık sahasındaki izabe atıklarından görüntü.

Geçmişte kurulmuş olan flotasyon ve izabe tesislerinin kalıntıları hala sahada görülmektedir (Şekil 3.6). Özellikle flotasyon atıkları, çevre açısından tehlike oluşturmaktadır. Flotasyon atıkları içerisinde bulunan ve metallerin elde edilmesi sırasında kullanılan farklı kimyasallar ile siyanürün varlığı birçok çalışmada belirtilmiştir (Akyol, Z., 1978, Çevre Bakanlığı, 1998).



Şekil 3.6 : Balya Pb-Zn flotasyon ve izabe atıklarından görüntü.



Şekil 3.7 : Balya Pb-Zn flotasyon atıklarından ve cevher tesisinden görüntü.



Şekil 3.8 : Balya Pb-Zn flotasyon atıklarından görüntü.



Şekil 3.9 : Balya Pb-Zn flotasyon atıklarından diğ er bir görüntü.

Bu pasalar da pirit, galen ve sfalerit türü sülfürlü mineraller bolca bulunmaktadır. Özellikle yağışlı koşullarda, bu pasalar atık çevresinde bulunan Maden Deresine taşınmakta ve bu yolla tarımsal alanlara ve etraftaki Kocaçay ve Manyas G l ne kadar taşınabilmektedir.



Şekil 3.10 : Ocaklardan çıkarılmış olan düşük tenörlü, işlenmemiş cevher ve yantaşlar.

Pasalarda bulunan sülfürlü mineraller zamanla hava ve suyla temasa girerek oksitlenmeye başlamakta ve adeta asit fabrikası gibi çalışarak asidik, yüksek metal ierekli sular oluşturmakta ve oluşan sular atıklar çevresindeki gecici gllerde toplanmaktadır (şekil 3.11, şekil 3.12, şekil 3.13). Arazi koşullarında bu oksidasyon işlemlerinin kalıntıları ve oluşan asidik sularla yıkanan “liç olan” kayaçlar ve küçük ölçekli glletler oldukça yaygındır (şekil 3.14, şekil 3.15). Oluşan asidik, metal ve Fe’ce zengin sular atık çevresindeki Maden Deresine ulaşarak, sularla etrafa taşınmaktadır (şekil 3.16, şekil 3.17, şekil 3.18, şekil 3.19).

Atıkların evre açısından sakıncalı diğerk bileşeni ise flotasyon atığı ve izabe cruflardır. Özellikle flotasyon atıkları düşük tane boyutları ve bunun sonucu olarak geniş yüzey alanları nedeni ile daha kolay ve hızla oksitlenerek, evre için daha da tahrip edici olmaktadır.

Bugün, Balya ve çevresinde 300.000 ton izabe cürufu, ve 1.200.000 ton flotasyon atığı ve jig artığı olmak üzere toplam 1.500.000 ton kadar atık bulunduğu öngörülmektedir (evre Bakanlığı, 1998). Bu atıkların rehalite çalışması dahilinde çevreye zararının engellenmesi ve ekonomiye geri kazandırılması çalışmaları son yıllarda başlamış ve halen devam etmektedir.



şekil 3.11 : Atıkların ayrışması sonucu oluşan asidik geçici gllerden rnek.



Şekil 3.12 : Flotasyon atıkları etrafında oluşan düşük pH'lı geçici göller.



Şekil 3.13 : Atıkların oksidasyonu sonucu oluşan küçük ölçekli, asidik gölet oluşumlarından örnekler.



Şekil 3.14 : Atıkların oksidasyonu sonucu oluşan küçük ölçekli, asidik gölet.



Şekil 3.15 : Asidik sularla yıkanan “liç olan” kayalardan örnekler.



Şekil 3.16 : Asidik sularla yıkanan “liç olan” kayalardan örnekler.



Şekil 3.17 : Atıkların yağmurlarla etrafa taşınması.



Şekil 3.18 : Atıklarla etrafa taşınan ve oksitlenen düşük tenörlü cevher ve yan kayaçlar.



Şekil 3.19 : Maden Deresine ulaşan asidik suların derede meydana getirdiği renk değişimi.

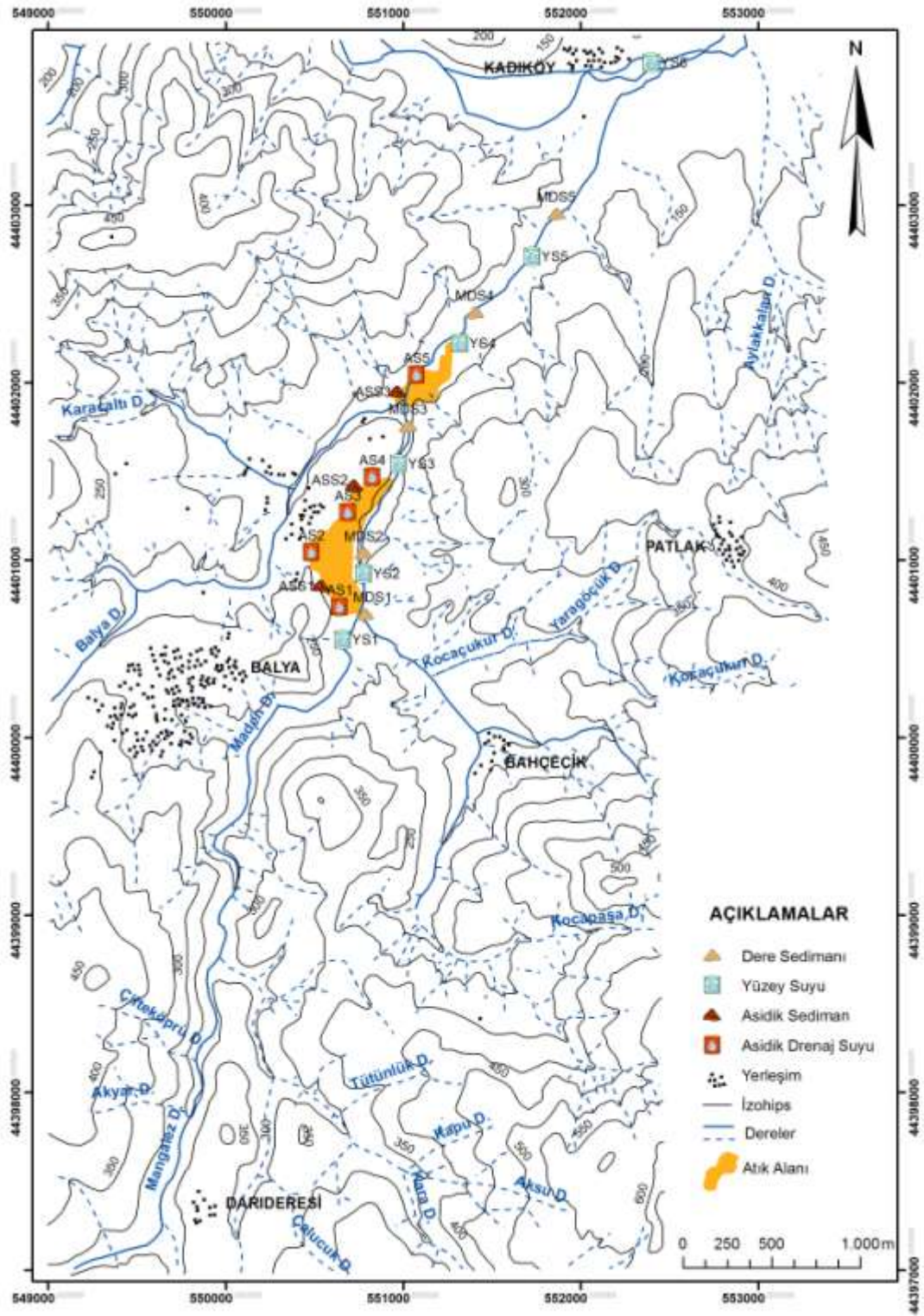
Balya sahası bölgedeki en büyük atık sahası olmasına karşın, sahanın ağır metal içeriği, metallerin taşınma prosesleri hakkında yeterli bilgi bulunmamaktadır (Aykol, A vd., 2002; 2003). Sınırlı sayıda yapılan bu araştırmalarda, ağır metal kaynağı olarak Balya Pb-Zn sahası atıkları gösterilmiş, ancak sahadaki sülfürlü cevherlerin oksidasyon şekli (Biyolojik ve/veya kimyasal) ve sahanın mikrobiyolojik topluluğu belirlenmemiştir. Çalışmalar bu aşamalarıyla durum tespiti şeklinde kalmış, sülfür oksidasyon mekanizmaları ve bugün dünyaca kabul görmüş, biyojeokimyasal çalışmalar atık sahasında henüz gerçekleştirilmemiştir. Sahada gelişen biyojeokimyasal reaksiyonların tanımlanması, özellikle metallerin çözünmesi, taşınması ve depolanmasının anlaşılması açısından önemlidir. Metallerin taşınım şekillerinin belirlenmesi atık sahası civarındaki sulak alanlar için potansiyel kirleticilerin belirlenmesi bakımından gereklidir. Tez kapsamında yapılan araştırmalarla, ilk defa sahanın mikrobiyolojik topluluğu belirlenmiş ve Balya atık sahasında gerçekleşen mikroorganizma-mineral arasında oluşan jeokimyasal reaksiyonlar ve bu veriler kullanılarak sahanın biyojeokimyasal modeli oluşturulmuştur.

4. MATERYAL ve METODLAR

Tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar, laboratuvar ve arazi olmak üzere iki başlık altında toplanmıştır. Laboratuvar çalışmaları, deneysel çalışmalar ve moleküler-mikrobiyolojik çalışmalar olarak gruplandırılmıştır. Arazi çalışmaları ise, Balıkesir-Balya Pb-Zn maden atık sahasından toplanan örnekler ile atık sahasında bulunan Maden Deresi ile yağış sonrası oluşan geçici göllerden toplanan su ve sediment örneklemeleri ile yerinde ölçümleri içermektedir. Alınan katı atık örnekleri üzerinde elementel ve mineralojik çalışmalar, su örneklerinde ICP-MS ile metal ölçümleri ve spektrofotometrik yöntemlerle anyon ölçümleri, sediment ve su örneklerinde moleküler-mikrobiyolojik yöntemlerle mikrobiyolojik tür tanımlamaları gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde sözü geçen bu çalışmalarda uygulanan metod ve kullanılan materyaller detaylı şekilde aşağıdaki ilgili bölümlerde açıklanmıştır.

4.1 Arazi Çalışmaları

Balya Pb-Zn maden sahasında arazi çalışmaları yaş ve kuru olmak üzere iki dönemde gerçekleştirilmiştir. İlk dönem arazi çalışması Nisan 2012, ikinci dönem ise Temmuz 2012 tarihinde gerçekleştirilmiştir. Her iki dönemde de atıkların içinde ve etrafında oluşan küçük ve büyük ölçekli geçici asidik gölet (Şekil 4.2) ile atıkların yakınından geçen Maden Deresinde su örneklemeleri gerçekleştirilmiştir. Temmuz 2012 tarihinde çoğu küçük ölçekli asidik göletlerin oluşmaması nedeni ile asidik gölet ve Maden Deresi üzerinde sediman ve moleküler mikrobiyolojik örnekleme yalnızca Nisan 2012 tarihli arazi çalışmasında gerçekleştirilmiştir. Çalışma alanına ait örnekleme haritası Şekil 4.1’de gösterildiği gibidir.



Şekil 4.1 : Çalışma alanına ait örnek haritası.

Yapılan arazi çalışmaları asidik göletlerin ve Maden Deresi sularının fiziksel (in-situ pH, elektriksel iletkenli, sıcaklık) özelliklerinin tespiti, ağır metal ile iyon içeriklerinin belirlenmesi için su örneği alımı, ve moleküler-mikrobiyolojik çalışmalar için örnek alımlarını kapsamaktadır.

Çalışma yapılan 5 farklı asidik göletten toplam 5 adet su örneği alınmış ve bunlar asidik sular (AS1-AS5) olarak, Maden Deresinin 6 farklı kesiminden 6 adet su örneği alınmış bunlar da yüzey su (YS1-YS6) örneği olarak adlandırılmıştır. Tüm su örneklerinin pH, Eh, iletkenlik ve sıcaklık değerleri yerinde ölçümlerle tespit edilmiştir. Bu ölçümler yapılırken kullanılan proplar (WTW 330) her ölçüm öncesi ve ölçüm sonrasında saf su ile yıkanarak temizlenmiş, her arazi çalışmasından önce buffer solüsyonları ile günlük kalibrasyonları yapıldıktan sonra çalıştırılmıştır.

Tüm su örnekleri partikül halde Fe-oksitleri tutmak üzere 0.1 µm filtre kullanılarak yerinde süzölmüş, 50 ml örnek nitrik asit (1 ml, % 6'lık) ile asitlendirilerek geriye kalan 50 ml asit eklenmemiş örnek ise iyon ölçümleri için 4°C'de saklanmıştır.



Şekil 4.2 : Su ve sediman örnekleme yapılan AS1 göletinden örnek.

Dört adet asidik gölet ile Maden Deresinin farklı kesimlerinden akış yönüne göre 5 adet sediment örneği alınmış ve bu örnekler sırasıyla ASS (A2, A3, A4) ve MDS (A1-1, A1-5, A1-10, A5) olarak adlandırılmıştır (Şekil 4.1).

Nisan 2012 tarihinde atıklardan toplam 5 adet örnek toplanmış ve A1 no'lu atık içerisinde Şekil 4.2 ve Şekil 4.8'de gösterildiği gibi oluk şeklinde bir yarma açılarak yarmanın en üstü ile altına kadar toplam 10 adet atık örneği alınmıştır. Alınan bu örnekler üzerinde XRD ve XRF çalışmaları gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.3 : Pasaların Maden Deresine ulaştığı kesimde su ve sediment örnekleme noktası.

Nisan 2012 döneminde, asidik gölet ve Maden Deresinde jeokimyasal çalışmalar için alınan sediman örnek noktalarından moleküler biyoloji çalışmaları için de sediman örnekleri toplanmıştır (Şekil 4.3, Şekil 4.4, Şekil 4.5, Şekil 4.7). Sediman örnek alımları için, daha önce steril hale getirilmiş spatula ve 50 ml steril santrifüj tüpleri kullanılmıştır (Şekil 4.6). Steril spatula kullanılarak, atık sahasından 50 ml santrifüj tüpleri içerisine sedimentler alınarak ağızları sıkıca kapatılarak kilitli torbalar içine yerleştirilmiş ve moleküler çalışmalar gerçekleştirilene kadar -21°C'de saklanmıştır.



Şekil 4.4 : Atıkları kesen Maden Deresinde yerinde yapılan fizikokimyasal ölçümlerden görüntü.



Şekil 4.5 : Temmuz 2012 döneminde asidik gölet sularında yerinde pH ölçümü.



Şekil 4.6 : Mikrobiyolojik çalışmalar için örnekleme çalışmaları.



Şekil 4.7 : Moleküler-mikrobiyolojik çalışmalar için örnek alımı.



Şekil 4.8 : A1 atığında yarma açma çalışmaları.

4.2 Laboratuvar Çalışmaları

4.2.1 Jeokimyasal statik deneyler

Arazi çalışmaları sırasında atıklardan alınan örnekler üzerinde aşağıda detayları verilen ve AMD’i potansiyelinin anlaşılmasında ilk adım olup, araştırmaların devam edip etmeyeceği kararının verilmesine katkı yapan eleme niteliğindeki bir dizi statik testler uygulanmıştır. Bu testler AMD’i ile ilişkisi olan kayaçların karakterlerinin tanımlanmasını içerir (Lapakko, 2002). Jeokimyasal statik testlere tabii tutulan örnekler A1 atığında açılan yarmanın 1, 5 ve 10 no’lu örneği (A1-1, A1-5, A1-10) ile A2, A3, A4 ve A5 atığından alınan örneklerdir.

Jeokimyasal statik testler için farklı yöntemler geliştirilmiş olmakla birlikte, temelde sülfürlü atıkların asit üretme potansiyelleri (AÜP) (sülfür minerallerinin oksidasyonu) ile karşı grupta yer alan minerallerin (karbonatlar ve silikat minerallerinin çözünürlükleri) asiti nötrleştirme kapasiteleri (NP) arasındaki denge irdelenmektedir (EPA, 1994; Environment Australia, 1997).

Yaygın olarak kullanılan statik testler şunlardır: Çamur pH Deneyi, Standart Asit Baz Hesaplama Testi, pH 6 Testi (Nötrleştirme Potansiyeli), Net Asit Üretme Testi'dir.

Statik testler iki ana kısımdan ibarettir. İlk aşamada, analizlerle bulunan kükürt (asit oluşumunun kaynağı sülfürlü minerallerdir) içeriği değerinden numunenin asit üretme potansiyeli (AÜP) hesaplanır. Sonrasında, numune belli miktarda asitle muamele edilerek nötrleştirme potansiyeli (NP) tespit edilir. Elde edilen iki değer birbiri oranından net asit üretme potansiyeli (NAÜP) bulunur.

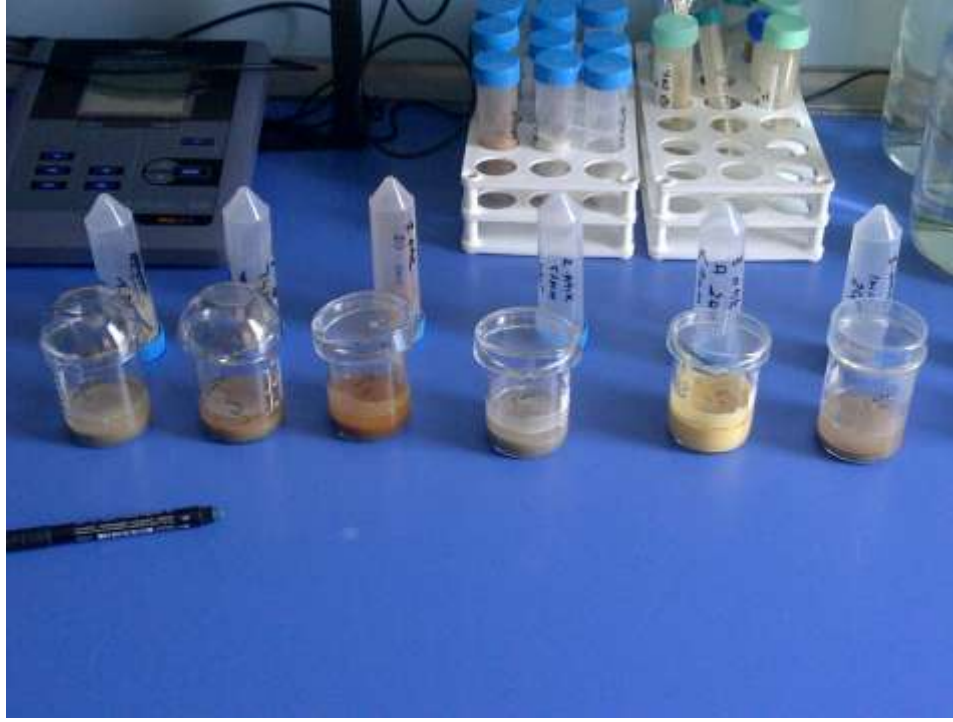
4.2.1.1 Çamur pH deneyi

Çamur pH'sı Sobek ve diğ. (1978) tarafından ilk kez tanımlanmış v, Page ve diğ. (1982) tarafından modifiye ark. (2006)' na göre, çamur pH'sı bir numunenin asiditesini-alkalinitesini tayin etmekte kullanılan görece hızlı, basit bir yöntemdir. Çamur pH yönteminde tane boyutu; boyutlandırılmamıştan Weber ve diğ. (2006) < 1 mm (Environment Australia (1997) olarak ifade edilmiştir. Uygulamalarda ultra saf su, numune miktarı, katı-sıvı oranı, tane boyutu ve bekleme süresi değişken olan test, temelinde saf su ile kullanılacak olan numunelerin fizikokimyasal parametreleri izlenmiştir. Çamur pH'ı testi, tepkime kinetiği hakkında bir gösterge niteliği taşımadığından, basit bir statik test olarak düşünülür.

Numune su ile karıştırılıp, belirli bir süre bekletildikten sonra pH, elektriksel iletkenlik ve redoks potansiyeli değerlerinin farklı zaman aralıklarında ölçümü gerçekleştirilir. Elde edilen sonuca göre numunenin asit üretkenliğine ve bünyedeki bileşenlerin çözünürlüğüne ilişkin yorum yapılır.

Öncelikle deneyde kullanılmak üzere çalışılan sahadan tane boyutu 1mm'den ufak 20'şer gramlık 7 adet örnek alınarak hazırlanmıştır. Hazırlanan 20 g'lık numuneler behere alınarak ağırlığı kadar ultra saf su ilave edilmiştir. Beherin üzeri öncelikle saat camı daha sonra ise parafin ile kapatılmıştır (Şekil 4.9).

10. dk, İlk ölçüm daha sonra 20. dk, 1 saat, 24 saat, 48 saat, 1 hafta, 2 hafta, 3 hafta şeklinde ölçümler yapılmıştır (Şekil 4.10). Her ölçümde çözeltinin pH, EC gibi parametrelerine bakılmıştır. Üçüncü hafta sonunda ise deney sonlandırılmıştır.



Şekil 4.9 : Çamur pH deneyi için numunelerin hazırlanması.



Şekil 4.10 : Numunelerde gerçekleştirilen pH, EC ölçümü.

4.2.1.2 Standart asit baz hesaplama deneyi

Grube ve diğ. (1973) ile Smith ve diğ. (1974) tarafından, kömür yataklarında karşılaşılan AMD'ı sorunu temel alınarak geliştirilen bu yöntem, üzerinde Sobek ve ark. (1978)'nin bazı değişiklikler yapmasıyla, bilinen işlem sürecine kavuşmuştur.

Yöntem, EPA 600 ABA (Morin ve Hutt, 1997) ve Standart Sobek (White ve diğ. 1999) adlarıyla da anılmaktadır.

Metodda ilk adım yukarıda belirtildiği gibi, AÜP değerinin hesaplanmasıdır. İkinci adım ise NP değerinin hesaplanmasıdır. Jackson (1958), nötrleşme potansiyelinin numuneye uygulanan standart sodyum hidroksit titrasyonu ile tüketilmemiş asit miktarının belirlenmesi suretiyle elde edildiğini belirtmiştir. Nötrleştirme potansiyeli bulunurken (numunede mevcut bulunan ve asidi nötrleştirme yeteneğine sahip olan karbonatlı minerallerin ölçüsü) miktarı ve şiddeti fışkırdama testine Sobek ve diğ. (1996) göre tespit edilen asitle nötrleştirme potansiyeli belirlenecek numune muamele edilip, tüketilen asidi belirlemek için geriye titrasyon veya numunenin doğrudan asit titrasyonu yapılır. Bulunan değer kg CaCO₃/ton eşdeğeri olarak ifade edilir.

Yapılacak olan bu deneyde kullanılacak olan numuneler çalışma bölgesinden alınıp 250 mikron boyutu altına getirilerek fışkırdama testi için 0,5 g, ABH için ise 2'şer g olmak üzere toplam 7 adet numune hazırlanmıştır. Deneydeki amaç, numunelerin nötrleşme potansiyellerini hesaplamaktır.

İlk aşamada deneyde kullanılacak olan asit ve bazın molaritesini, hacmini belirlemek üzere fışkırdama testi uygulanmıştır. Deney yapılacak olan numunelerden 0,5 g alınarak üzerine %25'lik HCl damlatılarak tepkimeler oluşturulmuştur (Şekil 4.11). Meydana gelen tepkimelerde oluşan kabarcıkların yoğunluğu izlenerek kullanılacak asidin molaritesi ve hacmi belirlenmiştir (Çizelge 4.1). Fışkırdama testi tamamlandıktan sonra, numunelerin NP değerlerini belirlemek amacıyla numunelerden 2'şer g alınarak fışkırdama testi ile belirlenen miktarda asit ilave edilmiştir (Şekil 4.12). Daha sonra erlen ısıtılarak 85°C sıcaklıktaki su banyosuna yerleştirilmiştir. Tepkime tamamlanıncaya kadar numuneler su banyosunda tutulmuştur (Şekil 4.13). Sonrasında toplam hacim 125 ml olacak şekilde saf su ilave edilerek 1 dk kadar daha su banyosunda bekletilmiştir.

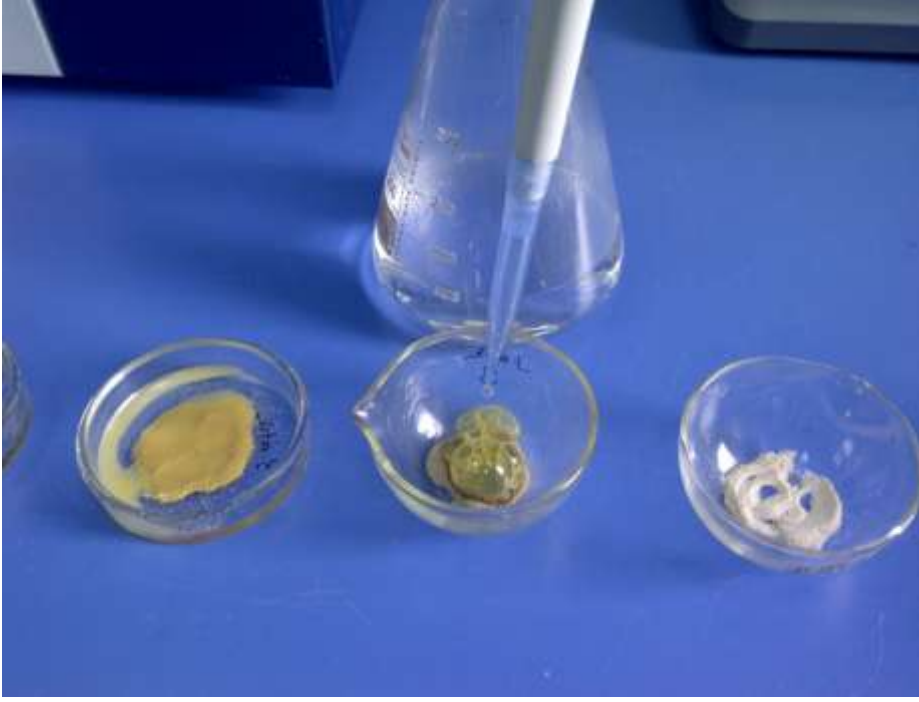
Su banyosundan çıkarılan numuneler ortam sıcaklığına gelene kadar dışarıda ağzı kapalı bir şekilde bekletilmiştir. Soğuyan çözelti, numunelere muamele edilen miktardaki asit şiddetinde NaOH çözeltisi eklenerek pH 7'ye titre edilmiştir. Elde edilen verilerle Denklem 4.1 kullanılarak numunelerin nötrleşme potansiyelleri belirlenmiştir (Çizelge 4.2).

Çizelge 4.1 : Fışkırdama testine göre kullanılan asit miktarı ve asit şiddeti.

Numune Adları	A1- 1	A1- 5	A1-10	A2	A3	A4	A5
Asit miktarı (ml)	80	80	40	80	20	80	40
Asit şiddeti (M)	0,5	0,5	0,1	0,5	0,1	0,5	0,1



Şekil 4.11 : %25'lik HCl ile fışkırdama testi için örnekler asit damlatılması.



Şekil 4.12 : %25'lik HCl ile fişirdama testinde köpüren örnekler.



Şekil 4.13 : ABH deneyinde sıcak su banyosunda 85°C 'de tutulan numuneler.

Çizelge 4.2 : Deneyde ilave edilen asit ve baz miktarı.

Numune Adları	A1-1	A1-5	A1- 10	A2	A3	A4	A5
Kullanılan asit miktarı (ml)	80	80	40	80	20	80	40
Kullanılan baz miktarı (ml)	57	52	12	53	6	46	38

Hesaplama aşağıdaki formül kullanılmıştır;

$$NP = \frac{50 \times aM \times (Va - (\frac{bM}{aM}) \times vB)}{nA} \quad (4.1)$$

NP : Nötrleşme Potansiyeli, kg CaCO₃/t

aM : Asidin Molaritesi, M

bM : Bazın Molaritesi, M

nA : Numune Ağırlığı, g

Va : İlave Edilen Asidin Hacmi, ml

Vb : İlave Edilen Bazın Hacmi, ml

4.2.1.3 pH 6 (nötrleştirme potansiyeli) deneyi

Duncan ve Walden (1975) tarafından gerçekleştirilen British Columbia Araştırma Başlangıç (BCAB) testinin, Lapakko (1994) tarafından modifiye edilmesi suretiyle geliştirilmiştir. Yöntem Lapakko Testi adıyla da bilinmektedir (Wang, 1998).

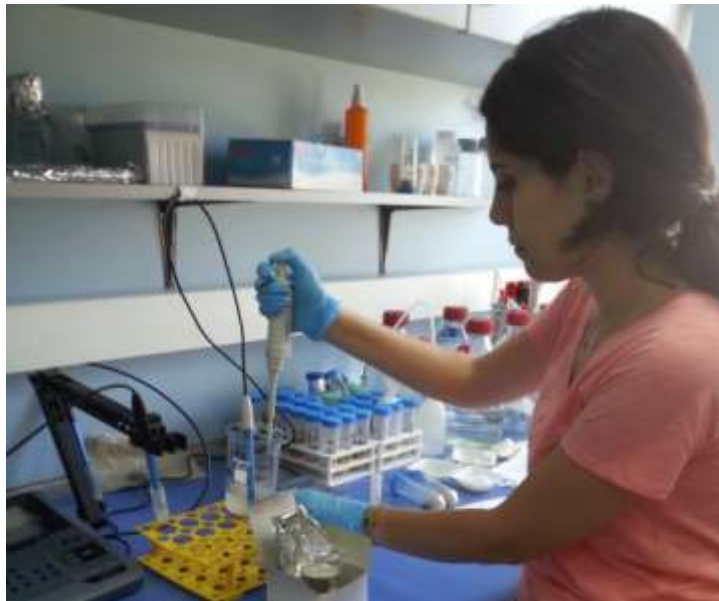
pH6 testinde, numunenin nötrleşme potansiyeli, sülfürik asit titrasyonu ile tüketilmemiş asit miktarının belirlenmesi ile elde edilmektedir. Süreç en az 6 saat sürmektedir.

Deneyde kullanılacak olan numunelerin boyutu 45 mikron boyutu altına indirilerek her numune için 10'ar g olarak hazırlanmıştır. İstenilen boyuta getirilen numuneler behere konulmuş ve üzerlerine 100 ml ultra saf su ilave edilmiştir. Daha sonra hazırlanan çözelti manyetik karıştırıcı ile 15 dk karıştırıldıktan sonra (Şekil 4.14), 15 dk da çökmeye bırakılmıştır. Bu arada çözeltinin pH ve sıcaklık değerleri ölçülerek kaydedilmiştir.

Sonrasında 1 N H_2SO_4 ilavesi yapılarak titrasyona başlanmıştır (Şekil 4.15). pH 6 değerine ulaşıncaya kadar işlem sürdürülmüştür. Deney sona erdiğinde tüketilen asit miktarı bulunarak numunelerin nötrleşme potansiyelleri Denklem 4.2 kullanılarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.14 : Numunenin karıştırıcıda 15 dk bekletilmesi.



Şekil 4.15 : Örneğin pH 6 'ya titrasyonu.

$$NP = \frac{49 \times vA \times aN}{nA} \quad (4.2)$$

NP : Numunenin nötrleşme potansiyeli, kg $CaCO_3$ / t

vA : İlave edilen asit miktarı

aN : Kullanılan asidin normalitesi

nA : Testte kullanılan numunenin ağırlığı, g

4.2.1.4 Net asit üretme deneyi

Coastech Research Inc.'da (1989) geliştirilen, Miller ve diğ. (1990) tarafından sunulan bu yöntem, Net Asit Üretme (NAÜ) potansiyelinin doğrudan saptanmasının hedeflendiği, tepkimelerin hızla meydana gelmesi için kuvvetli bir oksitleyici olan H_2O_2 'nin tercih edildiği bir testtir. Sobek ve diğ. (1978), bu yöntemi, sülfid minerallerinin oksidasyonunu hidrojen peroksit ilavesi ile hızlandırarak topraktaki asit potansiyelini belirlemek için uygulamıştır. Tran ve diğ. (2003), NAÜ testini, asit üreten ve asit nötrleştiren tepkimelerin birlikte meydana gelmesini olanaklı kılarak, numunenin jeokimyasal tabiatını ölçen bir prosedür olarak tanımlamışlardır. Bu testin amacı asit maden drenajını laboratuvar koşullarında hızlandırılmış olarak gerçekleştirmektir.

Bu amaçla, örnek içinde mevcut olan kükürt, H_2O_2 ilave edilerek oksitlemek suretiyle tamamen çözündürülmeye çalışılır. Bu dönüşüm sırasında örnek içerisinde bulunan nötrleştiren edici diğer mineraller de çözünerek nötralizasyon işlemini gerçekleştirirler.

NAÜ testinin S analizi gerektirmeyen, asit üreten minerallerin çözünmesiyle ortaya çıkacak pH'ı doğrudan kestirmeye dönük yaklaşımı, bu testi diğer testlerden ayırmaktadır.

Çalışma bölgesinden alınan numuneler -75 mikron boyutunda her biri 2,5 g olacak şekilde öğütülmüştür. Deney için kullanılan %15'lik H_2O_2 'nin pH değeri 4-7 arasında olmalıdır, fakat pH değeri 3,5 olduğu için 13 ml 0,025 M NaOH ilave edilerek çözelti pH'sı 4,35'e ulaştırılmıştır. Daha sonra 2,5 gr'lık 7 adet numune erlene konulmuş üzerine 250 ml %15'lik H_2O_2 eklenerek üzeri saat camı ile kapatılmıştır.

Çeker ocak altına konulan çözeltiler tepkime tamamlanıncaya kadar burada bekletilmiştir (Şekil 4.16). Sonrasında sıcaklığı 70°C olan su banyosuna yerleştirilerek tepkimenin sonlanması beklenilmiştir (Şekil 4.17). Su banyosundan çıkarılan çözeltiler soğumaya terk edilerek her birinin sıcaklığı ve pH değeri ölçülmüştür. Çözeltilerin pH >2,5 ise 0,1 M NaOH kullanılacak, pH 2,5 veya daha küçükse 0,5 M NaOH kullanılmıştır. Deney sonunda Denklem 4.3 kullanılarak numunelerin net asit üretme potansiyelleri hesaplanmıştır.



Şekil 4.16 : Numunelerin çeker ocakta bekletilmesi.



Şekil 4.17 : Sıcak su banyosunda 70°C' de tutulan örnekler.



Şekil 4.18 : NAÜ tayini için NaOH ile örneklerin titrasyonu.

$$NAÜ = \frac{49 \times vB \times bM}{nA} \quad (4.3)$$

NAÜ : Net Asit Üretimi, kg H_2SO_4/t

vB : İlave Edilen Bazın Hacmi

bM : Bazın Molaritesi

nA : Testte Kullanılan Numunenin Ağırlığı, g

4.2.2 Balya Pb-Zn sahasında yapılan moleküler- mikrobiyolojik çalışmalar

Tez kapsamında Balıkesir/Balya Pb-Zn maden atık sahasında mikrobiyal tür belirleme çalışmaları aşağıda açıklanmıştır. Tür belirleme çalışmaları Maden Deresi ve atıkların içinde gelişen asidik gölet örnekleri üzerinde gerçekleştirilmiştir.

Arazide alınan sediment örnekleri İTÜ Jeomikrobiyoloji-Biyojeokimya Laboratuvarına getirilerek, moleküler çalışmalar gerçekleştirilene kadar $-21^{\circ}C$ 'de saklanmıştır. Daha sonra, alınan örnekler üzerinde bakteri türlerini belirlemek amacıyla çeşitli moleküler analiz teknikleri (örn, DGGE, 16 rDNA kolonlarının saptanması, DNA dizi analizi) kullanılmıştır. Bu çalışmalar, İTÜ-Moleküler Biyoloji ve Genetik Araştırma Merkezin'de (MOBGAM) yürütülmüştür.

Bu analizler için, ilk olarak alınan sediment örneklerinde genomik DNA (gDNA) izolasyonu FastPrep DNA ekstraksiyon kiti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, yaklaşık 0,5 g sediment numunesi 500 µl PBS buffer ile yıkanıp 14.000 rpm’de santrijüj edilmiştir. Üst kısım atılarak, çökelen toprak kitten temin edilen Lysing Matrix E tüpüne aktarılmıştır. Lysing Matrix E tüpünde bulunan toprağın üzerine 978 µl sodyum fosfat buffer ve 128 µl Mt buffer eklenerek vortex ile 10 dakika homojenizasyonu sağlanmıştır. Kit kullanılarak elde edilen DNA çözeltisi, sonraki moleküler analizlere kadar -21°C’de saklanmıştır.

Sediman örneklerinden elde edilen DNA çözeltisi üzerinde 16S rDNA bölgesinden seçilmiş pA-F (5’-AGAGTTTGATCCTGGCTCAG-3’) ve pH-R (5’-AAGGAGGTGATCCAGCCGCA-3’) primer çifti kullanarak polimeraz zincir reaksiyonu (PZR) gerçekleştirilmiştir. PZR reaktifleri, (25 µL) 1 X PCR tamponu, 200 mM dNTP (deoksiniükleosid trifosfat), 0.25 mM ileri ve geri primerler, 0.5 U Taq polimerazı ve 1 ml DNA çözeltisinden oluşmaktadır. PZR hücre içinde (invivo) DNA’nın kendini eşlemesi esasına dayanır ve farklı üç aşamadan oluşur. İlk aşama, 95°C’de 5 dakika süreyle DNA’nın çift sarmal yapısının çözülmesi işlemi olan denatürasyon aşamasıdır. İkinci aşama, genellikle 55-65°C’de DNA zincirlerinin eşleşmesi aşaması olan primer eşleşmesidir. Son aşama ise, DNA zincirlerinin eşleşmesi veya yeniden bağlanması olan ve 55-65°C’de gerçekleşen primer uzaması’dır. PZR reaksiyonu bu aşamaların birçok tekrarından oluşur. PZR aşamasından sonra, agaroz jel üzerinde PZR ürünlerinin kontrolü yapılmış ve ABI Prism 3100 Avant Automated Sequencer cihazının kullanılması ile herbir farklı mikroorganizmaya karşılık gelen DNA dizileri 2 yönlü M13 primer kullanılarak analiz edilmiştir. Tanımlanan dizi analizlerinin NCBI BLAST yardımı ile 16s DNA dizi analizlerinin karşılaştırılması sonucunda diziler arasındaki farklılıklardan yararlanılarak cins ve tür düzeyinde hangi mikroorganizmaların bulunduğu tespit edilmiştir.

4.2.3 Biyolojik ve kimyasal oksidasyon deneyleri

Jeokimyasal statik test sonuçlarına göre asit üretme potansiyeli yüksek olan sülfürce zengin atıklar üzerinde biyoliç deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Yapılan arazi çalışması sonucunda sediman ve su örneklerinde yüksek As tespit edilmiş ve atıklardan As salınımında mikroorganizmaların etkisini ortaya koymak için arazi biyoliç deneylerine paralel olarak arsenopirit biyoliç deneyleri yapılmıştır.

4.2.3.1 Bakteri kültürünün oksidasyon deneylerine hazırlanması

Tez süresince gerçekleştirilen biyolojik oksidasyon deneylerinde arazide tespit edilen *Acidithiobacillus thiooxidans* (14887) bakteri türü kullanılmıştır. Özellikle bu bakteri türünün metal sülfür oksidasyonuna etkisini detaylı belirlemek için saf kültür kullanılmış ve bu amaçla kültür Alman Tipi Kültür bankasından (DSMZ) elde edilmiş ve Çizelge 4.3’de bileşimi verilen besiyer içerisinde büyütülmüştür. Besiyeri hazırlamak için, aşağıda miktarları ve formülleri verilen kimyasallar, 1 litre saf suyun içerisinde çözülmüş, pH’sı HCl asiti kullanılarak 4’e ve 2’ye ayarlanmıştır. Bunu takiben, hazırlanan besiyer otoklav yardımıyla, 120°C’de ve yüksek basınçta steril hale getirilmiştir. *A. thiooxidans* bakterisini deneylerde kullanılmadan önce çoğaltmak için Balcı ve diğ, (2007, 2012)’de belirtilen metotlar kullanılmıştır.

Çizelge 4.3 : Deneylerde kullanılan besiyerin bileşimi.

Kimyasal formülü	Miktarı (gr/L)
NH ₄ Cl	0.10
KH ₂ PO ₄	3.00
MgCl ₂ x 6 H ₂ O	0.10
CaCl ₂ x 2H ₂ O	0.14
*Wolfe’s mineral çözeltisi	5 ml
Kükürt	10
Saf su	1000 mL

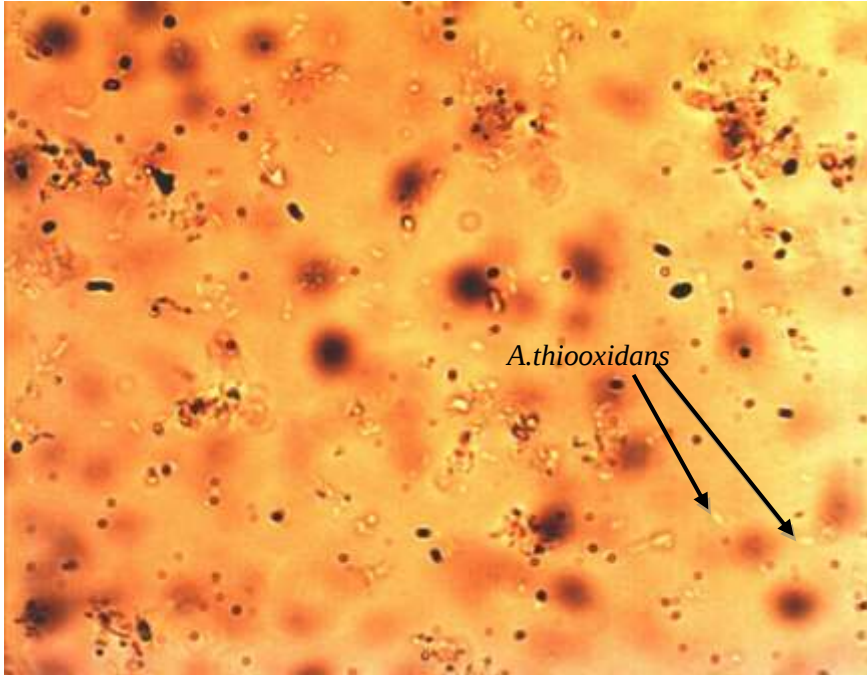
*Wolfe’s mineral çözeltisinin 1 litresi (1.5 g nitrotriactic acid, 3 g MgSO₄.7H₂O, 0.5 g MnSO₄.7H₂O, 1 g NaCl, 100 mg FeSO₄.7H₂O, 100 mg CoCl₂.6H₂O, 100 mg CaCl₂, 100 mg ZnSO₄.7H₂O, 100 mg CuSO₄.7H₂O, 10 mg AlK(SO₄)₂. 12H₂O, 10mg H₃BO₃, 10mg Na₂MoO₄.2H₂O) içerir. Belirtilen metotla üç defa subkültür edilen bakteri, Whatman 1’nolu filtre kullanılarak süzölmüş ve daha sonra santrifüj edilerek konsantre hale getirilmiştir.

10 ml hazırlanan besiyer, 0.1 gr kükürt ve 1 ml saf kültür 100 ml erlenmeyer flask içerisine eklenerek 30°C’de 180 rpm’de çalkalamalı inkübatörün içerisine yerleştirilerek, büyütme ve çoğaltma deneyleri yapılmıştır (Şekil 4.19). *A. thiooxidans*’ın aktivitesi besiyerin pH’sındaki değişim ve mikroskopta yapılan çalışmalar ile denetlenmiştir (Şekil 4.20).

Bakterinin aktivitesi sonucu kükürdün oksitlenerek asit üretmesi, besiyerin başlangıçta 4 olan pH'sını altı gün içerisinde 2'ye düşürmüştür (Şekil 4.21).

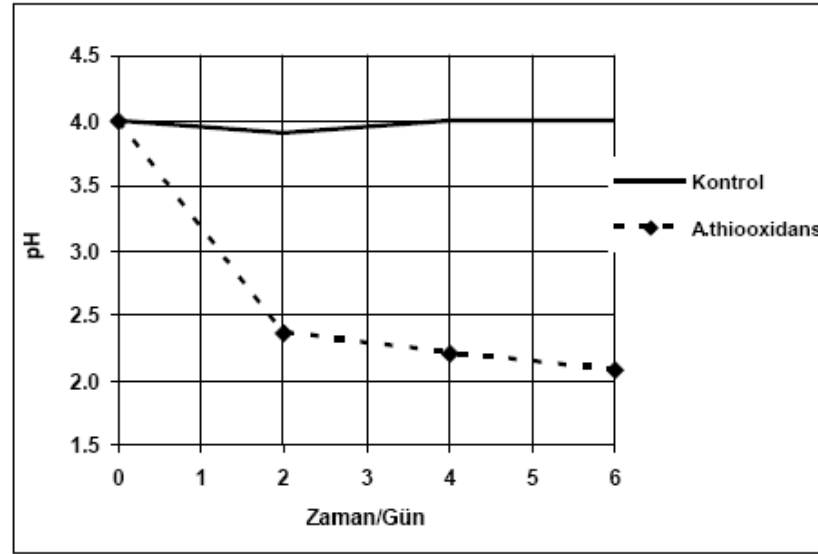


Şekil 4.19 : *A. thiooxidans* bakterisinin büyütülmesi.



Şekil 4.20 : Kükürt üzerinde büyüyen *A. thiooxidans* bakterisinin mikroskop altında görüntüsü (x100 immersion oil ile).

Saf kültürün, uygun koşullar altında çoğaltılması ve kontamine olmadan saklanması, oksidasyon deneylerinin başarıya ulaşması için ana aşamadır; bu nedenle yapılan çalışmalarda, steril koşulların oluşturulmasına özellikle dikkat edilmiştir. *A. thiooxidans* büyüme deneylerinin yanı sıra, bu saf kültürün kontamine olup olmadığını, yapılan kontrol deneyleri ile saptanmıştır. Kontrol deneyleri, biyolojik deneyler ile aynı koşullar altında fakat *A. thiooxidans* bakterisi eklenmeden yapılmış ve çözeltinin pH'sında değişim görülmemesi kontaminasyon olmadığını kanıtlamıştır.



Şekil 4.21 : *A. thiooxidans* bakterisinin büyümesi sırasında çözeltinin pH'sındaki değişim.

4.2.4 25°C Arsenopirit oksidasyon deneyleri

Deneylerde kullanılmak üzere, saf arsenopirit minerali WARD's Scientific (Amerika) şirketinden elde edilmiştir. Arsenopirit oksidasyon deneylerinde kullanılmadan önce bir dizi yüzey temizleme ve boyutlandırma işlemine tabii tutulmuştur.



Şekil 4.22 : İlk aşama: Arsenopiritin boyutlandırılması ve tartılması.



Şekil 4.23 : İkinci aşaması: sterilizasyon – etil alkol ile yıkama.

Oksidasyon deneylerine başlamadan önce arsenopirit minerali 63 μ m boyutunda 2 gr olacak şekilde öğütülmüş (Şekil 4.22) bunu takiben mineraller %70 alkol ile ıslatılmış ve kuruduktan sonra, % 70 alkol ile tekrar ıslatılarak temiz alüminyum folyo üzerine ince bir tabaka halinde serilmiş (Şekil 4.23) ve laminar flow içerisinde UV altında 20 dk bekletilerek steril edilmiştir (Şekil 4.24).

Metal sülfür oksidasyon deneyleri sırasında kontaminasyonu (özellikle mantar vb., mikroorganizmalar tarafından) engellemek için en önemli ve ilk aşama sülfür minerallerinin deneylerde kullanılmadan önce başarılı bir şekilde steril edilmesidir. Bu amaçla, sterilizasyon işlemleri sırasında ekstra bir dikkat uygulanmıştır.



Şekil 4.24 : Üçüncü aşama: laminar kabin içerisinde UV altında sterilizasyon.

Sterilizasyon işlemini takiben arsenopirit, kimyasal bileşimi Çizelge 4.3’de verilen ve 121°C’de 20 dk süreyle otoklav edilerek steril edilen deney çözeltisine eklenmiştir. Steril hale getirilen besiyerinden 200 ml, 500 ml’lik erlenmeyer flask içerisine eklenmiş ve flasklar laminar flow içerisine yerleştirilerek 25 dakika süreyle yüzeyi temizlemek amacıyla UV radyasyonuna tabi tutulmuştur. Bu işlemi takiben biyolojik deney için aynı flask içerisine steril hale getirilen 2 g arsenopirit + 15 ml *A. thiooxidans* bakterisi eklenerek deneyler başlatılmıştır (Şekil 4.25). Fakat kimyasal deney için bu çözeltiye bakteri konulmamış, kontrol amaçlı hazırlanmıştır. Hazırlanan bu besiyerinin pH’sı 2 ve 4 olarak ayarlanmış ve bu amaçla HCl ve NaOH kullanılmıştır.

Toplamda deney seti pH 2'den biyolojik ve kontrol, pH 4'den biyolojik ve kimyasal olmak üzere 4 adet flask kurulmuş ve deney flasks 25°C sabit sıcaklıkta ve 180 rpm 'de inkübe edilmiştir (Şekil 4.26).

İnkübasyon süresince belirli aralıklarla steril koşullar altında deney çözeltisinden 15 ml alınmış, 0.2 µ filtreden geçirilerek çözeltinin sülfat, Fe_(top), Fe(II)_{aq} ve Fe(III)_{aq} konsantrasyonu ve pH'sı monitor edilmiş, geri kalan çözeltinin yaklaşık 5 ml'si ICP-MS analizleri için +4°C'de tutulmuştur. Sülfat, Fe_(top), Fe(II)_{aq} ve Fe(III)_{aq} analizleri DR2800 Hach spektrofotometre ve Ferrozine metodu kullanılarak analiz edilmiştir (Balcı vd.,2007).

Toplam hacmi ve koşulları korumak için alınan miktar kadar da steril besiyer deneysel çözelti içerisine laminar kabin içerisinde tekrar ilave edilmiştir. 25°C kimyasal arsenopirit oksidasyon deneyleri biyolojik deney koşulları ile aynı, fakat bakteri eklenmeksizin gerçekleştirilmiştir. Deney sonunda (65 gün) arsenopirit taneleri yukarıdaki metotla elde edilerek sonraki yüzey analizleri için (SEM-EDS) uygun koşullar altında -21°C'de saklanmıştır.



Şekil 4.25 : A) Laminar kabin içerisinde arsenopirit deneylerinin kurulumu. B) Steril koşullarda örnek alımı. C) Yeni çözelti eklenmesi.



Şekil 4.26 : 25°C Arsenopirit oksidasyon deneylerinden görüntü.

4.2.5 10°C ve 4°C Arsenopirit oksidasyon deneyleri

Değişen sıcaklıkla birlikte arsenopiritin oksidasyon oranında oluşan değişimleri tespit etmek için 10°C ve 4°C’de oksidasyon deneyleri kurulmuştur (Şekil 4.27). Öncelikle, düşük sıcaklık oksidasyon deneylerinde kullanılmak üzere, *A. thiooxidans* bakterisi 4.2.3.1 bölümünde açıklanan metotlar kullanılarak ilgili sıcaklıklara adapte edilmiş, diğer bir deyişle kültür bu sıcaklıklarda büyütülmüş ve çoğaltılarak deneyler için hazır hale getirilmiştir. Özellikle 4°C’de *A. thiooxidans* bakterisinin yavaş çoğalması (ilk adaptasyon 120 gün) subkültür edilerek deneyler için hazırlanması oldukça uzun zaman almıştır. Düşük sıcaklık deneyleri, 25°C’deki arsenopirit deney prosedürü kullanılarak yapılmıştır. 2 g arsenopirit, steril 15 ml bakteri ve 200 ml steril besiyeri 500 ml erlenmeyer flask içine eklenerek deneyler kurularak pH 2 ve pH 4 olarak başlanmıştır, kimyasal deneyler bakteri eklenmeksizin gerçekleştirilmiştir. Deneyler 10°C’de 180 rpm’de 72 gün boyunca inkübe edilmiştir. Bu süre içerisinde belirli aralıklarla steril koşullarda deney çözeltisinden 15 ml alınmış, 0.2 µ filtreden geçirilerek çözeltinin sülfat, Fe_{top} , $Fe(II)_{aq}$ ve $Fe(III)_{aq}$ konsantrasyonu ve pH’sı monitor edilmiş ve geri kalan çözeltinin yaklaşık 5 ml’si ICP-MS arsenik ölçümleri için analizler gerçekleştirilene kadar +4°C’de tutulmuştur. Toplam hacmi ve koşulları korumak için alınan miktar kadar da steril besiyeri deneysel çözelti içerisine laminar kabin içersinde tekrar ilave edilmiştir.



Şekil 4.27 : 10°C Arsenopirit oksidasyon deneylerinden görüntü.

4.2.6 Balya Pb-Zn atıkları üzerinde yapılan oksidasyon deneyleri

Balya Pb-Zn sahasından sülfür içeriği yüksek ve sülfür mineralleri makro olarakta görülebilen A3 atıkları üzerinde biyolojik ve kimyasal oksidasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneylerin tamamen araziye yansıtması bakımından, alınan numunelere herhangi bir şekilde boyutlandırma yapılmamıştır.

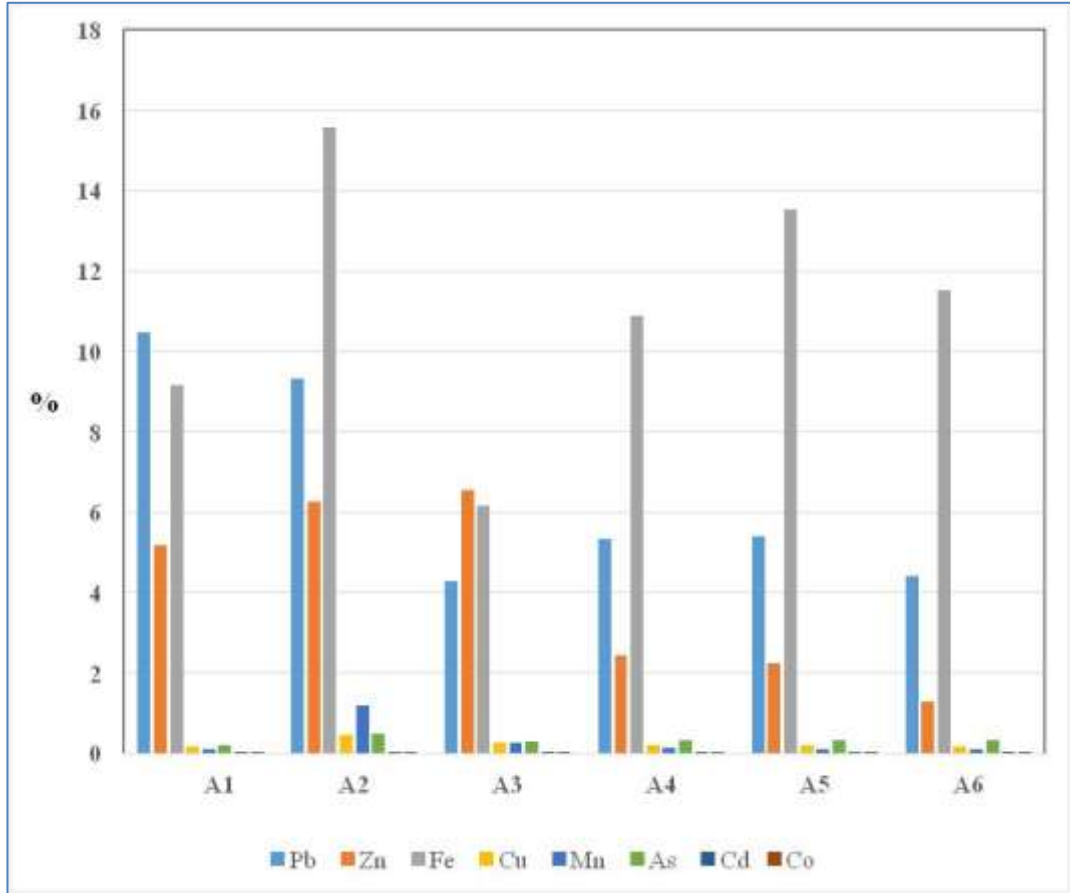
Alınan numuneler, alüminyum folyo üzerine serilmiş ve %70 etil alkol ile iyice ıslatıldıktan sonra UV altında 20 dk bekletilerek steril edilmiştir. Sterilizasyon bittikten sonra, Çizelge 4.3’de verilen kimyasal bileşimde besiyer hazırlanmış, 121°C’de 20 dk süreyle otoklav edilerek steril edilmiştir. Steril edilen besiyerden her birine 200 ml olmak üzere 2 adet 500 ml’lik flask içerisine eklenmiş ve flasklar laminar flow içerisinde yüzeyleri temizlenmek amacıyla UV radyasyonuna tabi tutulmuştur. Birinci flaska 20 gr steril edilmiş atık numunesi + 10 ml *A. thiooxidans* ilave edilerek biyolojik adı verilen oksidasyon deneyi oluşturulmuştur. İkinci flaska sadece 20 gr atık ve besiyer konulmuş ve bu deneye kontrol 1 adı verilmiştir. Tüm bu deney setleri 25°C’de ve 180 rpm ‘de 56 gün boyunca inkübe edilmiştir.

İnkübasyon boyunca belirli aralıklarla steril koşullar altında deney çözeltisinden 15 ml alınmış, 0.2 µ filtreden geçirilerek çözeltinin sülfat, Fe_(top), Fe(II)_{aq} ve Fe(III)_{aq} konsantrasyonu ve pH'sı izlenmiş, geri kalan örnek ise çözeltideki metalleri belirlemek amacıyla ICP-MS analizi için + 4°C'de saklanmıştır. Toplam hacmi korumak için alınan miktar kadar da steril besiyerinden çözeltilere laminar kabin içerisinde ilave edilmiştir.

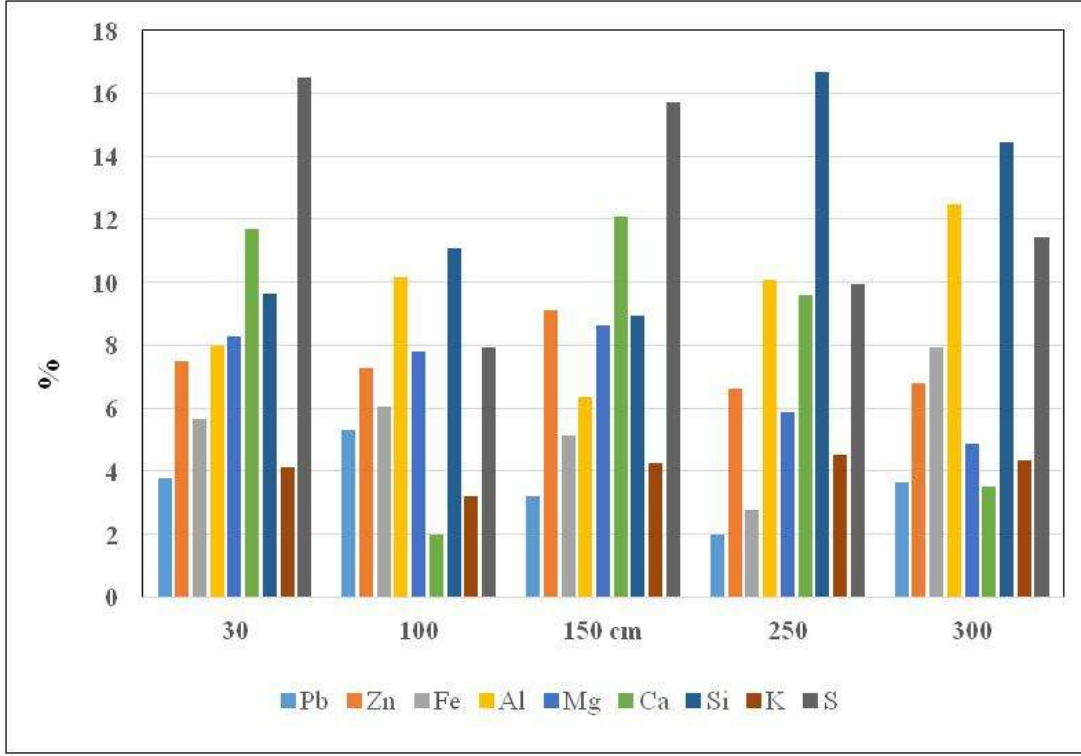
5. BULGULAR ve TARTIŞMA

5.1 Balya Pb-Zn Atıklarının Metal ve Mineral Bileşimi

Balya Pb-Zn maden atıklarının farklı kesimlerinden alınan örnekler üzerinde yapılan XRF analiz sonuçları Şekil 5.1’de verilmiştir. Ayrıca Nisan 2012 arazi döneminde A1 atığı üzerinde açılan yarmadan (Şekil 4.8) sistematik olarak alınan numuneler üzerinde gerçekleştirilen element analiz sonuçları ise Şekil 5.2’de sunulmuştur.



Şekil 5.1 : Balya maden atıklarının metal içerikleri.



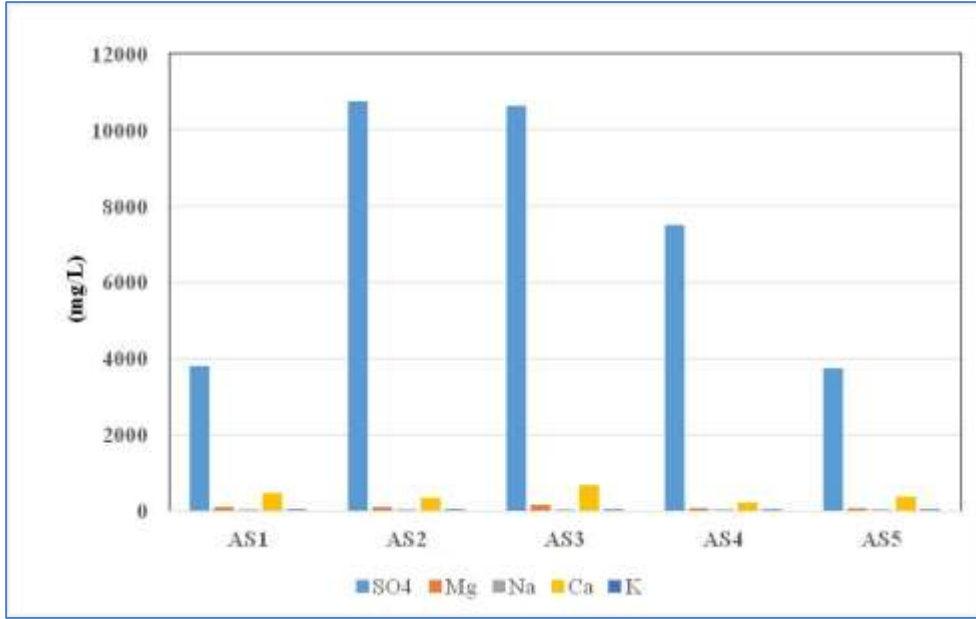
Şekil 5.2 : A1 atıkları içerisinde açılan yarmanın farklı kesimlerinden alınan örneklerin element içerikleri.

Analiz sonuçları Balya maden atıklarının önemli oranda metal içerdiğini ortaya koymuştur. Bunlar arasında en önemlileri Fe, Pb, Zn, Cu ve As ‘dir. Atıkların element içeriği, Balya cevherleşmesi ile uyumludur ve kaynak olarak atıkları işaret etmektedir (Akyol, 1976). Akyol (1976), Balya cevherleşmesinin major olarak galen, sfalerit, pirit ve daha az oranda arsenopirit içerdiğini belirtmiştir. A1 yarmasından alınan tüm örneklerin Pb, Zn, Fe içerikleri oldukça yüksektir. Yüzeyden derine doğru söz konusu elementlerin konsantrasyonunda önemli değişimler ölçülmemiştir (Şekil 5.2). En yüksek Pb konsantrasyonu A1 atığının 100 cm’inde % 5.32 olarak ölçülmüştür. Zn konsantrasyonu 8 no’lu örnekte (150 cm), Fe ve Al konsantrasyonu ise 10’no lu örnekte (300 cm) en yüksek ölçülmüştür. Fe ve Al konsantrasyonu yarmanın alt kesime doğru artmış, bu veri söz konusu elementlerin atıklardan kolaylıkla liç olup, çökeldiğini önermektedir. Atıkların çevresinde oluşan asidik maden drenaj sularının element içerikleri de bu veriyle uyumluluk sergilemektedir. Özellikle yüksek Al ve Fe kaynağının metallerde olduğu gibi atıklar olduğunu göstermektedir. S değeri tüm örneklerde yüksek çıkmış ve en yüksek değer % 16.5 ile 1’ nolu örnekte ölçülmüştür.

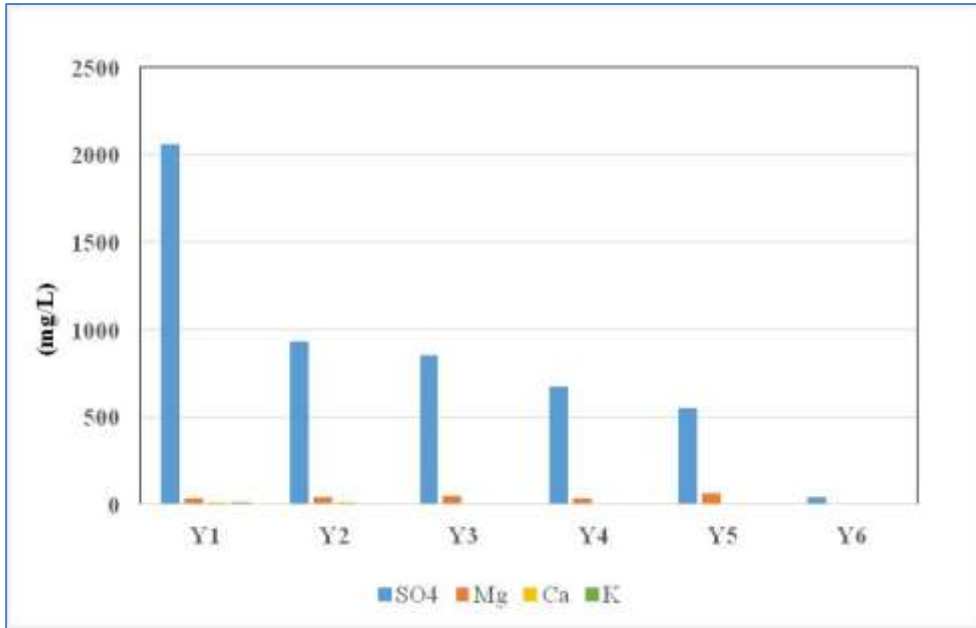
Atıkların yüksek S içeriği, asidik sularda ölçülen sülfatın kaynağını oluşturmaktadır. Atıklardaki kükürtün oksitlenerek ayrışması sonucu sülfat ve metalce zengin asidik sular atıkların çevresinde toplanarak asidik gölleri oluşturmaktadır (Şekil 3.14, Şekil 3.15). Bu asidik göllerden toplanan sularda yapılan analizler sonucunda yüksek metal konsantrasyonları (Pb,Zn, Fe, As, Co, Cd) tespit edilmiştir (Şekil 5.1). Asidik göllerden toplanan sediment örneklerinin metal içerikleride atıkların metal içeriklerini yansıtmaktadır. Atıkların çevresinde oluşan asidik maden drenajı içeren gölet, atıkların dereye ulaştığı kesimlerden alınan sediman ve özellikle atıkların ayrışma zonundan alınan örnekler üzerinde birçok değişik ikincil mineral tespit edilmiştir. Asidik gölet çökellerinde: scorodite, anglezit (PbSO_4), plumbojarosite ($\text{PbFe}_6(\text{SO}_4)_4\text{OH}_{12}$, kükürt (S), götit ($\text{FeO}(\text{OH})$) (EK A, B, C, D, E), Maden Deresi çökellerinde: pirit (FeS_2), anglesit (PbSO_4), scorodit tespit edilen önemli minerallerdendir. Özellikle ilk defa bu tez çalışması kapsamında tespit edilen As ve Pb içeren ikincil mineraller çevre açısından önem taşımaktadır. Atıklardan ayrışma işlemleri sırasında serbest kalarak sediment ve sularda toplanan bu metaller çevredeki tüm ekolojik hayat için tehlike oluşturmaktadır.

5.2 Balya Pb-Zn Maden Sahasından Toplanan Asidik ve Yüzey Sularının Major İyon ve Metal İçerikleri

Arazi çalışmalarında toplanan asidik ve yüzey sularında yapılan major iyon ve metal analiz sonuçları sırasıyla Şekil 5.3 ve Şekil 5.4’de verilmiştir. Tüm asidik suların sülfat içeriği oldukça yüksek ölçülmüştür. Bununla uyumlu olarak Mg, Ca, ve K değerleri de yüzey sularına oranla daha yüksektir. Atıkların içerdiği karbonat ve Al-silikat mineralleri bu iyonlar için kaynak oluşturmıştır. Atıkların değişik kesimlerinden toplanan örneklerde yapılan XRF çalışmaları da bunu desteklemektedir. Asidik karaktere sahip bu sular, kolaylıkla kaynak mineralleri çözerek bu elementleri bünyesine katmaktadır. Atıklardan oldukça uzakta Kocaçaya yakın kesimden alınan Y6 no’lu örneğin major iyon ve metal içerikleri diğer örneklerle oranla oldukça düşüktür. Atıklardan uzakta alınan bu örneğin sülfat değeri de diğer örneklerle oranla oldukça düşüktür. Buna karşın, maden atıklarının yakınından alınan Y1-Y3 no’lu örneklerin sülfat içeriği diğer örneklerle oranla daha yüksektir.



Şekil 5.3 : Asidik maden drenaj sularının major anyon ve katyon içerikleri (Nisan 2012).



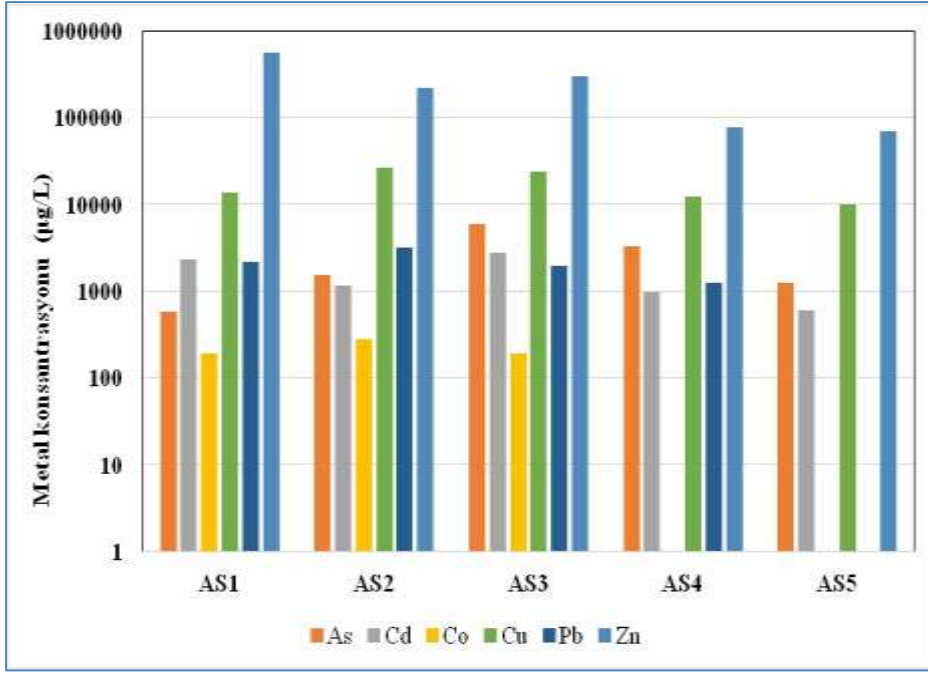
Şekil 5.4 : Maden Deresi yüzey su örneklerinin major anyon ve katyon içerikleri (Nisan 2012).

Genel olarak, Maden atıklarına yakın bölgeden alınan su örneklerinin major iyon içerikleri, yüksek çıkmıştır. Bu veriler atıklardan kaynaklanan yüksek iyon içerikli asidik suların derelere taşındığını; ve ana kaynağın atıklar olduğunu göstermektedir.

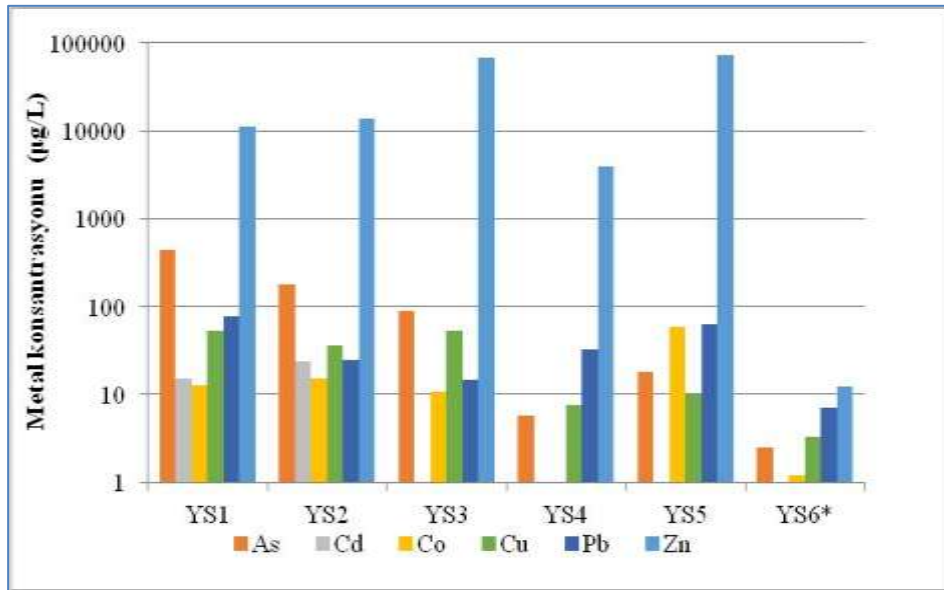
Asidik ve yüzey sularının metal içeriği sırasıyla Şekil 5.5 ve Şekil 5.6’da verilmiştir. Asidik sular, yüksek metal içerikleri ile yüzey sularından kolaylıkla ayrılmaktadır. Metaller arasında en yüksek konsantrasyon Zn’da ölçülmüştür. Zn konsantrasyonu asidik sularda en düşük 68.9 mg/L en yüksek 446 mg/L olarak ölçülmüştür. Asidik sularda ortalama Fe konsantrasyonu 620 mg/L olarak tespit edilmiştir. Pb ve Cu, Zn’dan sonra ölçülen en yüksek metallerdir. Özellikle Pb konsantrasyonu asidik sularda pek çok su standartlarına göre oldukça yüksek değerlere ulaşmıştır. Analizler sonucunda ortaya çıkan diğer bir durumda yüksek As konsantrasyonudur. Yaklaşık 6 mg/L olarak ölçülen As değeri WHO ve EPA standartlarına oranla oldukça yüksektir. Atık sahasından alınan asidik sediman örneklerinde 50000 mg/kg değerlerine ulaşan Pb ve Zn ölçülmüştür. Arsenik ise 2340 mg/kg’a kadar ulaşmaktadır. Toksik ve kanserojen olan As elementi çevre için tehlikeli bir değere ulaşmıştır.

Maden atıklarının ayrışmasından kaynaklanan asidik sular, içerdikleri metalleri dereye taşıyarak su kirlenmesine neden olmaktadır. Düşük pH değerli sular, birçok metali bünyesinde tutarak ve geçtikleri kayaları ve atıklar içerisindeki sülfürlü mineralleri çözerek metal içeriklerini daha da yükseltmektedir. Bu nedenle çalışma alanındaki AS örneklerinde yapılan analizlerde Al, As, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, ve Zn konsantrasyonu oldukça yüksek değerlere ulaşmaktadır. Asidik suların Maden Deresine ulaştığı noktalardan alınan yüzey su örneklerinde de As, Fe, Mn, Pb ve Zn değerleri yüksek çıkmıştır (Şekil 5.6). Atıkların metal içeriği ile (Şekil 5.1 ve 5.2) asidik maden suları ve yüzey su örneklerinin metal içerikleri benzerlik göstermektedir.

Bu veriler atıklardaki metallerin kaynaklarından çözünerek öncelikle asidik sularda biriktiğini ve Maden Deresine ulaşarak yüzey sularında da kirlilik yarattığını göstermiştir.



Şekil 5.5 : Asidik maden sularının metal içerikleri (Nisan 2012).



*Atıklardan uzakta kontrol amaçlı alınan pristine su örneği.

Şekil 5.6 : Maden Deresinden alınan yüzey su örneklerinin metal içerikleri (Nisan 2012).

5.3 Balya Pb-Zn Maden Atık Sahasında Tespit Edilen Mikroorganizma Türleri

Yapılan moleküler ve mikrobiyolojik çalışmalar sonucunda Balya Pb-Zn atık sahasında birçok değişik mikroorganizma tespit edilmiştir. Ancak, tezin hedeflerine uygun olarak asit ortamın yaratılmasında ve sürdürülmesinde etkili sülfür ve Fe(II) oksidasyonunu kontrol eden en önemli türler Çizelge 5.1’de, verilmiştir. Çizelge 5.2’de ise Asidik gölet (AS1) sediman örneğinde tespit edilen türler daha detaylı olarak sunulmuştur. Sahada tespit edilen *Acidithiobacillus spp* türlerinden *Acidithiobacillus ferrooxidans* S1, SY3 sülfür ve Fe(II) oksitleme yeteğine sahiptir ve değişik çalışmalarda birçok AMS’ında tespit edilmiştir (Nordstrom, 1982). Tespit edilen bakteri türleri hemen hemen tüm metal sülfür minerallerini ve değişik kükürt bileşiklerini kolaylıkla oksitleyebilmektedir.

Çizelge 5.1 : Balya Pb-Zn maden atık sahasında tespit edilen Fe(II) ve sülfür oksitleyen türler.

Metabolizma türleri	Organizma Adı	Tespit edilen Örnek
Sülfür Oksitleyen Bakteriler	<i>Thiovirga sulfuroxydans</i> <i>Thiobacillus thiophilus</i> <i>Thiobacillus denitrificans</i> ATCC 25259 Uncultured <i>Thiobacillus</i> sp. clone ENR10 <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> strain S1 <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> strain SY3 <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> strain N16 <i>Acidithiobacillus</i> sp Peru 6 <i>Acidithiobacillus</i> sp OP 14 <i>Sulfobacillus</i> sp. 4G Uncultured bacterium clone Z132 Uncultured bacterium clone Y1-25 Uncultured bacterium clone M1-24 Uncultured <i>Sulfobacillus</i> sp. clone K6-C156	AS1, AS2, AS3, MDS1, MDS2, MDS3
Fe(II) Oksitleyen Bakteriler	<i>Ferrovum myxofaciens</i> strain P3G <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> strain S1 <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> strain SY3 <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> strain N16 <i>Acidovorax</i> sp. G8B1	AS1, AS2, MDS3
Fe(III) indirgeyen bakteriler	<i>Rhodoferrax ferrireducens</i> T118 <i>Ferribacterium limneticum</i> <i>Geobacter</i>	AS2, AS3, MDS3
Fe ve Mn Oksidasyonu	<i>Leptothrix</i> sp. S1.1	AS1, MDS3, MDS2
Arsenat indirgeyen bakteriler	<i>Comamonadaceae</i> bacterium PIV81	AS1, MDS3

Çizelge 5.2 : AS1 asidik sediment örneğinde 16S rDNA dizi analizi sonucunda elde edilen tür ve alt gruplarına örnek.

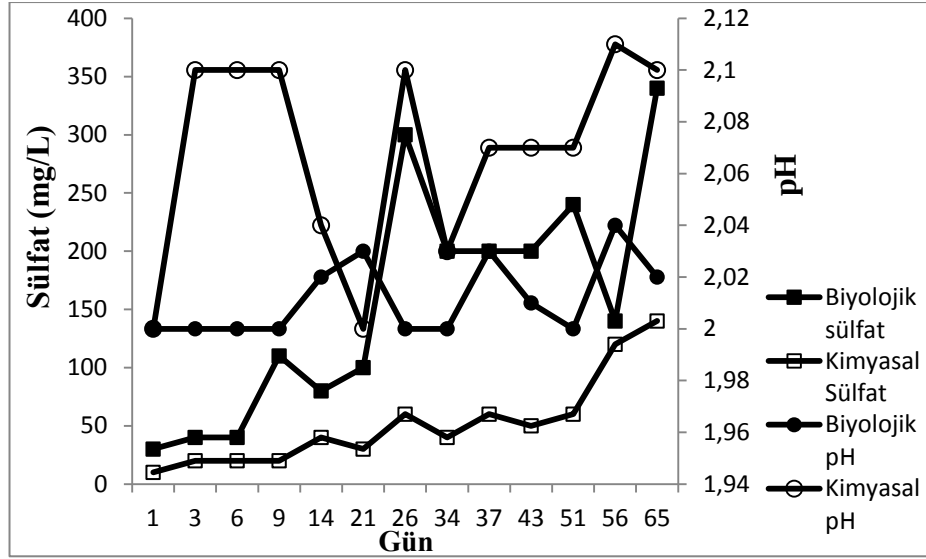
ÖRNEK: 85		
Açıklama: sediment örneği		
Tür	Alt grup	skor
Acidithiobacillus sp. C616	Bacteria; Proteobacteria; Gammaproteobacteria; Acidithiobacillales; Acidithiobacillaceae; Acidithiobacillus	%86
Acidithiobacillus ferrooxidans strain S1	Bacteria; Proteobacteria; Gammaproteobacteria; Acidithiobacillales; Acidithiobacillaceae; Acidithiobacillus	%92
Acidithiobacillus ferrooxidans strain SY3	Bacteria; Proteobacteria; Gammaproteobacteria; Acidithiobacillales; Acidithiobacillaceae; Acidithiobacillus	%92
Acidithiobacillus sp. OP14	Bacteria; Proteobacteria; Gammaproteobacteria; Acidithiobacillales; Acidithiobacillaceae; Acidithiobacillus	%97
Acidithiobacillus ferrooxidans strain N16	Bacteria; Proteobacteria; Gammaproteobacteria; Acidithiobacillales; Acidithiobacillaceae; Acidithiobacillus	%90
Actinobacterium GASP-45KA-29-E04	Bacteria; Actinobacteria	%89
Acidithiobacillus sp. Peru6	Bacteria; Proteobacteria; Gammaproteobacteria; Acidithiobacillales; Acidithiobacillaceae; Acidithiobacillus	%86
Nitrospira sp.	Bacteria; Proteobacteria; Betaproteobacteria; Nitrosomonadales; Nitrosomonadaceae; Nitrospira	%88

Atıkların maden deresine ulaştığı kesimden toplanan örneklerde yapılan 16S rDNA dizi analizlerine göre türlerin % 50'si Betaproteobacteria, % 13.6'sı Gammaproteobacteria, % 18.1'i Alphaproteobacteria, % 4.5'i Deltaproteobacteria, % 9'u Bacteroidetes, % 4.5'i Firmicutes alt türüne aittir.

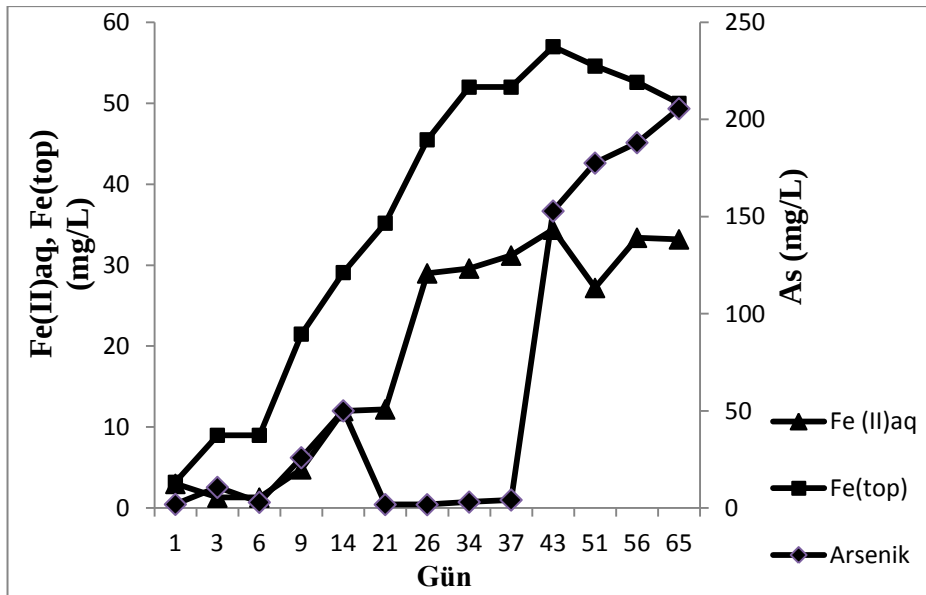
5.4 Arsenopirit Oksidasyon Deneyleri

5.4.1 25°C Arsenopirit oksidasyon deneyleri

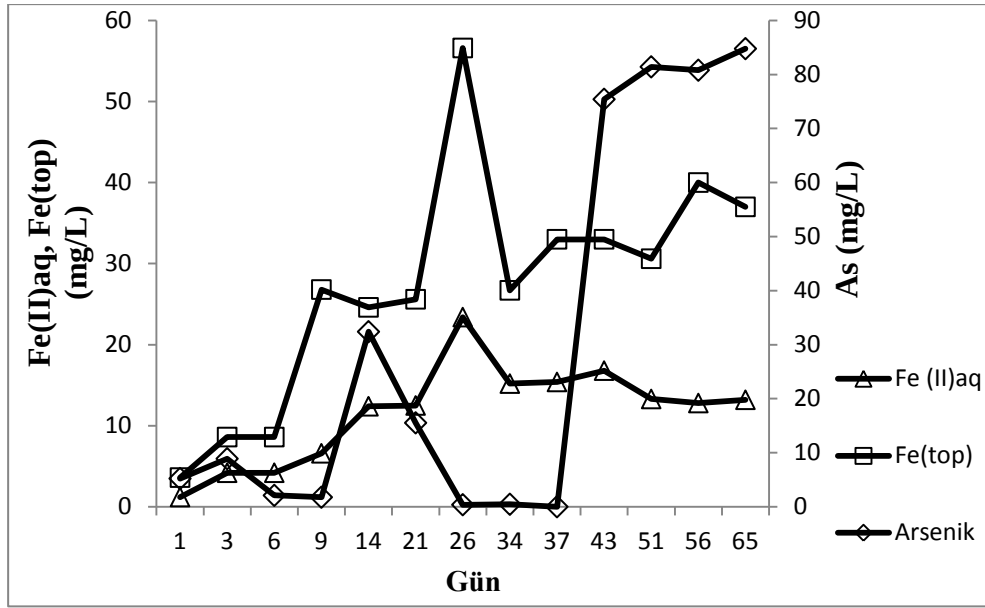
25°C pH 2’de biyolojik ve kimyasal olarak gerçekleştirilen arsenopirit oksidasyon deney sonuçları Şekil 5.7, Şekil 5.8 ve Şekil 5.9’da verilmiştir. 25°C pH 4 biyolojik ve kimyasal arsenopirit oksidasyon deney sonuçları ise Şekil 5.10, Şekil 5.11 ve Şekil 5.12’de verilmiştir.



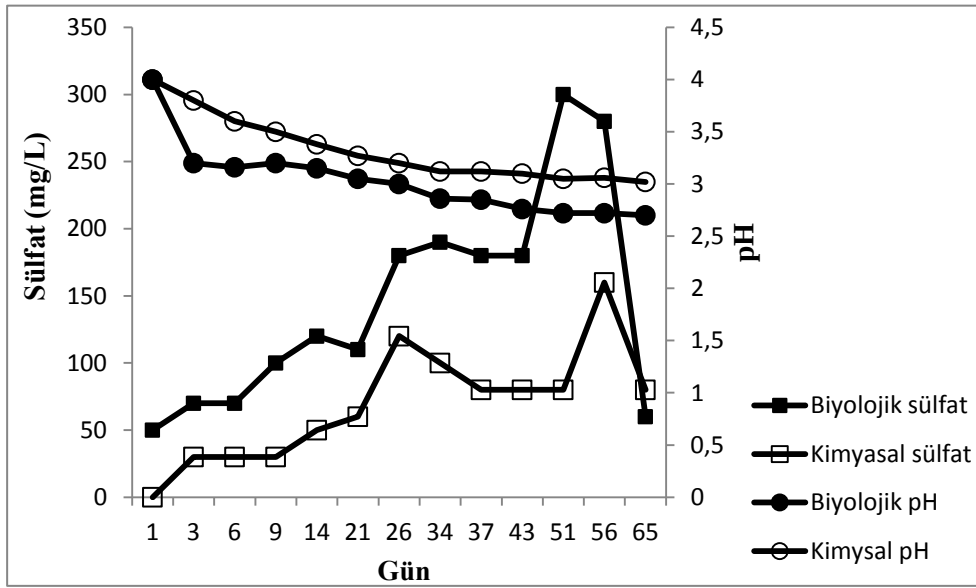
Şekil 5.7 : 25°C pH 2 biyolojik ve kimyasal arsenopirit oksidasyon deneylerinin sülfat ve pH değerleri.



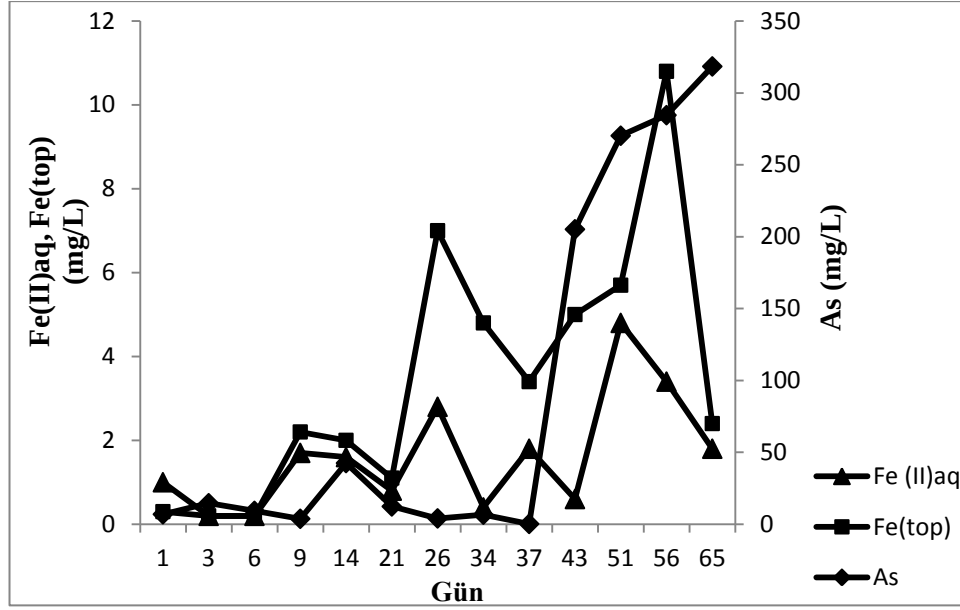
Şekil 5.8 : 25°C pH 2 biyolojik arsenopirit oksidasyon deneylerinin Fe(II)_{aq}, Fe_(top) ve arsenik değerleri.



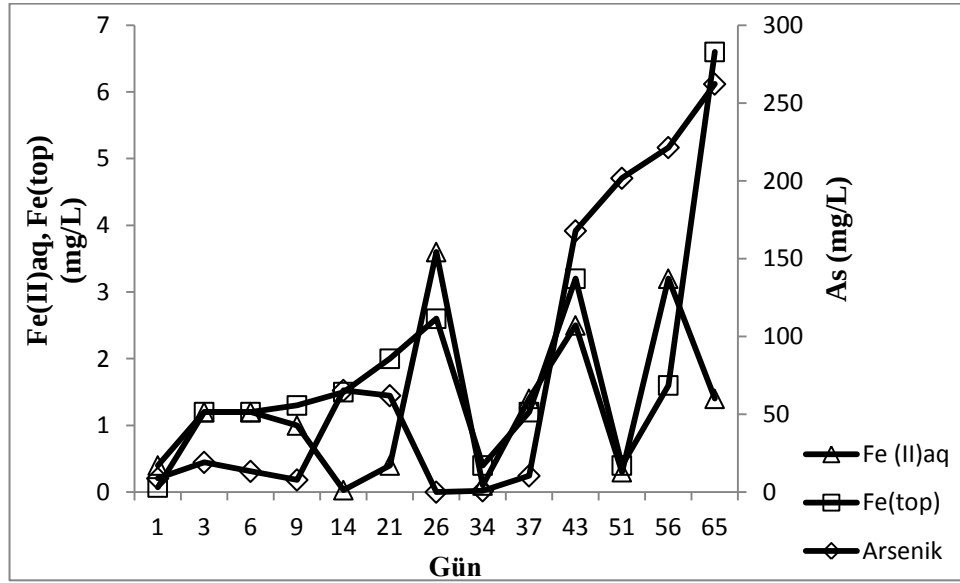
Şekil 5.9 : 25°C pH 2 kimyasal arsenopirit oksidasyon deneylerinin $Fe(II)_{aq}$, $Fe_{(top)}$ ve arsenik değerleri.



Şekil 5.10 : 25°C pH 4 biyolojik ve kimyasal arsenopirit oksidasyon deneylerinin sülfat ve pH değerleri.



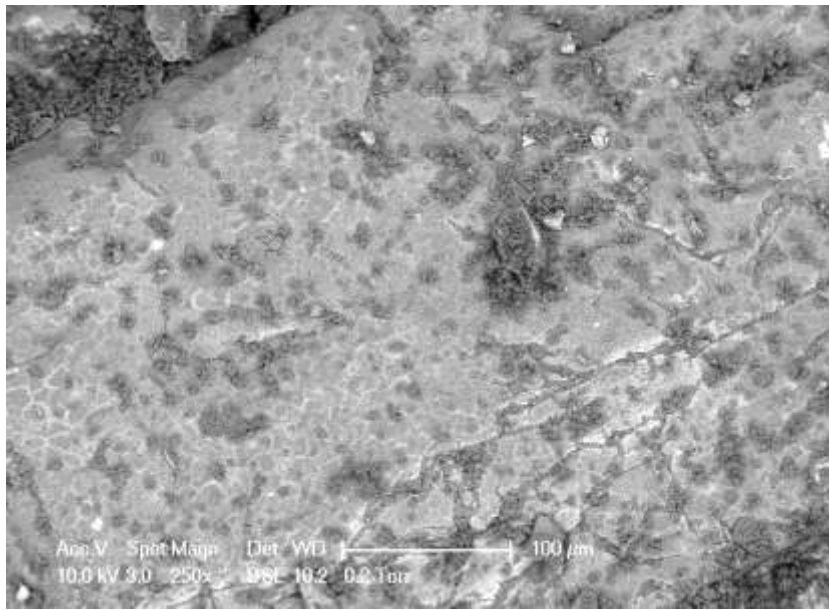
Şekil 5.11 : 25°C pH 4 biyolojik arsenopirit oksidasyon deneylerinin Fe(II)_{aq}, Fe_(top) ve arsenik değerleri.



Şekil 5.12 : 25°C pH 4 kimyasal arsenopirit oksidasyon deneylerinin Fe(II)_{aq}, Fe_(top) ve arsenik değerleri.

Bu sonuçlara göre en yüksek As konsantrasyonu 205,6 mg/L olarak pH 2 biyolojik deneylerde ölçülmüştür. Arsenopirit deneyleri süresince, Fe(II)_{aq}, Fe(III)_{aq} ve Fe_(top) değerleri de izlenmiştir. pH 2 deneylerinde Fe(II)_{aq} ve Fe_(top) konsantrasyonu benzer değerler sergilemiştir.

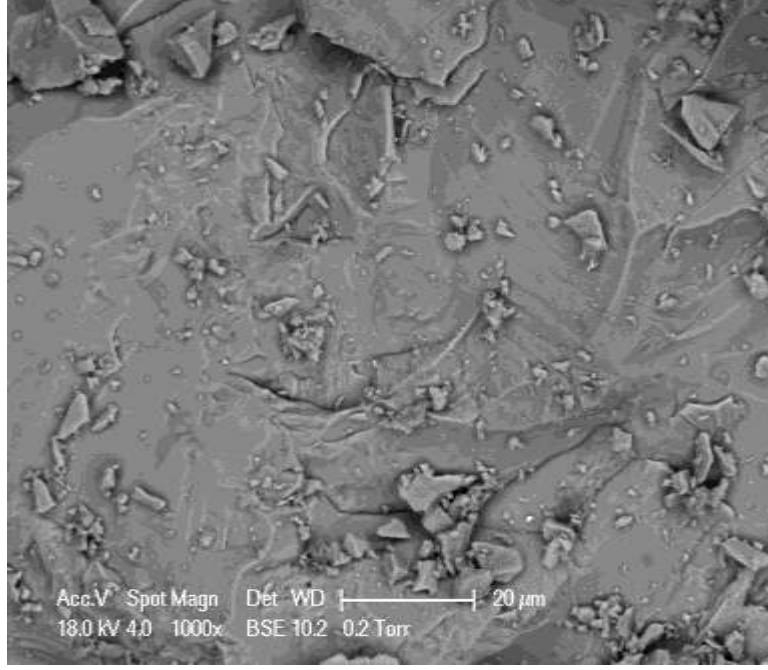
Bu benzerlik arsenopiritin çözünmesiyle ortama salınan $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 'nin çözeltinin düşük pH'sı nedeniyle çözeltide kaldığını ve $\text{Fe(III)}_{\text{aq}}$ 'e oksidasyonunun yavaş gerçekleştiğini göstermiştir. Bu saptama deneylerde kullanılan *A. thiooxidans* bakterisinin Fe(II) oksitleme kapasitesinin olmaması ve düşük Fe oksidasyonu ile uyumludur (Kelly,1988; Schippers vd., 1996). Aynı pH değerlerinde gerçekleştirilen kimyasal deneylerde, As değeri biyolojik deneylere oranla oldukça düşüktür ve deney sonunda 84.7 mg/L olarak ölçülmüştür. Fe(II) konsantrasyonu da biyolojik deneylere oranla düşüktür. pH 2 deneyleri sonucunda arsenopirit yüzeyinde gerçekleştirilen SEM görüntüsü ve alınan EDX değerleri Şekil 5.13'de verilmiştir.



Fe	% 72.16
As	% 15.73
S	% 6.47
O	% 3.23
P	% 1.04
C	% 0.84
K	% 0.44
Si	% 0.10

Şekil 5.13 : 25°C ve pH 2 'de arsenopiritin biyolojik oksidasyonu sonucu elde edilen SEM görüntüsü ve EDX sonucu.

Arsenopirit yüzeyinden alınan EDX sonuçları zamanla arsenopirit yüzeyinin As'ce fakirleştiğini yani As'in ortama salındığını göstermektedir. Buna karşın, yüzey Fe'ce zenginleşmiş ve bu sonuç çözeltide ölçülen düşük Fe konsantrasyon ile uyumludur ve Fe'in As'e oranla daha az salındığını önermektedir. Kimyasal deneyler sonunda arsenopirit yüzeyinde yapılan EDX analiz sonuçları arsenopirit yüzeyinin biyolojik deneylere oranla As'ce daha zengin olduğunu göstermiştir. Bu veriler biyolojik deneylere oranla kimyasal deneylerdeki düşük As konsantrasyonu ile de uyumludur (Şekil 5.14).



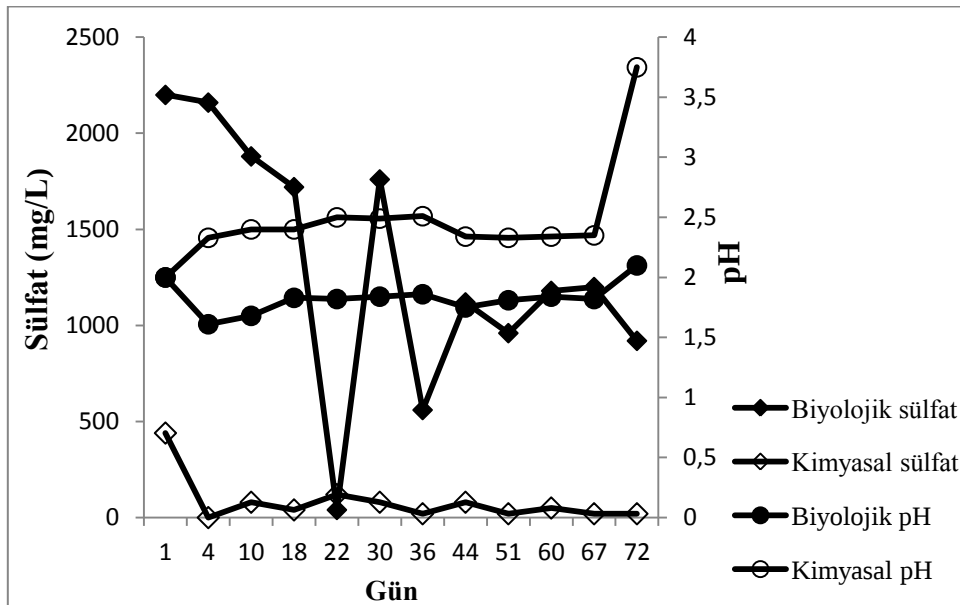
As	% 52.78
Fe	% 30.42
S	% 10.93
O	% 3.45
N	% 0.89
P	% 0.55
Al	% 0.47
Si	% 0.39
K	% 0.11

Şekil 5.14 : 25°C ve pH 2 ‘de kimyasal arsenopirit oksidasyonu sonucu elde edilen SEM görüntüsü ve EDX analizi.

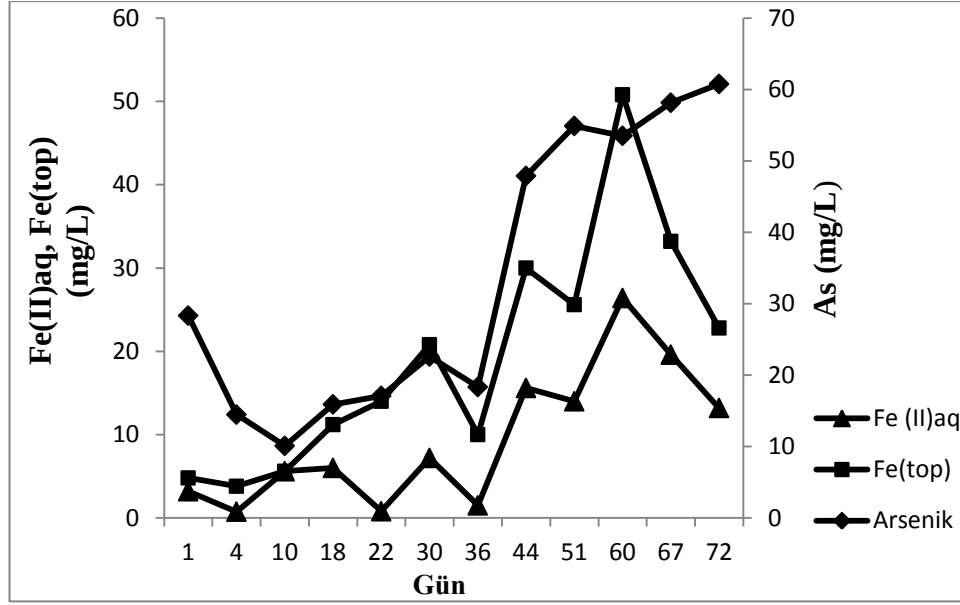
pH 4 biyolojik arsenopirit oksidasyon deneylerinde sülfat konsantrasyonu, 51. güne kadar artmış, daha sonra düşme eğilimi göstermiş ve deney sonunda 60 mg/L olarak ölçülmüştür (Şekil 5.10). As konsantrasyonu deney süresince artmış ve 318 mg/L olarak ölçülmüştür. pH 2 biyolojik ve kimyasal arsenopirit deneylerine oranla $Fe_{(top)}$ ve $Fe(II)_{aq}$ konsantrasyonu oldukça düşüktür. En yüksek $Fe_{(top)}$ 10.8 mg/L, $Fe(II)_{aq}$ ise 4.8 mg/L olarak ölçülmüştür (Şekil 5.11). pH 4’de arsenopiritin çözünmeye başlamasıyla açığa çıkan $Fe(II)_{aq}$ oksitlenerek $Fe(III)_{aq}$ ’e dönüşmekte ve sonrasında $Fe(III)$ -hidrooksit olarak çökelmektedir. pH 4 kimyasal deneylerde benzer değerler sergilemektedir (Şekil 5.12). Özellikle her iki deneyde de sülfat konsantrasyonunun Fe değerleri ile birlikte düşüş göstermesi $Fe(III)$ -sülfat oluşumlarına işaret etmektedir. Başlangıç pH’sı 4 olan deneyler süresince çözeltinin pH’sı düşme göstermiş, ancak en fazla düşüş biyolojik deneylerde ölçülmüştür. pH 2 deneylerinde ise önemli bir değişim ölçülmemiştir (Şekil 5.7). pH 4 ve 2 deneylerinde en yüksek As konsantrasyonu biyolojik deneylerde ölçülmüştür. Elde edilen deneysel veriler sahada da varlığı tespit edilen *A. thiooxidans* bakterisinin Balya atık sahasında arsenopiritin oksitlenmesinde ve ortama As salınımında önemli olduğunu göstermiştir.

5.4.2 Düşük sıcaklık (10°C ve 4°C) arsenopirit oksidasyon deneyleri

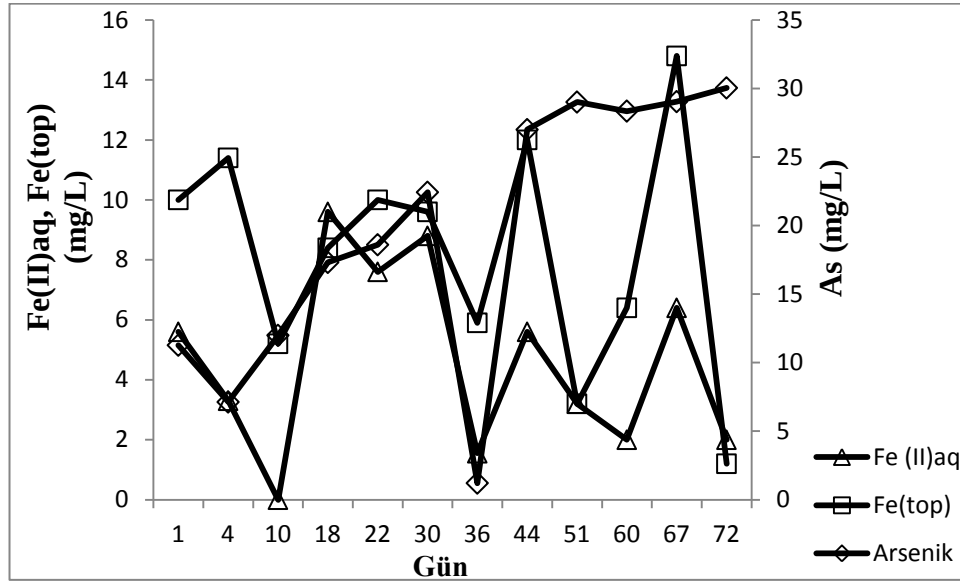
10°C’de gerçekleştirilen biyolojik ve kimyasal arsenopirit oksidasyon deney sonuçları Şekil 5.15, Şekil 5.16, Şekil 5.17, Şekil 5.18, Şekil 5.19 ve Şekil 5.20 ‘de verilmiştir. 4 °C’de gerçekleştirilen biyolojik ve kimyasal deney sonuçları ise Şekil 5.21, Şekil 5.22, Şekil 5.23, Şekil 5.24, Şekil 5.25 ve Şekil 5.26 ‘da verilmiştir. 10°C pH 2 biyolojik deneylerdeki ilksel sülfat değerinin yüksek ölçülmesi, inokülasyon sırasında deneylere sülfat taşınımı olduğunu göstermiştir. Bu nedenle, bu deney sonuçları değerlendirilirken As değerleri dikkate alınmıştır. Buna göre, en yüksek As konsantrasyonu pH 4 biyolojik deneylerde 67,48 mg/L olarak ölçülmüştür. pH 2 biyolojik deneylerinde ise aynı değer deney sonunda 60.75 mg/L olarak ölçülmüştür. Bu değerler 25°C deneylerine oranla 4 ve 5 kat daha düşüktür. pH 2 kimyasal deneylerinde As konsantrasyonu deney sonunda 30,04 mg/L, pH 4 ’de ise 36,09 mg/L olarak ölçülmüştür. pH 2 biyolojik arsenopirit deneylerinde Fe_(top) konsantrasyonu 22,8 mg/L, Fe(II)_{aq} 13,2 mg/L olarak ölçülmüşken pH 4’de ise aynı değerler 38,8 mg/L ve 16,4 mg/L olarak ölçülmüştür. pH 2 kimyasal arsenopirit deneylerinde Fe_(top) 14,8 mg/L, Fe(II)_{aq} 6,4 mg/L, pH 4’de ise aynı değerler sırasıyla 5,2 mg/L ve 0,2 mg/L olarak ölçülmüştür.



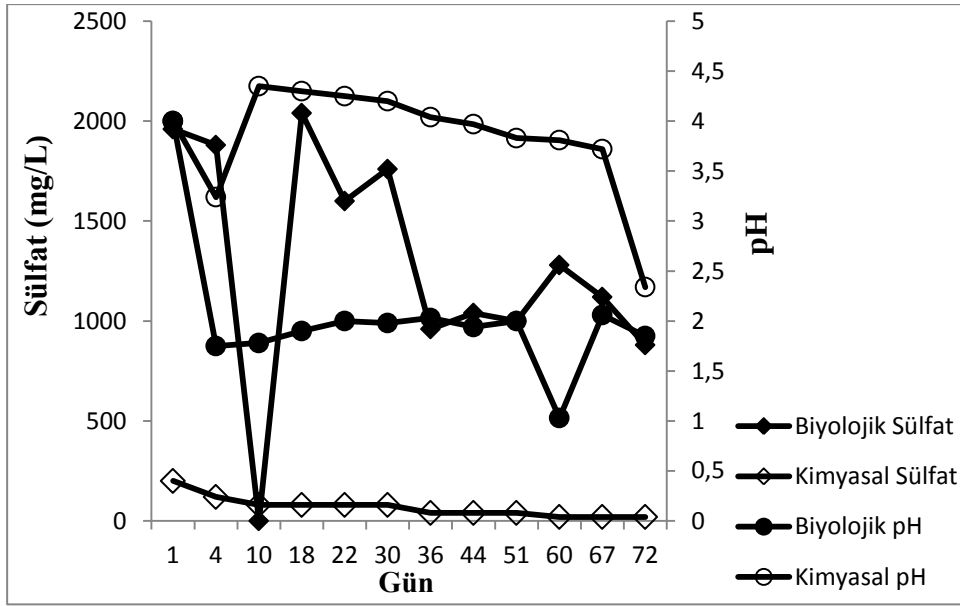
Şekil 5.15 : 10°C pH 2 biyolojik ve kimyasal arsenopirit oksidasyon deneyinin zamana bağlı sülfat ve pH değişimi.



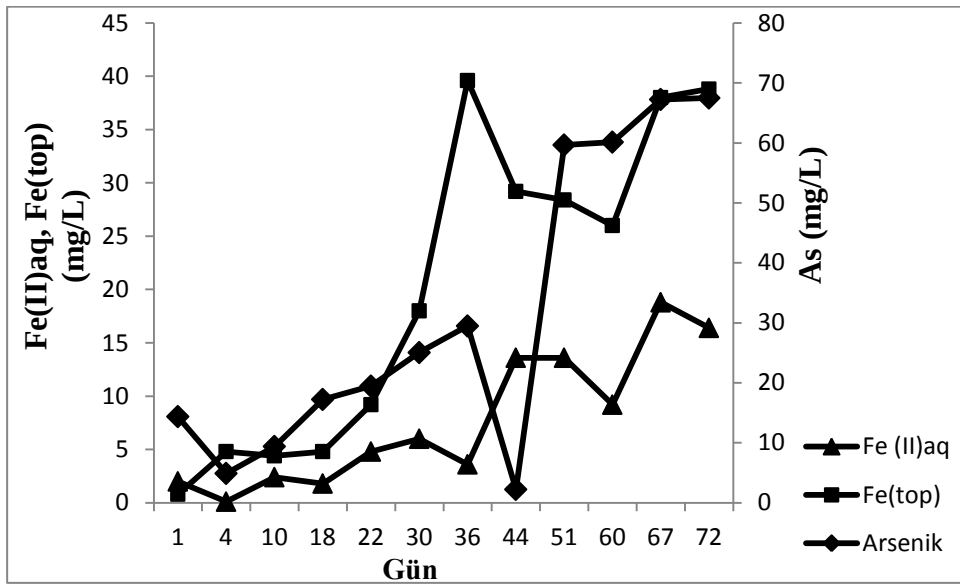
Şekil 5.16 : 10°C pH 2 biyolojik arsenopirit oksidasyon deneyinin zamana bağlı $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$, $\text{Fe}_{\text{(top)}}$ ve arsenik değerleri.



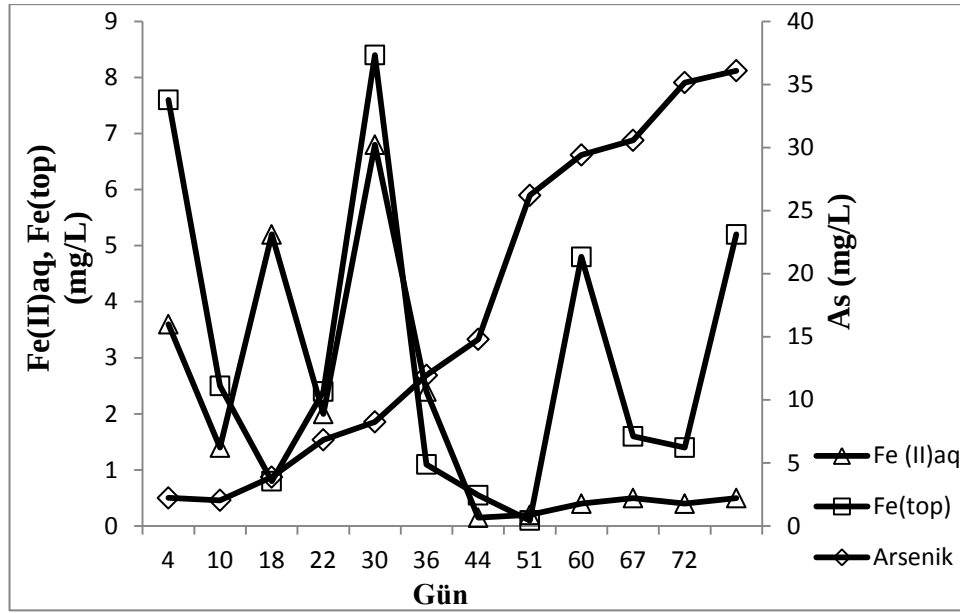
Şekil 5.17 : 10°C pH 2 kimyasal arsenopirit oksidasyon deneyinin zamana bağlı $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$, $\text{Fe}_{\text{(top)}}$ ve arsenik değerleri.



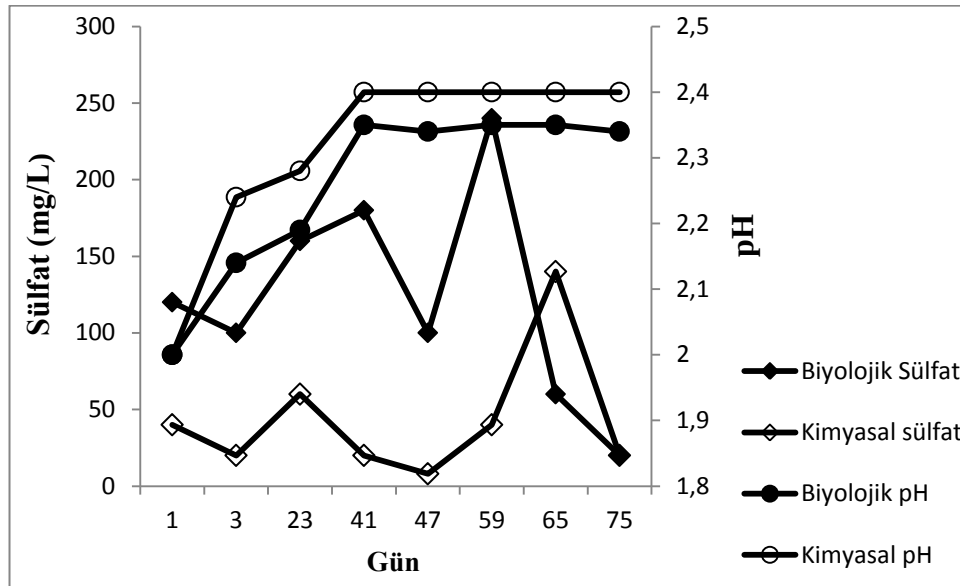
Şekil 5.18 : 10°C pH 4 biyolojik ve kimyasal arsenopirit oksidasyon deneyinin zamana bağlı sülfat ve pH değişimi.



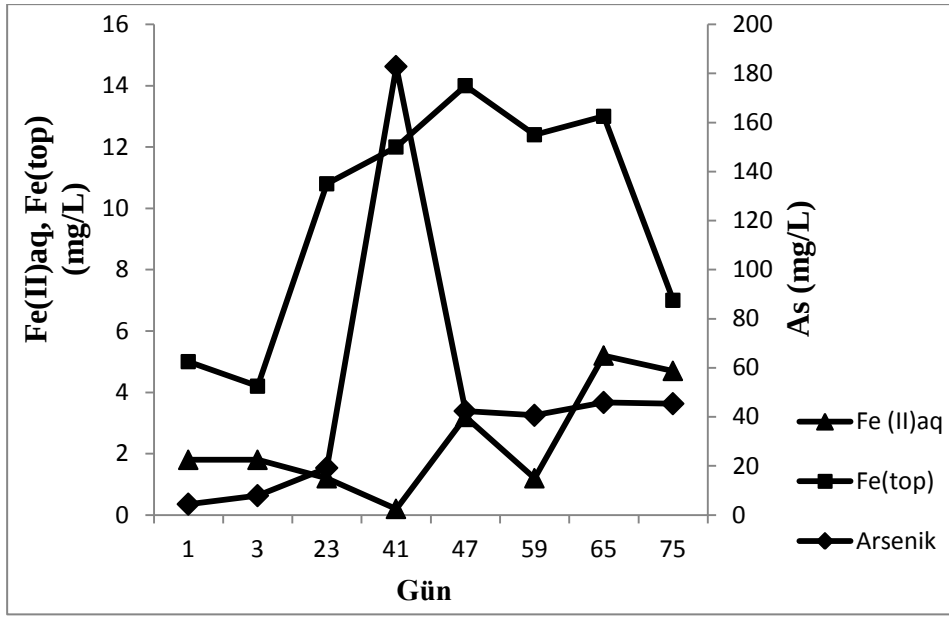
Şekil 5.19 : 10°C pH 4 biyolojik arsenopirit oksidasyon deneyinin zamana bağlı Fe(II)_{aq}, Fe(top) ve arsenik değerleri.



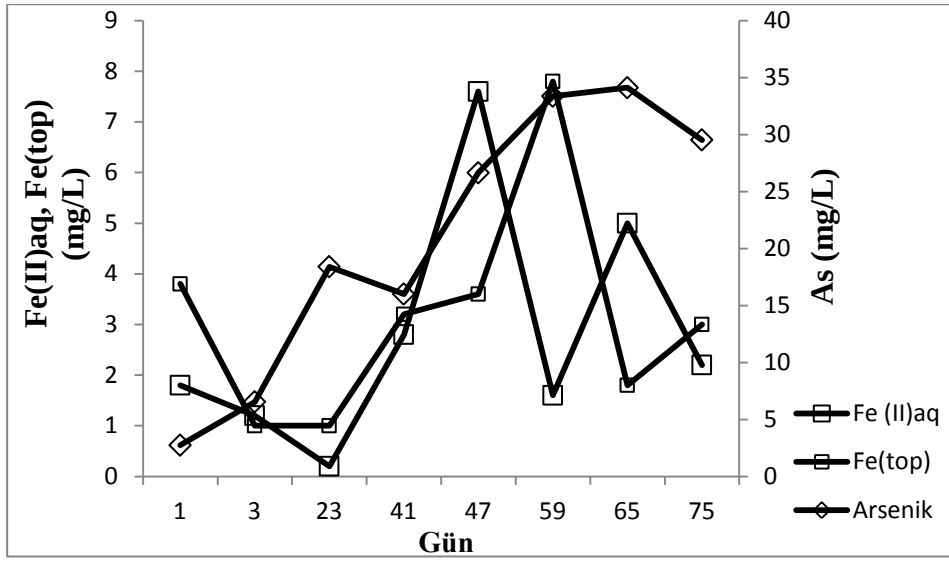
Şekil 5.20 : 10°C pH 4 kimyasal arsenopirit oksidasyon deneyinin zamana bağlı $Fe(II)_{aq}$, $Fe_{(top)}$ ve arsenik değerleri.



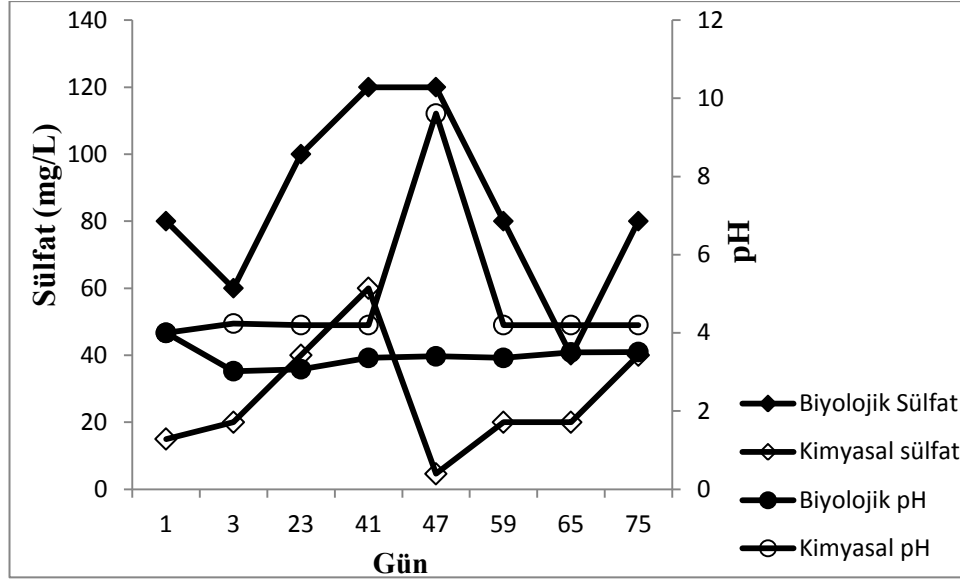
Şekil 5.21 : 4°C pH 2 biyolojik ve kimyasal arsenopirit oksidasyon deneyinin zamana bağlı sülfat ve pH değişimi.



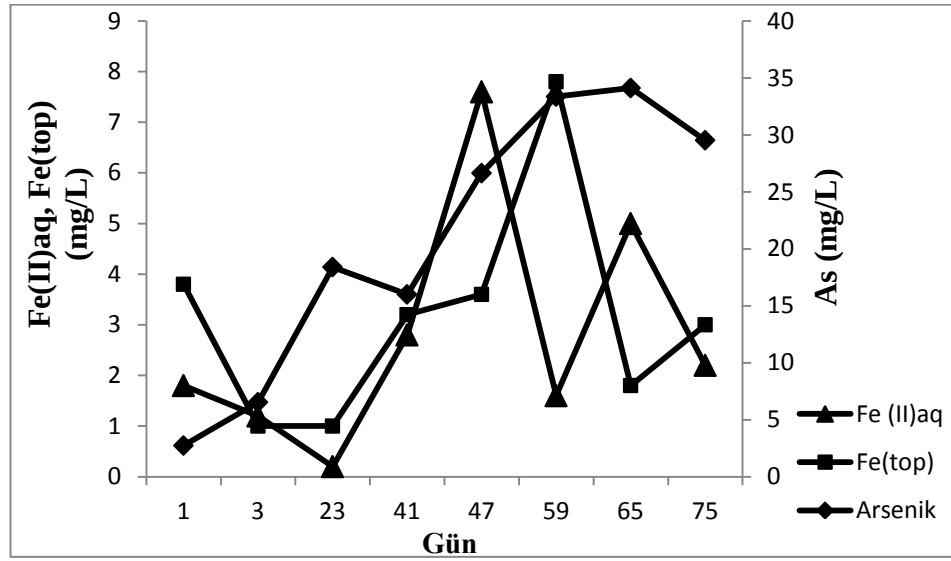
Şekil 5.22 : 4°C pH 2 biyolojik arsenopirit oksidasyon deneyinin zamana bağlı Fe(II)_{aq}, Fe_(top) ve arsenik değerleri.



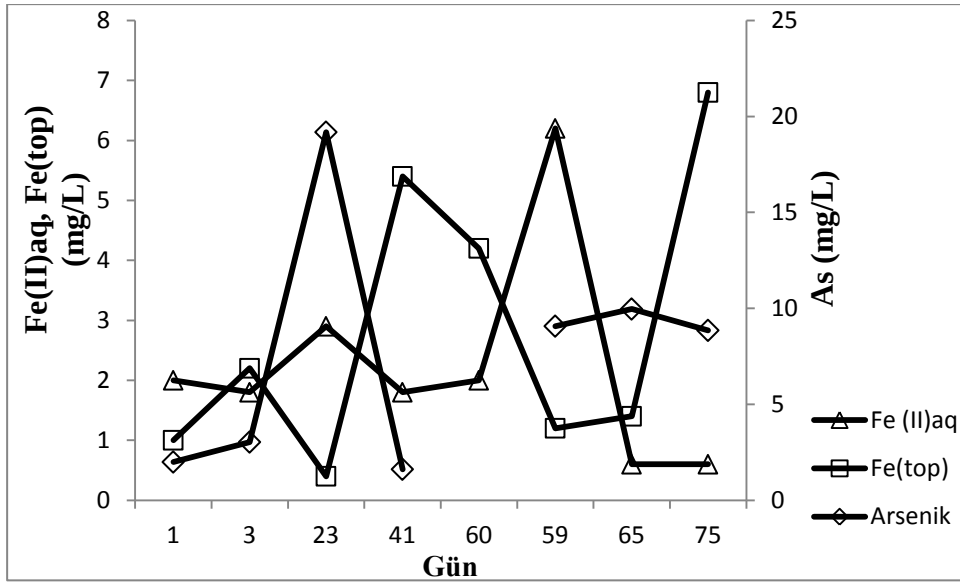
Şekil 5.23 : 4°C pH 2 kimyasal arsenopirit oksidasyon deneyinin zamana bağlı Fe(II)_{aq}, Fe_(top) ve arsenik değerleri.



Şekil 5.24 : 4°C pH 4 biyolojik ve kimyasal arsenopirit oksidasyon deneyinin zamana bağlı sülfat ve pH değişimi.



Şekil 5.25 : 4°C pH 4 biyolojik arsenopirit oksidasyon deneyinin zamana bağlı Fe(II)_{aq}, Fe_(top) ve arsenik değerleri.



Şekil 5.26 : 4°C pH 4 kimyasal arsenopirit oksidasyon deneyinin zamana bağlı Fe(II)_{aq}, Fe_(top) ve arsenik değerleri.

Elde edilen verilere göre, düşük sıcaklık ile birlikte oksidasyon ürünleri olan Fe ve sülfat konsantrasyonu 25°C'ye göre oldukça düşüktür. 25°C deneylerine oranla çok daha uzun süre deneylere devam edilmesine karşın (72 gün) arsenopirit oksidasyon oranları oldukça düşmüştür. *A. thiooxidans* bakteri türünün optimum büyüme sıcaklığı 25-37°C olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklığın altındaki değerlerde mikroorganizmanın yaşamsal faaliyetleri devam etmesine karşın oldukça yavaşlamaktadır.

A. thiooxidans bakterisinin düşük sıcaklıkla birlikte metabolik faaliyetinin azaldığı daha önceki çalışmalarda da tespit edilmiştir (Sasaki,1998). Düşen sıcaklıkla birlikte pH değerlerinden ve mikroorganizmadan bağımsız olarak 4°C arsenopirit oksidasyon oranı oldukça düşmüş; buna bağlı olarak hem sülfat, hem de arsenik değerleri 25°C ve 10°C deneylerine oranla daha düşük değerler sergilemiştir. Şekil 5.15, Şekil 5.16'da görüldüğü üzere 10°C pH 2 biyolojik deneyde arsenik, 182,8 mg/L, sülfat 240 mg/L, Fe(II)_{aq} 5,2 mg/L, Fe_(top) ise 14 mg/L olarak ölçülmüştür. Aynı değerler pH 4 biyolojik deneylerinde ise sırası ile 34,11 mg/L, 120 mg/L, 7,6 mg/L, 7,8 mg/L olarak ölçülmüştür (Şekil 5.18, Şekil 5.19). Kimyasal deneylerde ise bu değerler oldukça düşüktür (Şekil 5.17, Şekil 5.20). 4°C'deki pH 2 ve pH 4'deki biyolojik sonuçlar Şekil 5.21, Şekil 5.22, Şekil 5.24 ve Şekil 5.25'de, kimyasal sonuçlar ise Şekil 5.21, Şekil 5.23, Şekil 5.24 ve Şekil 5.26' da verilmiştir.

10°C ve 4°C sıcaklıklarda arsenopiritin kimyasal reaksiyonlara göre, biyolojik olarak daha hızlı oksitlendiği görülmektedir. Ancak bu farklılık 25°C deneyleri kadar belirgin değildir.

Arsenopiritin oksitlenerek asit oluşturma hızı, ortamın oksijen konsantrasyonuna ve mikroorganizma faaliyetlerine bağlıdır (Nordstrom ve diğ, 1999; Edwards ve diğ, 2001; Balcı ve diğ, 2007). Deneylerde kullanılan *A.thiooxidans* bakterisi, arsenopiritin içerisindeki kükürtü oksitleyebilirken, Fe (II)_{aq}'yi oksitleme kapasitesi bulunmamaktadır. Bu nedenle, arsenopiritin ilk oksitlenme aşamasının kimyasal olarak Fe-S bağının kopması oluşturmaktadır. Asidik karaktere sahip deneysel çözeltide, arsenopiritin Fe-S bağının kopmasıyla birlikte, Fe (II)_{aq} çözeltiye geçmekte ve geriye sülfidce zengin yüzey oluşarak hızla kükürte oksitlenmektedir. Oluşan kükürt yüzeyine, bakteri organik maddece zengin polimerik bir yapıya sahip madde (EPS-Exopolymeric substance) vasıtasıyla bağlanmakta ve O₂'i elektron alıcı şeklinde kullanarak, kükürtü oksitleyerek sülfat oluşturmaktadır.

Kükürt kimyasal deneylerde de oluşmuş ancak hidrofobik ve inert özellikleri nedeniyle kimyasal olarak deney süresince sülfata oksitlenememiştir. Bu saptama, biyolojik ve kimyasal deneydeki benzer Fe_(top) konsantrasyonu ile de desteklenmektedir. Kimyasal deneylerde arsenopiritin yüzeyinde oluşan kükürt sülfata oksitlenemediğinden yüzeyde kalmakta, arsenopirit ve oksitleyici arasında (O₂) pasif bir bariyer şeklinde davranarak arsenopiritin oksitlenmesini engellemekte ve arsenik ve sülfat konsantrasyonu biyolojik deneylere oranla daha önemsiz değerler sergilemektedir.

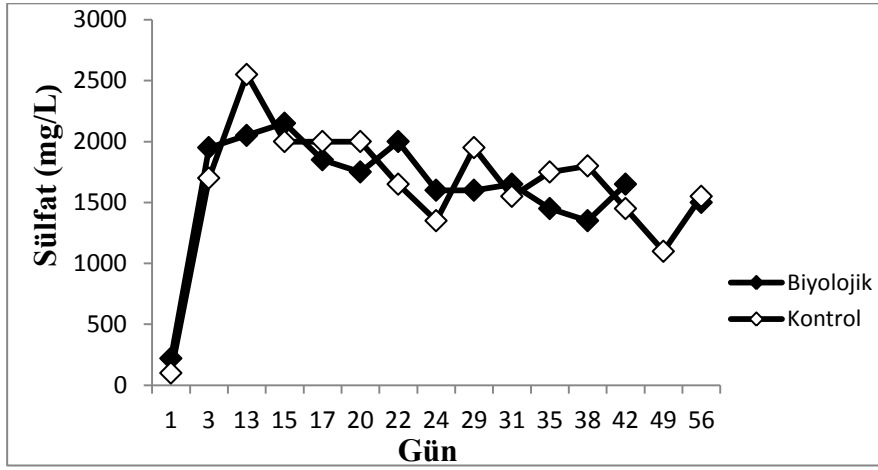
Elde edilen sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde, arsenopiritin oksidasyonunda *A. thiooxidans* bakterisinin asıl rolünün arsenopiritin yüzeyinde oluşan kükürtü oksitleyerek arseniğin çözeltiye geçmesi şeklinde olduğu tespit edilmiştir.

5.5 25°C'de Atıklar Üzerinde Gerçekleştirilen Oksidasyon Deneyleri

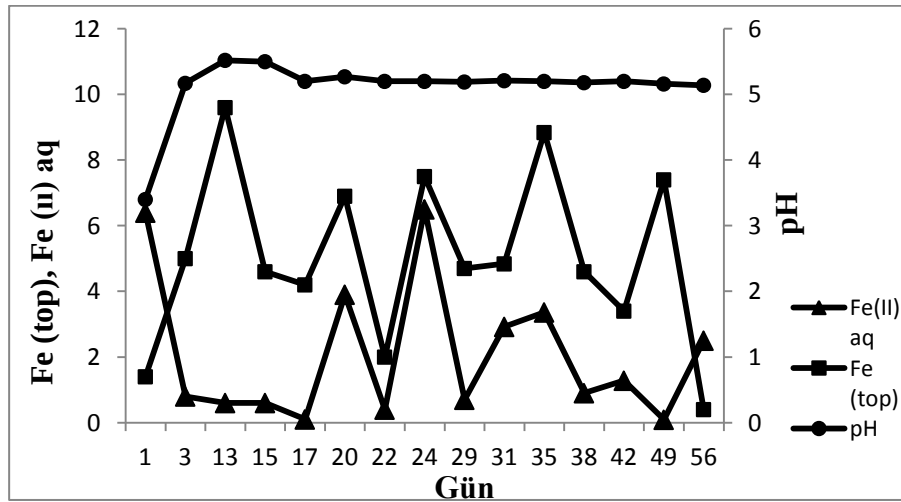
Balya maden atıklarından metallerin salınımında biyolojik reaksiyonların etkisini saptamak üzere laboratuvarında biyolojik ve kimyasal liç deneyleri gerçekleştirilmiştir. Biyolojik liç deneylerinde jeokimyasal statik testler sonucunda asit üretme kapasitesi en yüksek olduğu tespit edilen ve A3 olarak adlandırılan atık ve atık sahasında tespit edilen *A. thiooxidans* bakteri türü kullanılmıştır.

Biyolojik liç deneyleri sonucunda (56 gün) en yüksek sülfat değeri 2150 mg/L olarak ölçülmüştür (Şekil 5.27).

Yalnızca atıkları içeren Kontrol 1 deneyi sonunda ise sülfat biyolojik deneylere oldukça benzer sonuçlar vermiş ve deney sonunda 2550 mg/L olarak ölçülmüştür (Şekil 5.28). Tüm deneyler süresince sülfat ilk 3 gün içerisinde kolaylıkla çözeltiye geçmiştir. Bu veriler sülfatın atıklar içerisinde çözülebilen tuzlar halinde olduğunu ve/veya adsorbsiyon şeklinde tutulduğunu önermektedir. Biyolojik deneyler süresince izlenen tüm metaller atıklardan çözeltiye geçerek yüksek konsantrasyonlara ulaşmıştır. Deneylerin 15. gününden sonra Fe değerlerinde düşme gözlenmiştir (Şekil 5.28).

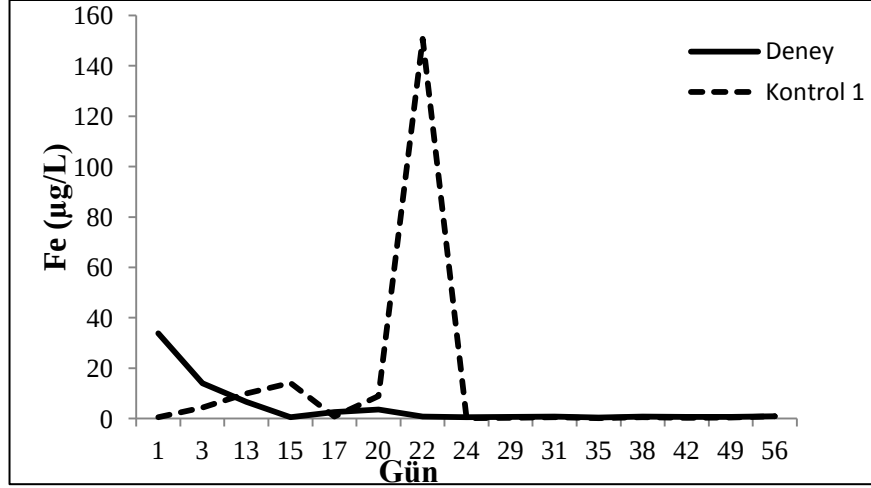


Şekil 5.27 : 25°C atıkların biyolojik ve kimyasal oksidasyonu sonucu elde edilen sülfatın zamana bağlı değişimi.

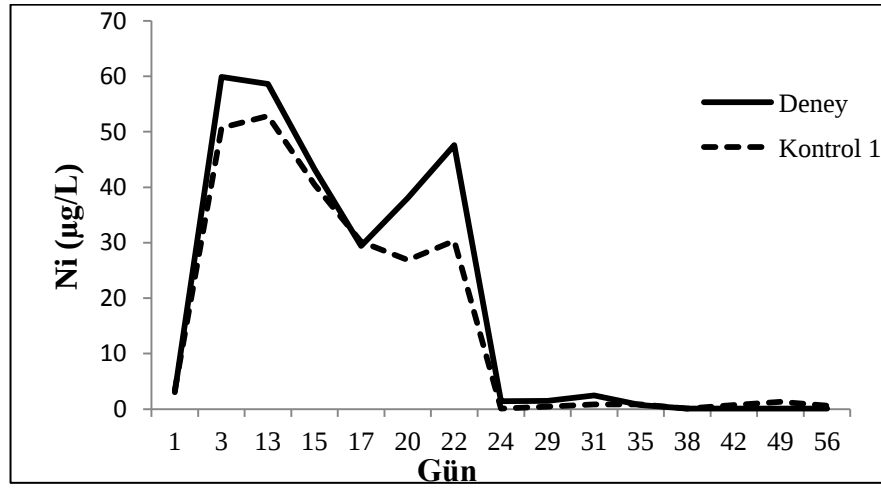


Şekil 5.28 : 25°C'de atıkların biyolojik oksidasyonu sonucu elde edilen pH, Fe(II)_{aq}, Fe_(top) değerleri.

25°C atık liç deneyleri süresince belirli aralıklarla alınan çözeltilerde metal analizleri gerçekleştirilerek metallerin zamana bağlı değişimi ve dolayısıyla salınımı izlenmiştir (Şekil 5.29, Şekil 5.30, Şekil 5.31, Şekil 5.32, Şekil 5.33, Şekil 5.34, Şekil 5.35).

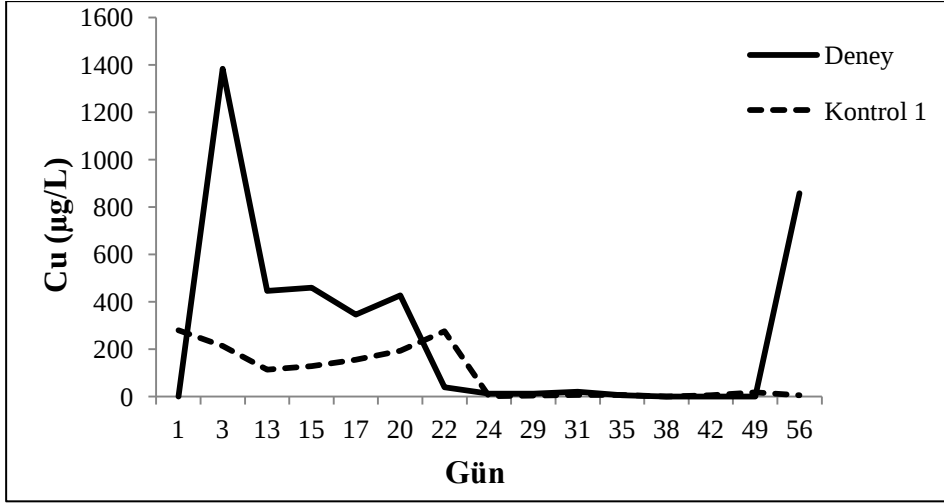


Şekil 5.29 : 25°C atık oksidasyon deneyleri sırasında Fe'nin zamana bağlı değişimi.

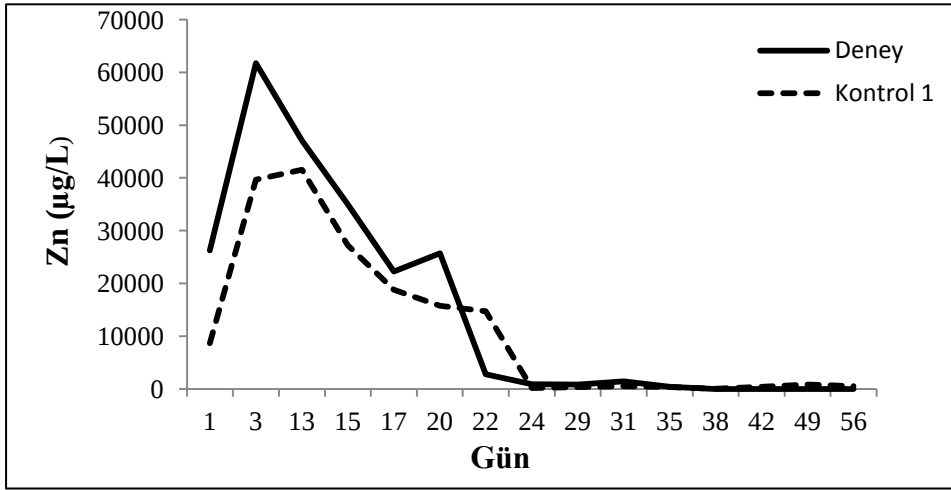


Şekil 5.30 : 25°C Atık oksidasyon deneyleri sırasında Ni'in zamana bağlı değişimi.

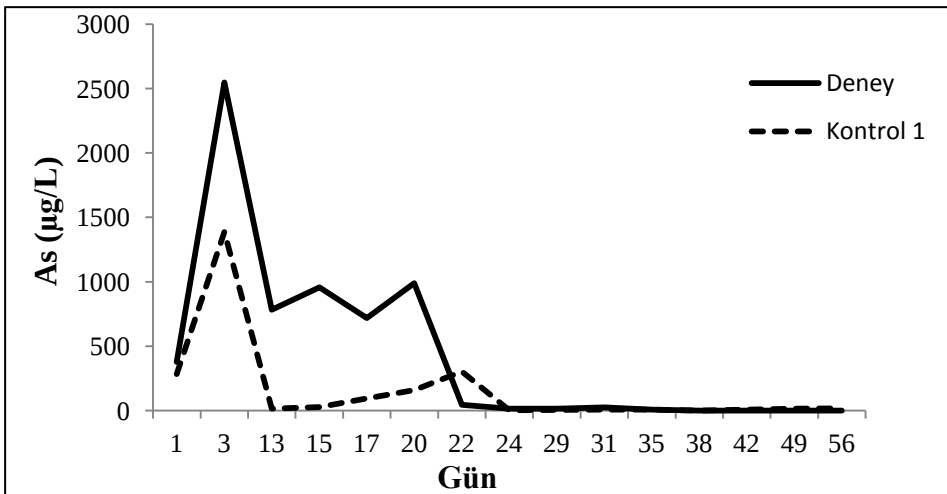
En yüksek Ni değeri 62 µg/L olarak biyolojik deneylerde ölçülmüş ve Fe değerinde olduğu gibi 15. günden sonra düşme göstermiş ve daha sonra artarak tekrar azalmıştır. Biyolojik ve kontrol 1 deney sonuçları oldukça benzerdir.



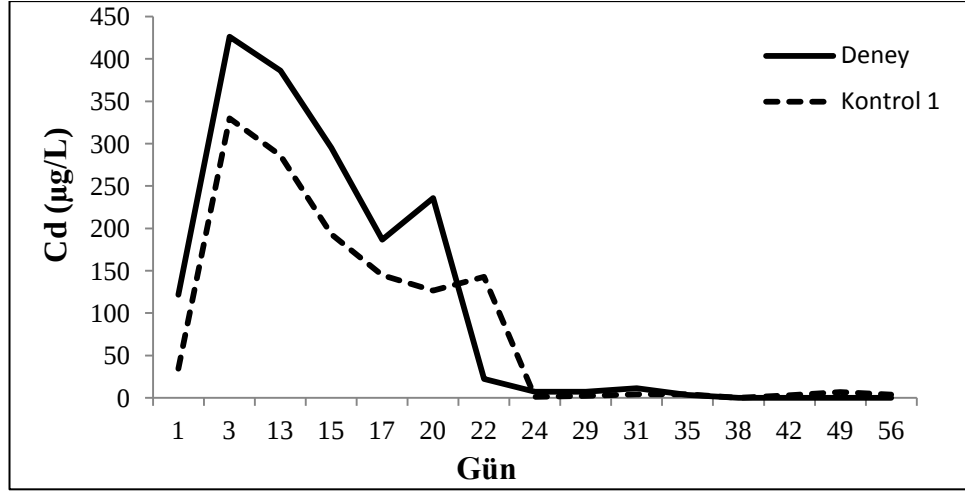
Şekil 5.31 : 25°C Atık oksidasyon deneyleri sırasında Cu'ın zamana bağlı değişimi.



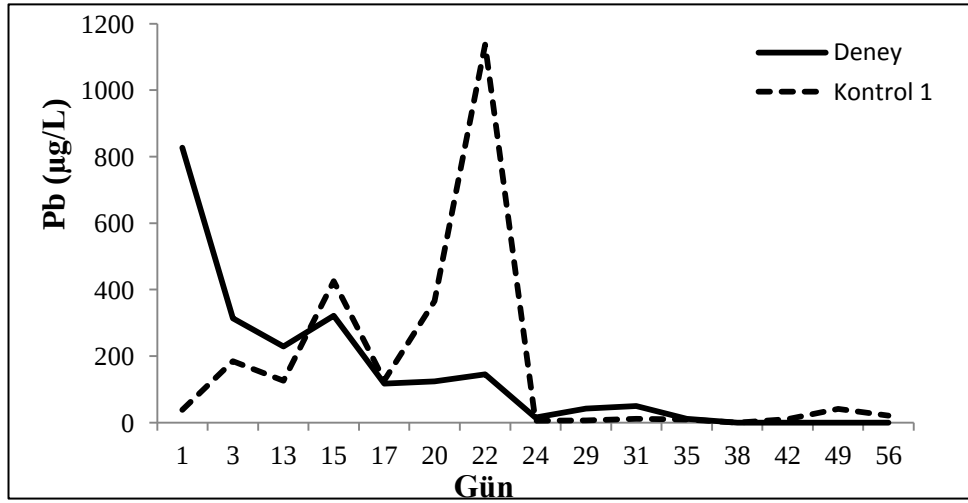
Şekil 5.32 : 25°C Atık oksidasyon deneyleri sırasında Zn'nun zamana bağlı değişimi.



Şekil 5.33 : 25°C Atık oksidasyon deneyleri sırasında As'in zamana bağlı değişimi.



Şekil 5.34 : 25°C Atık oksidasyon deneyleri sırasında Cd'un zamana bağlı değişimi.



Şekil 5.35 : 25°C Atık oksidasyon deneyleri sırasında Pb'un zamana bağlı değişimi.

Biyolojik liç deneylerinin ilk 13 gününde Pb hariç tüm metaller yüksek oranda çözeltiye geçmiştir. Cu en yüksek 1400 µg/L olarak, Zn 61000 µg/L , As 2550 µg/L , Cd ise 430 olarak µg/L ölçülmüştür. Pb ise deneylerin ilk 3. gününde hızla çözeltiye geçmiş ve deney süresince konsantrasyonu giderek azalmıştır. Pb'nun çözeltiden uzaklaşmasının ana nedeni anglezit oluşumu olduğu düşünülmektedir. Arazide atıklar içerisinde ve asidik gölet sedimanlarında anglezit oluşumları tespit edilmiştir (EK: E-F-G). Bu veriler Pb'nun atıklardan salınarak ortama katılmasında anglezitin önemli rol oynadığını göstermektedir. Liç deneyleri metallerin atıklardan salınımında genelde iki tür davranış sergilediğini göstermiştir. Bunlar, ilk aşama olan metallerin atıklardan hızlı salınımı ve bunu takiben ikinci aşama olan çökeltme aşamasıdır. Deneyler süresince çözünme ve çökeltme aşamaları ardışıklı gelişmiştir.

Metallerin atıklardan hızla çözünmesi, metallerin atıklar içerisinde kolay çözülebilen tuzlar halinde bulunduğunu ve/veya adsorbsiyon şeklinde tutunduğunu göstermektedir. Çözünmeyi takiben metallerin ortamdan uzaklaşması deneylerdeki Fe çökelmeleri ile eş zamanlı gelişmiştir. Bu veriler metallerin çökelen Fe ile birlikte çözeltiden alındığını göstermektedir. Fe-oksi/hidrooksit şekilde çökelen oksitler geniş yüzey alanları nedeniyle birçok metali adsorbe etmektedir (Nordstrom ve Southam, 1999; Balcı vd., 2009). Deneyler süresince gelişen eş zamanlı Fe ve metal çökelişi bu saptamayla uyumludur. Ayrıca, bu saptama asidik göletlerde tespit edilen ve metallerce zengin ikincil Fe oksit oluşumları ile de desteklenmektedir (EK: F,G). Liç deneyleri sonucunda metallerin atıklardan salınım sırası: $Zn > As > Cu > Pb > Fe > Cd > Ni$ olarak tespit edilmiştir.

Bu veriler, asidik drenaj suyu metal içerikleri ile uyumludur (Şekil 5.3). Ancak atıklar yüksek oranda Pb içermesine rağmen (Şekil 5.1) asidik suların Pb içeriği buna paralellik göstermemektedir. Deneysel veriler, salınan Pb'nun anglezit şeklinde tutunduğunu göstermiştir ve bu saptama XRD verileri ile de desteklenmektedir (EK A-E). Tamamlanan liç deneylerinde metallerin atıklardan kolaylıkla salındığını ve Fe- oksitler tarafından adsorb olarak ortamdan uzaklaştığını ortaya koymuştur. Bu veriler, metallerin atıklardan salınımında çözünme ve adsorbsiyon reaksiyonlarının önemli olduğunu ve mikroorganizmaların atıklardan metal salınımında etkili olduklarını ortaya koymuştur.

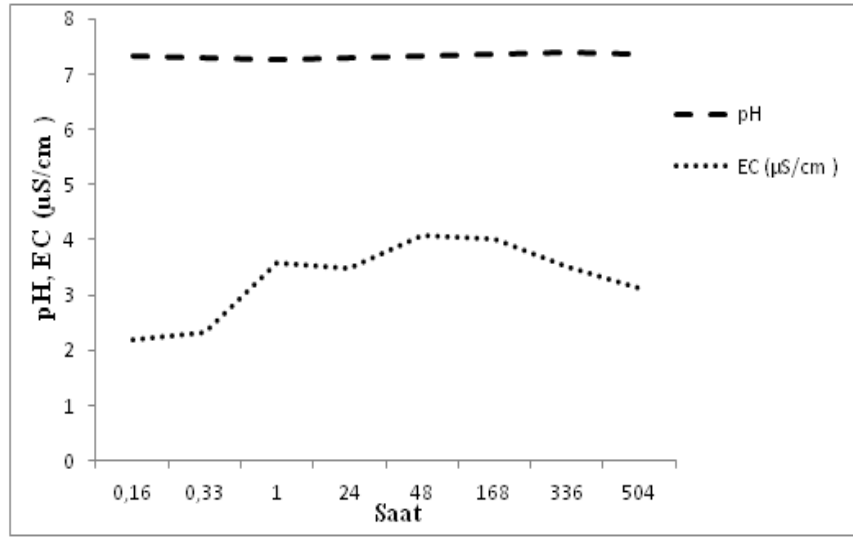
5.6 Jeokimyasal Statik Test Değerlendirmeleri

5.6.1 Çamur pH'ı deneyinin değerlendirilmesi

Miller ve Murray (1988), çamur pH'4'ün altında olan kayaçların asit toksik kabul edilebileceğini ve % 0,5'ten fazla sülfür içeren kayaçların da kayda değer asit üretebileceğini belirtmiştir. Environmental Australia (1997), çamur pH testinde elde edilen pH değerinin 4'ten küçük, elektriksel iletkenlik değerinin 2000 $\mu S/cm$ 'den büyük ölçüldüğünde numunenin asit üretebileceği vurgulanmıştır. Morin ve Hutt (1998), pH 6'yı temel alıp ölçülen değerlerin bu rakamın altında olması halinde numunenin asit üreteceğini belirtmiştir.

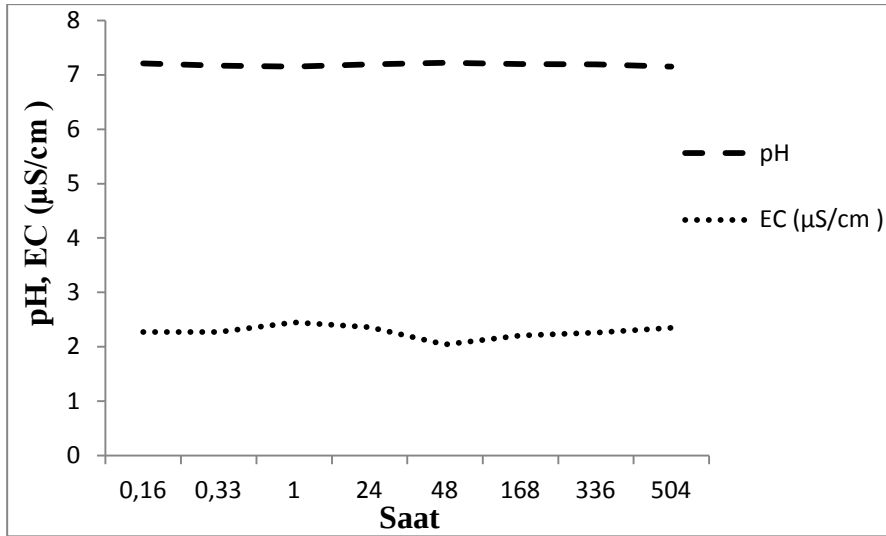
Lottermoser (2010), çamur pH'ı yönteminde pH değerinin 4'ün altında ölçüldüğünde asit üreteceği anlamına geldiğini ve eğer elektriksel iletkenlik değeri 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 'den büyük ise atıktan suya toplam çözünmüş katı madde özütlemesi (liçi) olduğunu ifade etmiştir.

Çözeltinin pH'sı kullanılan saf suyun pH'ından küçük ise numune asit üretebilir ayrıntısından yola çıkarak testlerde kullanılan saf suyun pH'ı 6,2-6,5 arasında değişkenlik göstermektedir. Çamur pH testine göre A1 atığının ilk 30 cm'sinden alınan 1 örneğinin çamur pH'sı testinde ölçülen fiziksel parametre değerleri ve zamana bağlı pH, EC değişimleri Şekil 5.36' da verilmiştir.



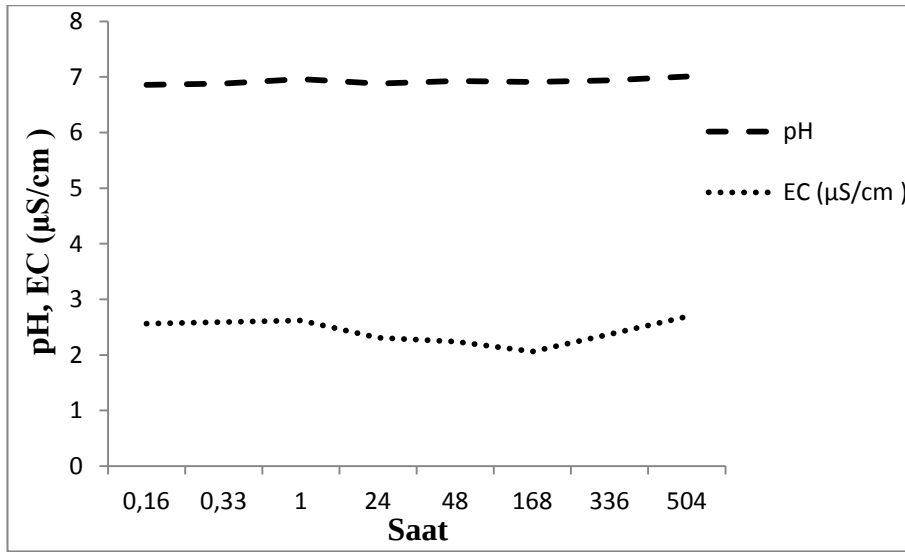
Şekil 5.36 : Çamur pH'ı yöntemiyle A1-1 örneğin (yarmanın ilk 30 cm) zamana bağlı pH, EC değişimi.

A1 atığı 5 no'lu örneğin (150 cm) çamur pH'ı testinde ölçülen fiziksel parametre değerleri ve zamana bağlı pH, EC değişimleri Şekil 5.37'de verilmiştir.



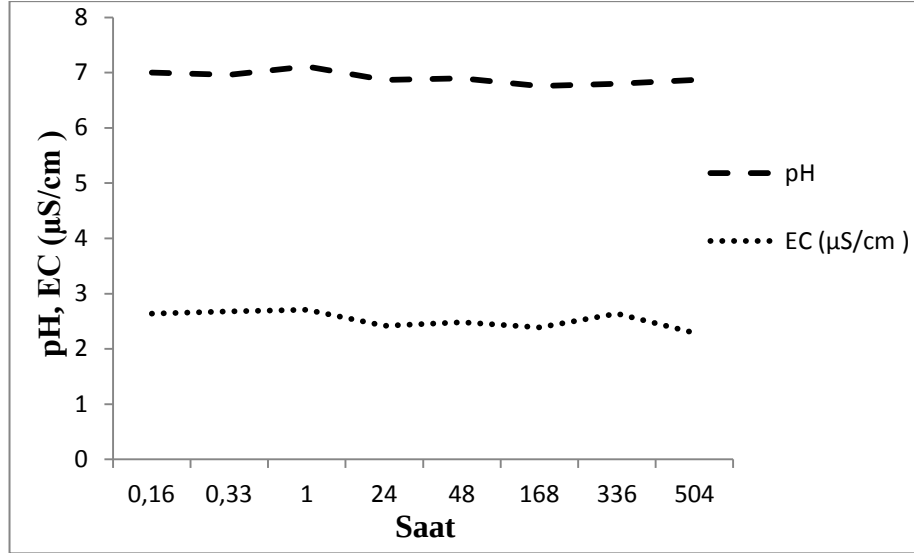
Şekil 5.37 : Çamur pH'ı yöntemiyle A1-5 örneğinin (yarmanın ilk 150 cm) zamana bağlı pH, EC değişimi.

A1 atığı 10 no'lu örneğinin çamur pH'ı testinde ölçülen fiziksel parametre değerleri ve zamana bağlı pH, EC değişimleri Şekil 5.38'de verilmiştir.



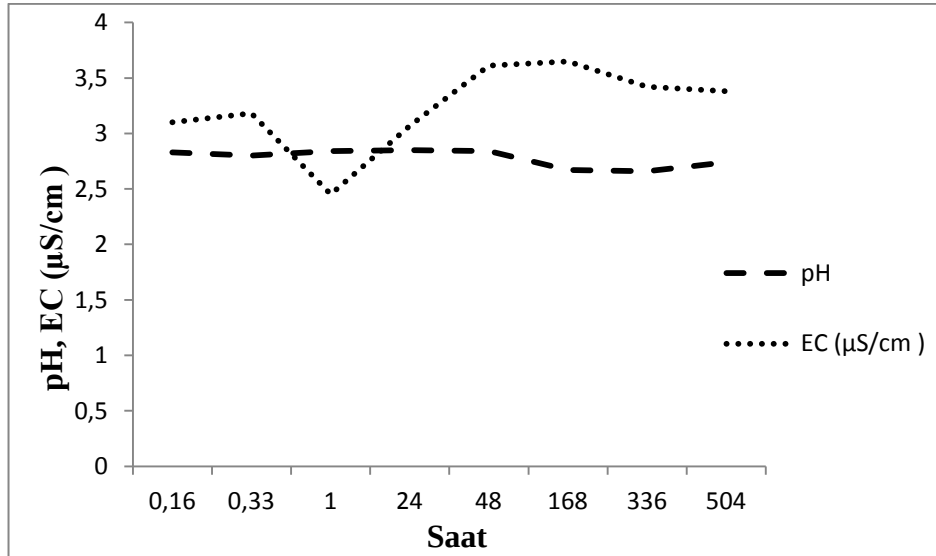
Şekil 5.38 : Çamur pH'ı yöntemiyle A1-10 no'lu örneğinin (ilk 300 cm) zamana bağlı pH, EC değişimi.

A2 atığının çamur pH'sı testinde ölçülen fiziksel parametre değerleri ve zamana bağlı pH, EC değişimleri Şekil 5.39' da verilmiştir.



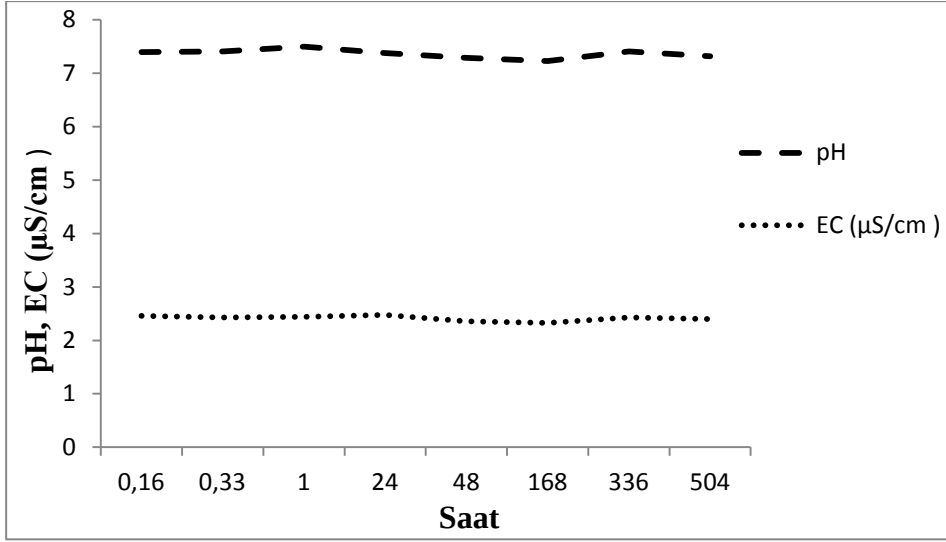
Şekil 5.39 : Çamur pH'ı yöntemiyle A2 örneğinin zamana bağlı pH, EC değişimi.

A3 atık örneğinin çamur pH'ı testinde ölçülen fiziksel parametre değerleri ve zamana bağlı pH, EC değişimleri Şekil 5.40'da verilmiştir



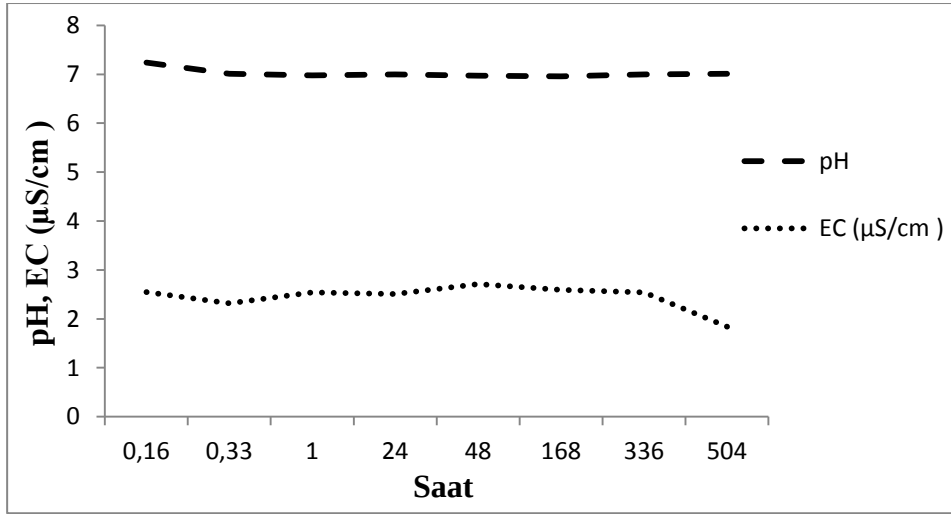
Şekil 5.40 : Çamur pH'ı yöntemiyle A3 örneğinin zamana bağlı pH, EC değerleri.

A4 atık örneğinin çamur pH'ı testinde ölçülen fiziksel parametre değerleri ve zamana bağlı pH, EC değişimleri Şekil 5.41'de verilmiştir.



Şekil 5.41 : Çamur pH'ı yöntemiyle A4 örneğinin zamana bağlı pH, EC değişimi.

A5 atık örneğinin çamur pH'ı testinde ölçülen fiziksel parametre değerleri ve zamana bağlı pH, EC değişimleri Şekil 5.42'de verilmiştir.



Şekil 5.42 : Çamur pH'ı yöntemiyle A5 örneğinin zamana bağlı pH, EC değişimi.

Aldığımız sonuçları, Lottermoster (2010)' a gore değerlendirdiğimizde, A3 numunesi hariç, tüm numunelerin asit üretme potansiyellerinin olmadığı, A3 numunesinin ise asit üretme potansiyelinin oldukça yüksek olduğunu saptanmıştır.

5.6.2 Standart asit baz hesaplama deneyinin değerlendirilmesi

Yapılan bu statik test 7 farklı numuneye (A1-1, A1-5, A1-10, A2, A3, A4, A5) uygulanmıştır. Deney yorumlanmasında kullanılan AÜP, numunelerin % ΣS değeri 31,25 katsayısı ile çarpılarak hesaplanmıştır. Yorumlama evresinde kullanılacak olan diğer değerler olan NAÜP, AÜP ve NP değerlerinin oranlanmasıyla elde edilmiştir.

ABH sonuçları, Brodie ve ark. (1991) tarafından geliştirilen ve NAÜP değerinin kaldığı aralığa bakılarak 3 kategoriye ayrılmıştır (Çizelge 5.3).

Çizelge 5.3 : Standart ABH testi yapılan numuneler için NAÜP değerinin yorumlanması Brodie ve diğ, (1991).

Referans	Asit	Belirsiz	Asit değil
Brodie ve ark., 1991	< 1	$1 < NP/AAÜP < 3$	> 3
Morin ve Hutt, 1994	< 1	$1 < NP/AAÜP < 1,3 - 4$	$> 1,3 - 4$

NAÜP > 3 iken numune asit üretmez, $1 < NAÜP < 3$ ise belirsizlik söz konusu olup jeokimyasal kinetik testler gerekmektedir. NAÜP < 1 ise numune asit üretir şeklinde yorumlanmaktadır. Morin ve Hutt (1994), NAÜP değerinin $1 < NAÜP < 1,3 - 4$ olduğunu belirtmiştir.

NP' nin %3'den fazla olması halinde sahanın bazik drenaj üreteceği, NP'nin %1 veya daha küçük olması durumunda ise sahanın asidik drenaj üreteceği öngörülmüştür (DiPreto ve Rauch, 1998; Karadeniz, 2011). Asit Baz hesaplama yönteminde nötrleştirme potansiyeli ile asit üretme potansiyeli arasındaki oran 2,3'den büyük ise atıkta asit üretimi gerçekleşmez (Price ve diğ, 1997).

Bu çalışma kapsamında Brodie ve diğ, (1991) nın yorumlanması kullanılmıştır. Analiz sonuçlarına göre alınan örneklerdeki ABH değerlerine bakıldığında 7 örneğin hepsinde NAÜP değeri 1'den küçük olduğundan hepsi asidik nitelik taşımaktadır (Çizelge 5.4).

Çizelge 5.4 : Deney sonucu numunelerin nötrleşme potansiyelleri.

Numune Adı	A1-1	A1-5	A1- 10	A2	A3	A4	A5
NP (kg CaCO₃/t)	287,5	350	70	337,5	30	425	5
AÜP (kg CaCO₃/t)	515,84	443,12	356,53	524,84	1067,68	561,21	1242,93
NAÜP (NP/AÜP) kg CaCO₃/t	0,557	0,789	0,196	0,643	0,028	0,757	0,040

5.6.3 pH 6 (Nötrleştirme potansiyeli) deneyinin değerlendirilmesi

Asit maden drenajı geliştiğinde oluşan asidin sülfürik asit olması ve kısa sürede sonuç vermesi nedeniyle pH 6 testi cazip bir yöntemdir. pH 6 testi uygulanarak elde edilen sonuçlar, ABH testinde olduğu gibi Brodie ve diğ, (1991) tarafından geliştirilen ve NAÜP değerinin kaldığı aralığa bakılarak yorumlanmıştır. pH 6 testinde, numunenin nötrleşme potansiyeli, sülfürik asit titrasyonu ile tüketilmiş asit miktarının belirlenmesi ile elde edilmektedir. Deney yorumlamasında kullanılacak AÜP değeri numunelerin %ΣS değeri alınarak ve 31,25 katsayısı kullanarak hesaplanmıştır. Yorumlama kıstasında kullanılacak değer ise NP ve AÜP değerinin birbirleriyle oranlanarak hesaplanmıştır (Çizelge 5.5).

pH 6 testinde 15 dk'lık karıştırma sonucunda teste tabi tutulan 7 adet örnekten sadece bir tanesine test uygulanamamıştır (A3). Bunun sebebi, sadece bir örneğin pH<6 olmasından kaynaklanmaktadır. Bu durum bu numunenin asit ürettiğinin bir göstergesidir.

Çizelge 5.5 : Deney sonucu numunelerin net asit üretme potansiyelleri.

Numune Adı	A1- 1	A1- 5	A1- 10	A2	A3	A4	A5
pH	6,95	7,29	7,23	7,15	4,06	7,94	7,67
Sıcaklık (°C)	25,8	25,9	26	25,1	25	25,2	25,2
Kullanılan Asit Miktarı (µl)	5 µl	6,5 µl	2,6 µl	1,9 µl	Titre yapılamadı	1 µl	1,3 µl
NP Değeri (kg CaCO₃ / t)	0,024	0,318	0,127	0,093	-	0,004	0,063
AÜP (kg CaCO₃ / t)	515,84	443,12	356,53	524,84	1067,68	561,21	1242,93
NAÜP (NP/AÜP) (kg CaCO₃ / t)	0,00046	0,00717	0,00356	0,00177	-	0,00007	0,0005

Çalışılan bölgeden alınan ve A1-1, A1-5, 1. A1-10, A2, A3, A4, A5 olarak isimlendirilen 7 adet numuneden A3 numunesi hariç diğer 6 numunenin NAÜP değeri 1'den küçük olduğundan dolayı deney sonucunda numuneler asit olarak nitelendirilmiştir.

5.6.4 Net asit üretme deneyinin değerlendirilmesi

Net asit üretme testinde ölçülen nihai $pH > 4$ olduğunda numunenin asit üretmeyeceği, $pH \leq 4$ iken sülfürün oksitlenmesi fazla miktarda asit üreteceğinden numunenin riskli sınıfa girdiği belirtilmiştir (Environment Australia, 1997). (Çizelge 5.6).

Çizelge 5.6 : NAÜ testi için yorumlama kılavuzu (Environment Australia, 1997).

Malzeme tipi	NAÜ pH'ı	İletkenlik ($\mu S/cm$)	Tuzluluk	Karakter
IA	> 4	< 800	Yok/düşük/orta	Asit üretmez
IB	> 4	800-1300	Yüksek	Asit üretmez
IC	> 4	> 1300	Aşırı	Asit üretmez
II	< 3 NAÜ, $pH < 4$	-	-	Asit üretme riski düşük
III	< 3	-	-	Asit üretme riski yüksek

Miller (1996, 1998), sülfidik atıkların NAÜ ile sınıflandırmasında kritik pH değerini 4,5 kabul etmiştir (Çizelge 5.7). Lottermoser (2010) ise net asit üretimi testinde ölçülen pH değeri 4,5'e eşit ya da büyük ise örnek asit üretmez, eğer pH değeri 4,5'den küçük ise sülfid oksidasyonunun asidite üreteceğini ve risk taşıdığını ifade etmiştir.

Çizelge 5.7 : Sülfidik atıkların sınıflandırma kriteri (Miller, 1996, 1998).

Atık çeşidi	NAÜ pH_{son}	Statik NAÜ değeri ($kg H_2SO_4/ton$)	NAPP ($kg H_2SO_4/ton$)
Yüksek olasılıkla asit üretme potansiyeline sahip	$< 4,5$	> 5	pozitif
Düşük olasılıkla asit üretme potansiyeline sahip	$< 4,5$	≤ 5	pozitif
Asit üretmez	$\geq 4,5$	0	negatif
Asit tüketir	$\geq 4,5$	0	< -100
Belirsiz	$\geq 4,5$	0	pozitif
Belirsiz	$< 4,5$	> 0	negatif

Çözeltilerin pH değerleri 2,5'dan büyük olduğu için (A1-1, A4, A5 numunesi hariç) 0,1 M NaOH kullanılarak pH 7'ye titre edilmiştir. Parantez içindeki numunelerin pH değeri 7'ye büyük olduğu için titre edilememiştir. Titrasyon sonucunda denklem 4.3 kullanılarak NAÜ değerleri hesaplanmıştır.

NAÜ metodunun yorumlanmasında Environment Australia (1997) çalışması dikkate alınmıştır. NAÜ sonucuna göre A1-1, 1. A1-5, A1-10, A2, A4 ve A5 numunelerin pH > 4, yalnız A3 numunesinin pH 4 olduğu ölçülmüştür.

Tüm bu sonuçlar, sülfidik atıkların sınıflandırma kriteri (Miller, 1996, 1998)'ne göre incelendiğinde sadece A3 numunesinin malzeme II sınıfında düşük derecede asit üretme potansiyelinin olduğu, diğer numunelerin ise asit üretmez sınıfına girdiği belirlenmiştir (Çizelge 5.8).

Çizelge 5.8 : Deney sonucunda numunelerin net asit üretme miktarları.

Numune Adı	A1-1	A1-5	A1- 10	A2	A3	A4	A5
pH	7,22	6,73	5,98	6,29	4,04	8,24	7,98
İlave edilen bazın hacmi (ml)	-	7	9	22	9	-	-
İlave edilen bazın molaritesi (M)	-	0,1	0,1	0,1	0,1	-	-
NAÜ (kg H_2SO_4/t)	-	13,72	17,64	43,12	17,64	-	-

5.6.5 Jeokimyasal statik deneylerin yorumlanması

Statik testler sonucunda elde edilen verilerin yorumlanması basit değildir, çünkü asit drenaj oluşma süreci son derece karmaşık olup, her bir maden sahası kendine özgü nitelikler taşır. Yorumlamada, madencilik öncesi sahaya ait su kalitesi, stratigrafi, litoloji, yeraltı su akış sistemleri, atmosferik etkiler, benzer jeolojik, mineralojik özellikler taşıyan başka sahalarla ilgili verilerin mutlaka dikkate alınması gerekir (Karadeniz, 2008).

Çalışma alanından arazi çalışmaları kapsamında alınan 7 ayrı örnek üzerine 4 farklı jeokimyasal statik test uygulanmıştır. Çizelge 5.9'de testler sonucunda elde edilen veriler birlikte değerlendirilmiştir.

Bunun yanısıra inceleme alanında 1.5 milyon ton flotasyon atığı bulunmaktadır. Ortamda bulunan atıkların ne kadar asit üreteceği yaklaşık olarak net asit üretme deneyinden yola çıkarak hesaplanmıştır. Net asit üretme deneyinde 2.5'gr'lık 7 adet numune kullanılmıştır. Bu numunelerin net asit üretme potansiyelleri tek tek hesaplanmıştır.

Toplamda deney için 17.5 gr numune kullanılmış ve ürettikleri ortalama asit miktarı 0.01353 kg/ton bulunmuştur. Bu hesap maden sahasındaki 1.5 milyon ton atık için yapılırsa, sahada bulunan atıkların 165.60 kg/ton asit ürettiği sonucuna varılmıştır.

Çizelge 5.9 : Statik testlerin birlikte değerlendirilmesi.

Örnek Adı	Çamur pH		ABH			PH 6			NAÜ		
	A	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
A1-1		x	x			x					x
A1-5		x	x			x					x
A1-10		x	x			x					x
A2		x	x			x					x
A3	x		x						x		
A4		x	x			x					x
A5		x	x			x					x

A: Asit üretir B: Belirsiz C: Asit üretmez

5.7 Balya Atık Sahasının Asit Maden Drenaj Biyojeokimyası

Balya atık sahasında tespit edilen mikroorganizma türleri, jeokimyasal ve deneysel veriler birlikte değerlendirilerek sahada asidik suların oluşmasına neden olan biyojeokimyasal reaksiyonlar Şekil 5.43, Şekil 5.44’de verilmiştir. Saha için oluşturulan bu modelde, sahada yaygın olarak tespit edilen $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ ve sülfür oksitleyen mikroorganizma türleri kullanılmıştır.

Atık sahasında piritik kükürtün sülfata oksitlenmesinde hem *Acidithiobacillus spp.* (1) hem de *Thiobacillus spp* (2) sülfür oksitleyen bakteri türleri rol almaktadır. Piritik sülfürün (S^{-1}) sülfata oksitlenmesi (S^{+6}) redox reaksiyonları sırasında en fazla 2 elektron hareketinin gerçekleşmesi nedeni ile birden fazla aşamada gerçekleşmektedir (Moses vd.,1987, Schippers vd., 1996). Bu farklı aşamalarda birçok değişik sülfür bileşikler oluşmakta ve hızla sülfata oksitlenmektedir (Balcı vd., 2009). Thiosülfat (S_2O_3), tetrasyonat (S_4O_6) gibi bu bileşikler ortamda bulunan *Acidithiobacillus ferrooxidans* türleri ile *Thiobacillus spp* türleri tarafından sülfata oksitlenmektedir.

Burada belirtilmesi gereken en önemli nokta *Thiobacillus spp* türlerinin pH>5 ortamlarında yaygın olmasıdır. Diğer bir ifadeyle asidik olmayan veya düşük asiditeye sahip ortamlarda da pirit oksidasyonu devam etmektedir.

Ortama salınan $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ iyonu *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile *Ferrovum myxofaciens* tarafından $\text{Fe(III)}_{\text{aq}}$ 'e oksitlenmekte ve oluşan $\text{Fe(III)}_{\text{aq}}$ iyonu piriti kimyasal olarak hızla oksitlemektedir. Aynı zamanda oluşan $\text{Fe(III)}_{\text{aq}}$ iyonu Fe indirgeyen *Rhodoferrax ferrireducens* T118, *Ferribacterium limneticum* ve *Geobacter* tarafından indirgenerek $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ halinde ortama tekrar salınmaktadır. Sözü geçen döngü devam etmektedir. Piritin oksitlenmesinin en önemli sonucu ortama aşırı asit salınmasıdır. Oluşan asidik sular ortamdaki monosülfidlerle reaksiyona girerek, bir dizi sülfür oluşumlarına neden olmaktadır. Proton atağına uğrayan galen, sfalerit gibi monosülfidlerin yüzeylerinde kükürt oluşmaktadır. Asit tüketimine neden olan bu ilksel reaksiyon yalnızca bir çözünme reaksiyonudur. Yüzeyde oluşan kükürt *Acidithiobacillus spp* ve *Thiobacillus spp* türleri tarafından sülfata kolaylıkla oksitlenmektedirler. Bu oksidasyon serileri pirit reaksiyonunda olduğu gibi birden fazla aşamada meydana gelmekte ve değişik sülfür bileşikleri oluşarak sözü geçen mikroorganizmalar tarafından en son oksidasyon ürünü olan sülfata oksitlenmektedir. Ortamda bulunan $\text{Fe(III)}_{\text{aq}}$ iyonu da sülfür yüzeyine atakta bulunarak kükürt oluşumuna neden olur. Monosülfidlerin oksidasyonu sırasında proton üretimi ve tüketimi eşit olduğu için asit üretimi olmaz. Bu nedenle, AMS'nın oluşumunda pirit kadar etkili değildirler. Özellikle ortamda mikroorganizma bulunmadığı durumlarda, galen, sfalerit gibi monosülfidlerin kimyasal oksidasyonu yüzeylerinde kükürt oluşumu ile son bulmaktadır.

Balya Atık sahasında tespit edilen diğer önemli biyojeokimyasal reaksiyonda Fe-oksihidroksitlerin $\text{Fe(III)}_{\text{aq}}$ indirgeyen bakteriler tarafından çözünmesi işlemleridir. Fe-oksitler geniş yüzey oluşumları nedeni ile bünyelerinde birçok değişik metali absorbe edebilmektedirler. Mikroorganizmalar tarafından elektron alıcı şeklinde kullanılmaları sırasında $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ 'ye indirgenirken metallerde serbest kalmaktadırlar.

1) *Thiobacillus spp.*

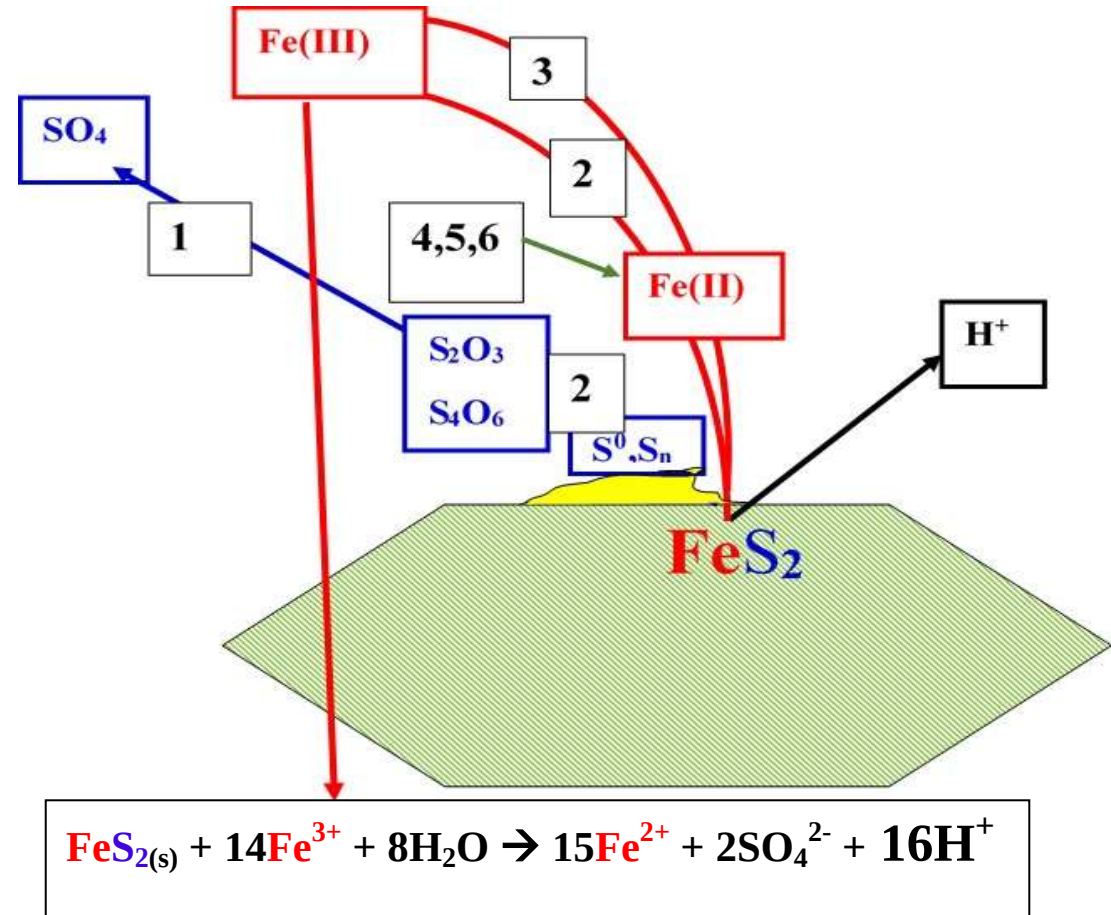
2) *Acidithiobacillus spp.*

3) *Ferrovum myxofaciens*

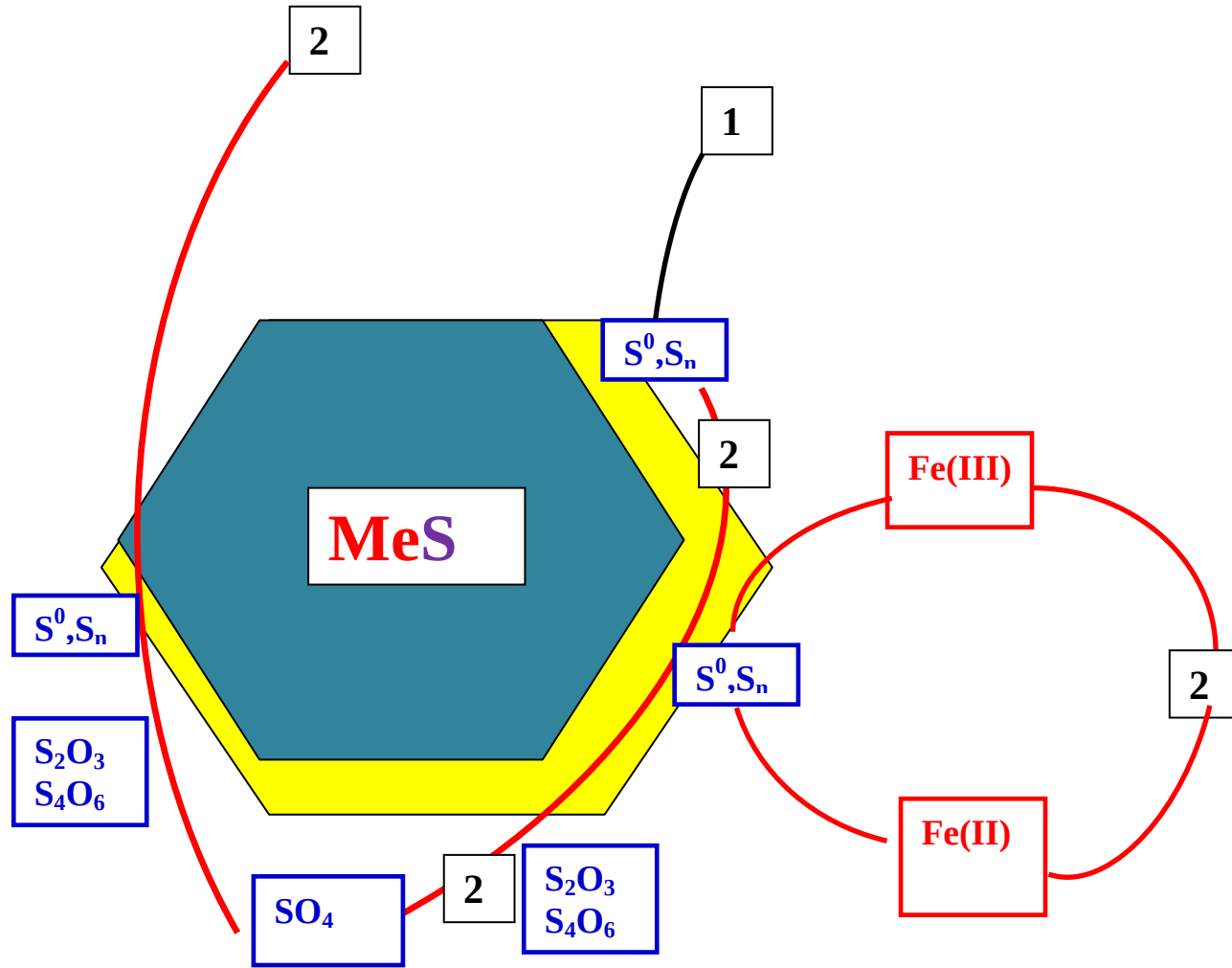
4) *Rhodoferrax ferrireducens* T118

5) *Ferribacterium limneticum*

6) *Geobacter*



Şekil 5.43 : Balya maden sahasında Pirit oksidasyonu için geliştirilen reaksiyon modellemesi.



Şekil 5.44 : Balya atık sahası için oluşturulan biyojeokimyasal model.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

AMD, maden endüstrisinin karşılaştığı en büyük çevre problemlerinden birisidir. Söz konusu bu çevre problemi tez çalışma sahası olan Balıkesir/ Balya Pb-Zn maden sahasında büyük oranda gözlenmiştir. Çalışılan sahada maden atığı ve flotasyon ürünü malzeme Maden Deresi ve bunu besleyen yan derelerin taşkın yataklarında depolanmıştır. Bu atıklar sülfürlü mineraller içerdiğinden dolayı sahada AMD'ı gelişmiştir.

Balya maden atık sahasında AMD'ı gelişimini denetleyen faktörlerin tespit edilmesi amacı ile arazi ve laboratuvar çalışmaları birlikte yürütülmüştür. Arazi çalışmalarında atıkların karakterizasyonu için maden atıklarından örneklemeler yapılmıştır. Atıkların neden olduğu metal salınımını tespit etmek amacı ile atıklar içinde ve çevresinde gelişen asidik göletlerden ve atıkların ulaştığı Maden Deresinde sediman ve yüzey su örneklemeleri gerçekleştirilmiştir. Balya maden atık sahasının mikrobiyal türlerinin belirlenerek, AMD'ı gelişimine etkisini belirlemek amacı ile asidik gölet ve Maden Dere'sinde moleküler-mikrobiyolojik teknikler kullanılarak sediman örneklemeleri gerçekleştirilmiştir.

Laboratuvar çalışmalarında atıklardan alınan örnekler sahada tespit edilen mikroorganizma türlerinden *A. thiooxidans* bakterisi kullanılarak biyolojik ve kimyasal liç deneylerine tabii tutularak biyolojik reaksiyonların metallerin salınımına etkisi ortaya konmuştur. Bunun yanı sıra çalışma sahasında AMD'ı oluşturma potansiyelinin belirlenmesi amacıyla, atıklardan alınan örnekler üzerinde laboratuvar koşullarında jeokimyasal statik testler gerçekleştirilmiştir.

Tez kapsamında arazide gerçekleştirilen moleküler-mikrobiyolojik çalışmalar ile jeokimyasal analizler Balya Pb-Zn atık sahasında çeşitli grup ve türde mikroorganizmanın varlığını ortaya koymuştur. Sahada sülfür minerallerinin oksidasyonunda etkili olan kemolitotrofik ve kemoheterotrofik türler detaylandırılarak, oluşacak biyojeokimyasal reaksiyonlar saptanmıştır.

Deneysel ve arazi verileri birlikte değerlendirilerek:

- 1- Özellikle atıkların suyla buluştuğu pH<3 ortamlarda piritin oksidasyonunda *Acidithiobacillus ssp.* türleri, pH>4 ortamlarında ise *Thiobacillus ssp* türlerinin etkin olduğu belirlenmiştir. Piritin kimyasal oksidasyonunda etkili olan Fe(III) iyonunun, Fe(II)'nin biyolojik olarak oksitlenmesi sonucu oluştuğu ortaya konmuştur.
- 2- Atık ve özellikle dere sedimanlarında çeşitli türde Fe(III) indirgeyen mikroorganizmalar tespit edilmiştir. Sahada yaygın olarak bulunan Fe-oksitler birçok metali özellikle As, Pb, Cd, Co gibi toksik metalleri bünyesinde tutabilmektedir. Fe(III)'ün mikrobiyolojik olarak indirgenmesi sonucunda bu metaller serbest kalarak çözeltiliye geçmektedir. Asidik drenaj göletlerinde tespit edilen As'ce zengin ikincil Fe-oksit mineralleri bunu biyojekimyasal reaksiyonların oluştuğunu desteklemektedir.
- 3- Atık sahasında yaygınca bulunan galen, sfalerit ve daha az oranda arsenopiritin oksidasyonu sahada tespit edilen *Acidithiobacillus ssp Thiobacillus ssp türleri* tarafından kontrol edilmektedir. Laboratuvarında gerçekleştirilen arsenopirit oksidasyon deneylerinde en yüksek As salınımı 25°C biyolojik deneylerde saptanmıştır. Düşen sıcaklıkla birlikte, oksidasyon oranı hem biyolojik hem de kimyasal deneylerde azalma göstermiş ve en düşük oksidasyon oranı 4°C'de ölçülmüştür. Bu deneysel veriler Balya atık sahasında yüksek oranda tespit edilen As'in ortama salınımında biyolojik reaksiyonların kimyasal eşleniğine oranla daha etkili olduğunu göstermiştir.
- 4- İlk defa Atık sahasında birçok değişik ikincil mineral oluşumları tespit edilmiştir (Bakınız Ek: A, B, C, D, E). Metallerin çökmesini denetleyen bu oluşumlar, sahanın rehabilitasyonu için önemli jeokimyasal veriler içermektedir.
- 5- Pasa numunelerinde yapılan statik testler sonucunda nötürleşme potansiyeli 1 den küçük belirlenmiştir. Arazide pH ve iletkenlik verileri dikkate alınarak bölgede belirlenen AMD oluşumu statik test sonuçlarıyla doğrulanmaktadır.

- 6- Net asit üretme deneyinden yararlanılarak, inceleme alanındaki 1.5 milyon ton flotasyon atığının 165.60 kg/ton asit ürettiği sonucuna varılmıştır.

Öneriler

Balya Maden atık sahasında oluşan AMD'nı engellemek veya etkisini en aza indirmek için yapılması gereken ilk aşama: 1-Atıkların geçirimsiz bir ortamda depolanarak yüzey ve yeraltı su kaynaklarıyla olan etkilerinin en aza indirilmesini sağlamaktır. Bu aşamada, atıkların taşınmasının mümkün olmaması nedeni ile atıkların etrafında geçirimsiz örtü (jeomembranlar) tabaklarının oluşturularak oluşan asidik suların geçirimsiz havuzlara drene edilmesi önerilmektedir. 2-Diğer bir öneri ise atıkların oksijen ile olan temasını en aza indirerek anaerobik bir ortam yaratmak ve sülfür oksitleyen mikroorganizmaların faaliyetlerini en aza indirmektir. 3-Havuzlarda toplanan asidik suların pH'sı CaCO_3 ve benzeri maddeler eklenerek yükseltilip ($\text{pH} < 3$) Fe-oksitlerin oluşturulması ve metallerin oksitlerle birlikte çökeltilerek sudan alınması önerilen diğer bir aşamadır.

Bu aşamaların başarıya ulaşması için atıkların depolandığı gölet ve depolarının uzun süreli jeoteknik duraylılıklarının belirlenmesi, depolanan atıklardaki kirletici element ve bileşiklerin uzun dönemdeki davranışları ve ortamda meydana gelen biyojeokimyasal reaksiyonların izlenmesi önemli ve gereklidir.

KAYNAKLAR

- Adams, J. A. S., Heier, K. S.** (1963). Concentration of Radioactive Elements in Deep Crustal Material. Volume. 29, Sf. 29.
- Akcıl, A. ve Ciftçi, H.** (2006). Biological Methods Applied in the Treatment of Acid Mine Drainage (AMD). Vol.45, No. 1, Sf. 35 – 45.
- Akcıl, A. ve Koldaş, S.** (2006). Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. Journal of Cleaner Production. Sf. 1139 – 1145.
- Akyol, Z.** (1976). Balıkesir/ Balya (Pb-Zn-Cu) Madeni Hakkında Jeoloji Raporu. MTA. No:298.
- Akyol, Z.** (1977). Balıkesir- Balya Maden Atıklarının Yurt Ekonomisi Açısından Önemi. MTA. Ankara.
- Akyol, Z.** (1978). Balya Madeni ve Atıların Sorunu. Yeryuvarı ve İnsan. Sf. 68-69.
- Akyol, Z.** (1980). Balıkesir Balya Arı- Orta Sahası Pb-Zn-Cu Cevher Yatağı Maden Jeolojisi ve Rezerv Çalışmaları. MTA Rap. No. 6973.
- Akyol, Z.** (1982). Geology, Mineralogy and Ore Potential of the Balıkesir-Balya Region. Earth Sci Rev. 3, Sf.168–169.
- Aykol, A., Orgun, Y., Budakoğlu, M., Turhan, M., Gultekin, A. H., Yavuz, F., Esenli, V., ve Kumral, M.** (2002). Heavy metal pollution in Kocadere River Balya Balıkesir, Turkey. 55th Geological Congress of Turkey. Sf. 30-31.
- Aykol, A., Budakoğlu, M., Kumral, M., Gultekin, A. H., Turhan, M., Esenli, V., Yavuz, F., ve Orgun, Y.** (2003). Heavy metal pollution and Acid Drainage from the Abandoned Balya Pb-Zn Sulfide Mine, NW Anatolia, Environmental Geology. Vol 45(2), Sf. 198-208.
- Balcı, N., Thomas, D. B., Wayne, C. S., Mikael, M., Kevin W. M.** (2006). Iron Isotope Fractionation During Microbially Stimulated Fe(II) Oxidation and Fe(III) Precipitation. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol 3. Sf. 622-629.
- Balcı, N., Wayne, C. S., Bernhard, M., Kevin, W. M.** (2007). Oxygen and Sulfur Isotope Systematics of Sulfate Produced by Bacterial and Abiotic Oxidation of Pyrite. Geochim. Cosmochim Acta, Sf. 622-629.
- Balcı, N., Wayne, C. S., Bernhard, M., Kevin, W. M.** (2012). Oxygen and Sulphur Isotope Systematics of Sulfate Produced During Abiotic and Bacterial Oxidation of Sphalerite and Elemental Sulphur. Geochimica et Cosmochimica Acta. Sayı.77, Sf. 335-351.

- BCAMDTF (British Columbia Acid Mine Drainage Task Force).** (1989). Draft Acid Rock Drainage Technical Guide- Volume 1. Prepared by Steffen Robertson and Kirsten (SRK), Vancouver, B.C.
- Brett, J. B., and Jillian, F. B.** (2003). Microbial Communities in Acid Mine Drainage. FEMS Microbiology Ecology. Sayı 2, Sf. 139-152.
- Brodie, M. J., Broughton L. M., Robertson, A.** (1991). A Conceptual Rock Classification System for Waste Management and Laboratory Method for ARD Prediction From Rock Piles. Second International Conference on the Abatement of Acid Drainage. Vol.3 Montreal, Quebec, September 16-18, MEND Program Ed- Quebec Mining Association, Ottawa. Sf. 119-135.
- DiPreto R. S and Rauch H. W.** (1988). Use of Acid- Base Accounts in Pre-mining Prediction of Acid Drainage Potential: A New Approach from Northern West Virginia. Mine Drainage and Surface Mine Reclamation. Sf. 1-10.
- Duncan, D ve Walden, C.,** (1975). Prediction of Acid Generation Potential. Report to Water Pollution Control Directorate, Environmental Protection Service, Environment Canada.
- Çevre Bakanlığı,** (1998). Balya Pb- Zn Atıklarının İnceleme Raporu.
- Çiftçi, H., and Akçıl, A.** (2006). Asidik Maden Drenajının (AMD) Giderilmesinde Uygulanan Biyolojik Yöntemler. Madencilik. 45(1). Sf. 35-45.
- Environmental Australia** (1997). Managing Sulphidic Mine Wastes and Acid Mine Drainage. Best Practice Environmental Management in Mining Booklet Series.
- Environmental Protection Agency (US),** (1994). Acid Mine Drainage Prediction. (Technical Document).
- Eveangelou, V. P.** (1998). Pyrite Chemistry: The Key of for a Batement of Acid Mine Drainage. Springer. Sf. 197-222.
- Fergusson, K. D and Erickson, P. M.** (1988). Pre-Mine Prediction of Acid Mine Drainage. Springer- Verlag, Newyork. Sf. 24-43.
- Friese, K., Hupfer M., and Schultze, M.** (1998). Chemical Characteristics of Water and Sediment in Acid Mining Lakes of Lusations District. Springer. Sf. 3-14.
- Grube W. E., Smith, R. M., Singh, R. N and Sobek, A. A.** (1973). Characterization of Coal Overburden Materials and Minesoils in Advance of Surface Mining. Research and Applied Technology Symposium on Mined-Land Reclamation. Sf. 134-151.
- Jackson M. L.,** (1958). Soil Chemical Analysis, Englewood Cliffs.
- Kanpolat, İ., ve Cengiz, E.** (1985). Balya (Balıkesir) Kurşun- Çinko Cevher Yatağı Ön Fizibilite Çalışması. MTA Raporu, Madencilik Bölüm III.
- Karadeniz, M.** (1991). Sülfürlü Madenlerin Sorunu Asit Maden Drenajı ve Çözümü. Sf. 7-17, 193-211.

- Karadeniz, M., Yörükoğlu, A.** (2003). Asit Maden Drenajı Kestirim Yöntemleri. 18.Uluslararası Madencilik Kongresi ve Sergisi, Ankara.
- Karadeniz, M.** (2008). Asit Maden Drenajı ve Çözümü. TMMOB Maden Mühendisleri Odası Yayını. No: 186. Sf. 231.
- Karadeniz, M.** (2011). Balıkesir- Balya Kurşun Çinko Madeni Flotasyon Atıklarının Asit Maden Drenajı Oluşum Potansiyelinin Derinlikle Değişiminin Araştırılması. Doktora Tezi. Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Karakaş, G., Brookland, I., and Boehrer, B.** (2003). Physical Characterisitic of Acid Mining Lake. Aquatic Science (65). Sf. 297-307.
- Kelly, J. P.** (1988). Oxidation of Sulfur Compounds- The Nitrogen and Sulphur Cycles. Society for General Microbiology, Cambridge University Boston. Sf. 65-98.
- Koç, T.** (2001). Kazdağı Kuzey Kesiminin (Bayramiç-Çanakkale) Jeomorfolojisi. Coğrafi Bilimler Dergisi. Sayı.5, Sf. 27-53.
- Kontopoulos, A., Adam, K., Monhemius, J., Cambridge, M., and Kokkonis D.,** (1996). Environmental Management in Polymetallic Sulphide Mines. Proceddings of rhe Fourth International Symposium on Environmental Issues and Waste Management in Energy and Mineral Production. Sf. 321-336.
- Kwang, Y. T. J., and Ferguson, K. D.,** (1990). Water Chemistry and Minerology at Mt. Washington: Implications to Acid Generations and Metal Leaching. British Columbia. Sf. 217-230.
- Kwang, Y. T. J and Lawranve J. R.** (1998). Acid Genaration and Metal Immobilization in the Vicinity of a Naturally Acidic Lake in Central Yukon Territory. Canada. Springer. Sf. 65-86.
- Lapokko, K. A.,** (1994). Comparision of Duluth Complex Rock Dissolution in the Laboratory and Field. International land Reclamation and Acid Mine Drainage Conference and Third International Conference on the Abatement of Acidic Drainage.
- Lapokko, K. A., Wessels, J. N.** (1995). Release of Acid from Hidrothermal Quartz-Carbonate Hosted Gold- Mine Tailings. Conference on Mining and the Environment, in Sudbury '95.
- Lapokko K. A.** (2002). Metal Mine Rock and Waste Characterization Tolls: An Overview, International Institue for Environment and Development. No: 67. Sf. 31.
- Lottermoser, B. G.** (2010). Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts: 3 rd Edition. Berlin.
- Luther, G. W., Ferdelman, T., and Tsamakis, E.** (1998). Evidence Suggesting Anaerobic Oxidation of the Bisulphide Iron in Chesapeake Bay. Sayı.11, Sf. 281-285.
- Miller, S. D., and Murray, G. S.** (1988). Application of Acid Base Analysis to Wastes from Base Metal and Precious Metal Mines, In: Mine Drainage and Surface Mine Reclamation. Sf. 29-32.

- Miller, S. D., Jeffery, J. J., and Murray, G. S. C.** (1990). Identification and Management of Acid Generation Mine Wastes- Procedures and Practicas in South- East Asia and Pasific Ragisions. Vancour, British Columbia. Sf. 1-11.
- Miller, S. D.** (1996). Advances in Acid Mine Drainage: Prediction and Implication for Risk Management. Proceeding of the 3 rd International and 21 st Annual Minerals Council of Australia Environmental Workshop. Sf. 149-157.
- Miller, S. D.** (1998). Predicting Acid Drainage. Groundwater, 2. Australian Minerals and Energy Environment Foundation. Sf. 8-9.
- Mills, A. L.** (2007). Manual of Environmental Geology. Introduction to aerobiology. Sf. 925-938.
- Mills, C.** (1995). An AMD/ ARD Dedicated Blog Based on the Text of a Presentation Given Mills to British Columbia High Scholl Science Teachers. Seminar; Acid Rock Drainage at the Cordiller Roundup, Vancouver.
- Morin, K. A., and Hutt, N. M.** (1997). Environmental Geochemistry of Minesite Drainage; Practical Theory and Case Studies. Canada.
- Morin, K. A., and Hutt, N. M.** (1999). Humidity Cells: How Long? How Many?, Preprint for Sudbury'99, Mining and Environment II, Sf. 1-9.
- Moses, C. O., Nordstrom, K., et al.,** (1987). Aqueous Pyrite Oxidation by Dissolved Oxygen and by Ferric İron. *Geochemica et Cosmochimica Sayı*. 51, Sf. 105-110.
- Nicholsan, R., and Scharer, J. M.** (1994). Laboratory Studies of Pyritehotine Oxidaiton Kinetics, Environmental Geochemistry of Sulphide Oxidation. American Chemical Society, Symposium Series 550. Washington. Sf. 14-30.
- Nordstrom, D. K.** (1982). The Effect of Sulfate on Aluminum Concentrations in Natural Water. *Geochimica et Cosmochimica Sayı* 46, Sf. 681-692.
- Nordstrom, D. K., and Alpers, C. N.** (1999). Geochemistry of Acid Mine Waters, The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits. Society of Economic Geology. Sf. 133-160.
- Okereke, A. ve Stevens, Jr.** (1991). Kinetics of Iron Oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans*", Applied and Environmental Microbiology, Vol.57, No.4, Sf. 1052-1056.
- Özçelik, G.A.** (2007). Prediction Techniques of Acid Mine Drainage: A Case Study of a New polly- Metallic Mine Development in Erzincan-İlic, Turkey. PhD Dissertation. METU. Ankara. Turkey.
- Page, A. L., Mjller, R. H., and Keeney, D. R.** (1982). Methods of Soils Analysis: Part 2- Chemical and Microbiological Proporties. 2 nd Edition, American Society Agronomy Inc. Sf. 199-209.
- Paktunç, D.** (1998). Characterization of Mine Wastes for Prediction of Acid Mine Drainage. In Proceeding: Acid Mine Drainage Seminar/ Workshop, Conservation and Protection Environment, Ontario, Canada, Sf. 1-45.

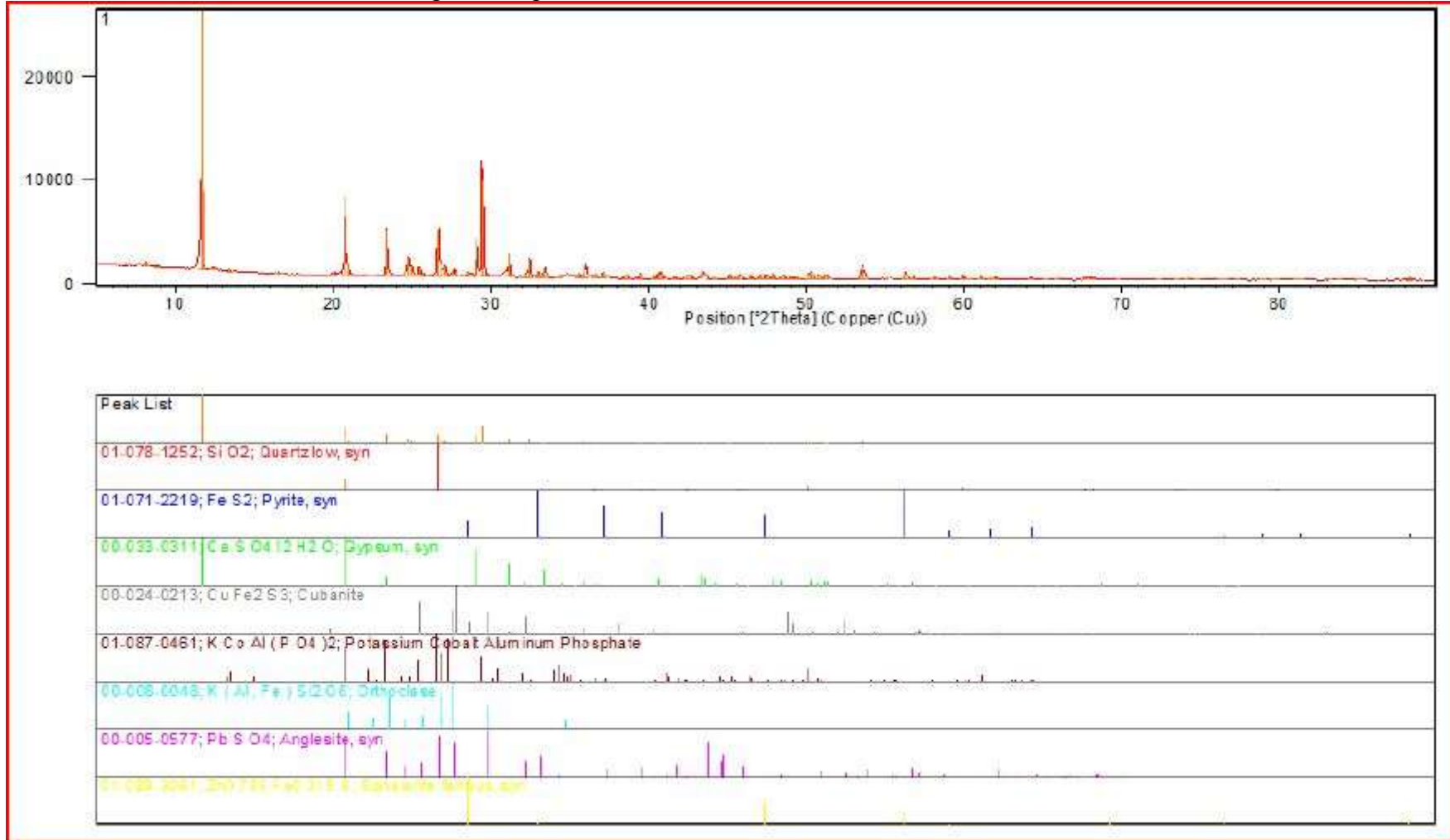
- Paktunç, A. D.** (1999). Minerological Constrains on the Determination of Neutralization Potential and Prediction of Acid Mine Drainage. *Environmental Geology*. Sayı: 38. Sf. 82-84.
- Paktunç, D.** (2001). Madencilik ve Çevre Etkileri. *Mavi Gezegen*. Sf. 64-67.
- Price, W. A.** (1997). Draft Guidelines and Recommended Methods for the Prediction of Metal Leaching and Acid Rock Drainage at Minesites in British Columbia. Ministry of Employment and Investment, Energy and Minerals Division. Sf. 141.
- Sasaki, M. S., Maria, J. B.** (1998). Aceta as a Carbon Source for Hydrogen Production by Photosyntetic Bacteria. *Journal of Biotechnology*. Volume. 85. Sf. 25-33.
- Schippers, A., Jozsa, P. G., Sand, W.** (1996). Sulphur Chemistry in Bacterial Leaching of Pyrite. *Appl. Environ. Microbiol.* Sf. 3424-3431.
- Singer, P. C., and Stumm, W.** (1970). Acidic Mine Drainage: The reat determining step. *Science* 167, Sf. 1121-1123.
- Sobek, A. A., Schuller, W. A., Freeman, J. R., Smith, R. M.** (1978). Field and Laboratory Methods Applicable to Overburdens and Minesoils. US National Technical Information Service, Report.
- Sobek, A. A., Skousen, J. G., and Fisher, Jr. S. E.** (1996). Chemical and Physical Properties of Overburden and Minesoils. West Virgina University and the National Mine Land Reclamation Center. Sf: 21-46.
- Smith, R. M., Grube, W. E., Arkle, T. A., Sobek A. A.** (1974). Mine Spoil Potentials for Soil and Water Quality. Washington.
- Sorokin, Y. I.** (1972). The Bacterial Population and The Processes of Hydrogen Sulphide Oxidation in The Black Sea. *J. Cons. int. Explor. mer* 34, Sf. 423-454.
- Sweerts, J. R. A., Beer, D. D., Nielsen, L. P., Verdow, H., Heuvel, J. C. V. D., Cohen, Y., and Cappenberg, T. E.** (1990). Denitrification by Sulphur Oxidating *Beggiatoa spp.* Mats on Freshwater Sediments. *Nature* 344, Sf. 762-763.
- Şimşek, C., Gündüz, O., Elçi, A.** (2012). Terkedilmiş Balya (Balıkesir) Pb- Zn Maden Atıklarının Ağır Metal ve Doğal Radyoaktivite İçeriği ve Çevre Kalitesi Açısından Değerlendirilmesi. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*. Vol.2, No.1. Sf. 43-55.
- Tran, A. B., Miller, S., Williams, D. J., Fines, P., Wilson, G. W.** (2003). Geochemical and Minerological Characterization of Two Contrasting Waste Rock Dumps. *Proceeding of the 6th International Conferences on ARD*. Sf. 939-947.
- Wang, Y.** (1998). Evaluation of Np determination by Static Tests for ARD Prediciton. Yüksek Lisans Tezi. British Columbai Univeristy. Cevher Hazırlama Mühendisliği. Sf. 132.
- Weber, P. A., Hughesu, J. B., Conner, L. B., Lindsay, P., Smart, R. C.** (2006). Shortterm Acid Rock Drainage Characteristics determined by Paste pH and Kinetic NAG Testing: Cypress Prospect. New Zealand.

- White. W. W. III., Lapokko, K. A. Cox, R. L. (1999).** Static Test Methods Most Commonly Used to Predict Acid Mine Drainage: Practical Guidelines for Use and Interpretation. Sf. 325-338.
- Yörükoğlu, A., Karadeniz, M. (2003 a,b).** Asit Maden Drenajı Kestirim Yöntemlerinin Karşılaştırılması, Türkiye 18. Uluslararası Madencilik Kongresi ve Sergisi, Antalya. Sf. 125-131.
- Adams, D. J., Pennington, P., McLemore, V. T., Wilson, G. W., TachieMenson, S., and Gutierrez, L. A. F. (2003).** The role of Microorganisms in Acid Rock Drainage. Alındığı Tarih: 23.10.2013, Adres: http://geoinfo.nmt.edu/staff/mclemore/documenats/adms_sme.pdf
- Downing, B.W., Mills, C., (2000).** Natural Acid mine Drainage. Alındığı Tarih: 16.5.2013, Adres: <http://infomine.com/technology/environmine/home.htm>
- Downing, B. W. (2007).** ARD Sampling and Sample Preparation. Alındığı Tarih: 21.2.2013, <http://technology.infomine.com/environmine/ard/Sampling/intro.html>
- Mills, C. (2007).** “The Role of Microorganism in Acid Rock Drainage”. Alındığı tarih: 04.01.2014, adres: <http://technology.infomine.com/environmine/ard/Microorganism/roleof.htm>

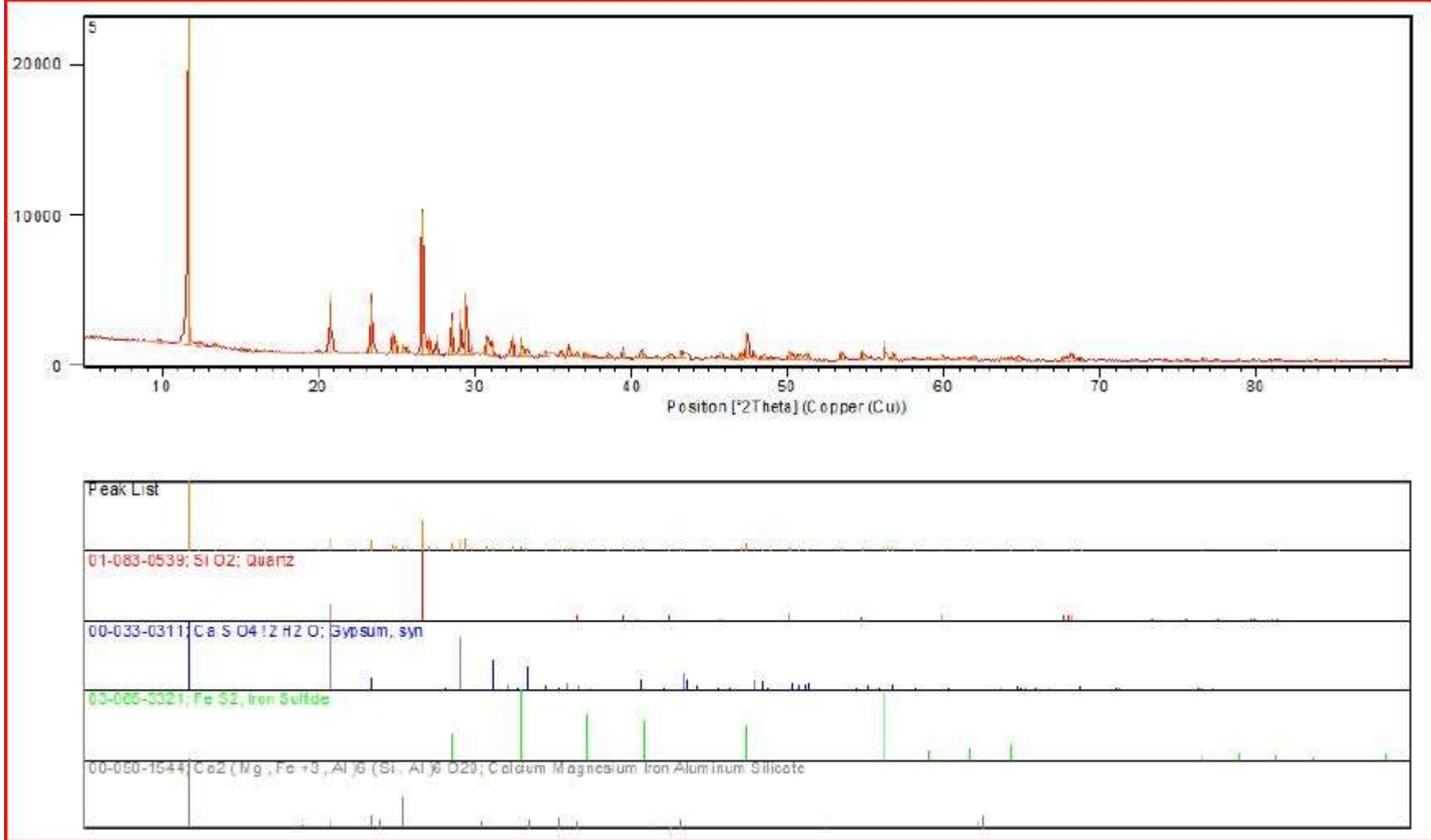
EKLER

- EK A :** Atık sahasından alınan A1-1 no'lu örneğin XRD paterni.
- EK B :** Atık sahasından alınan A1-5 no'lu örneğin XRD paterni.
- EK C :** Atık sahasından alınan A1-10 no'lu örneğin XRD paterni.
- EK D :** Atık sahasından alınan A2 no'lu örneğin XRD paterni.
- EK E :** Atık sahasından alınan A3 no'lu örneğin XRD paterni.
- EK F :** ASS1 asidik sedimanına ait XRD paterni
- EK G :** ASS3 no'lu asidik sedimanın XRD paterni.
- EK H :** ASS4 no'lu asidik sedimanın XRD paterni.

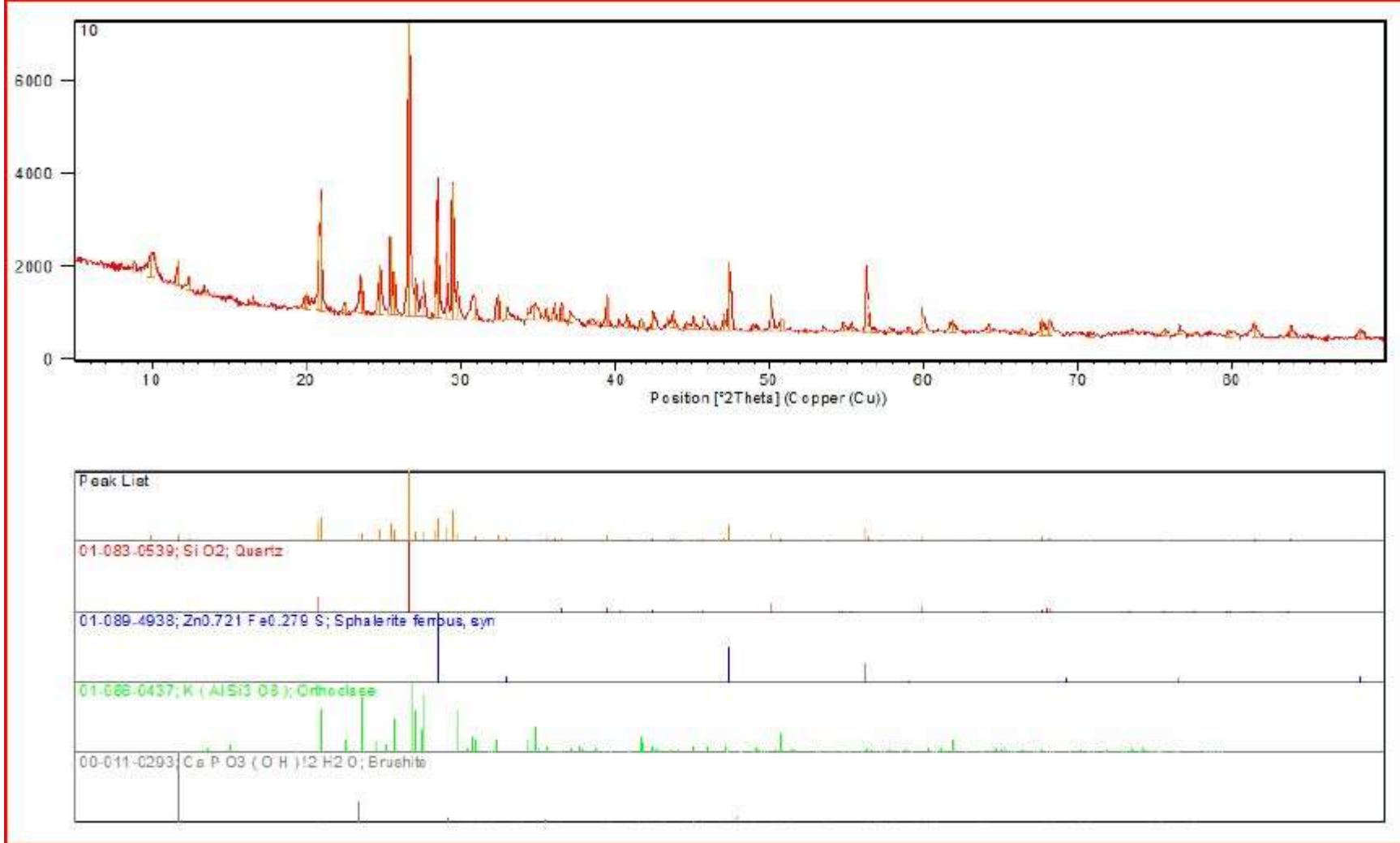
EK A : Atık sahasından alınan A1-1 no'lu örneğin XRD paterni.



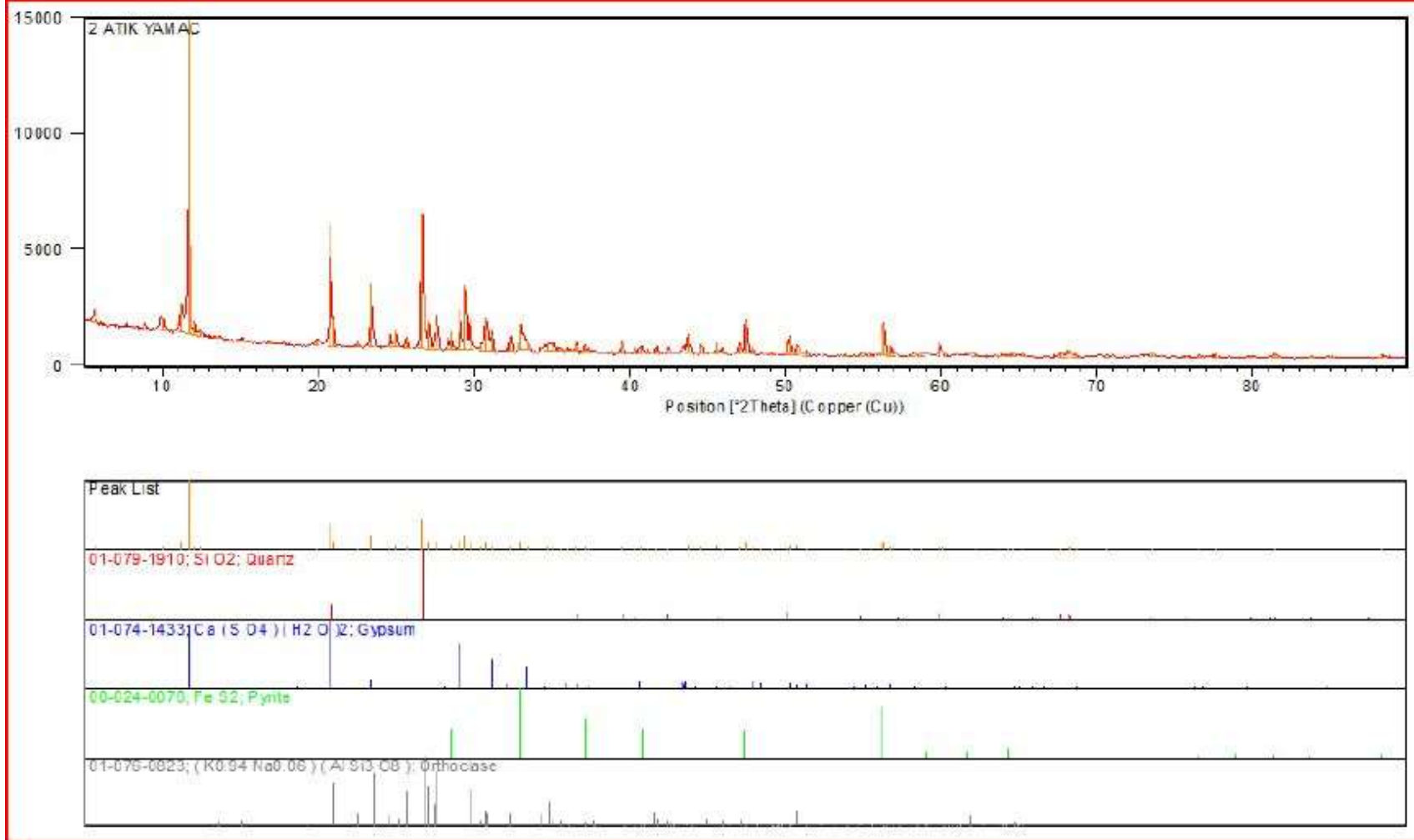
EK B : Atık sahasından alınan A1-5 no'lu örneğin XRD paterni



EK C : Atık sahasından alınan A1-10 no'lu örneğin XRD paterni.



EK D : Atık sahasından alınan A2 no'lu örneğin XRD paterni.

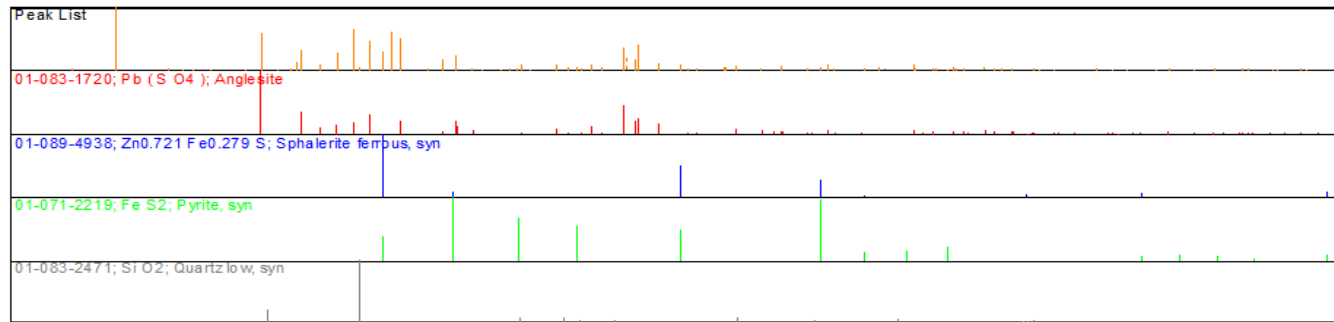
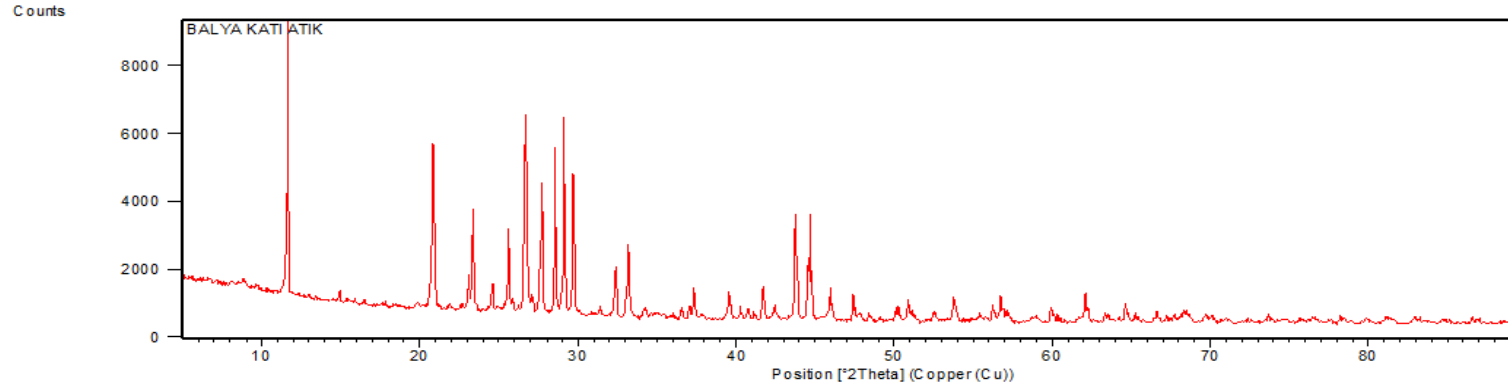


EK E: A2 no'lu atıklardan alınan örneğin XRD paterni

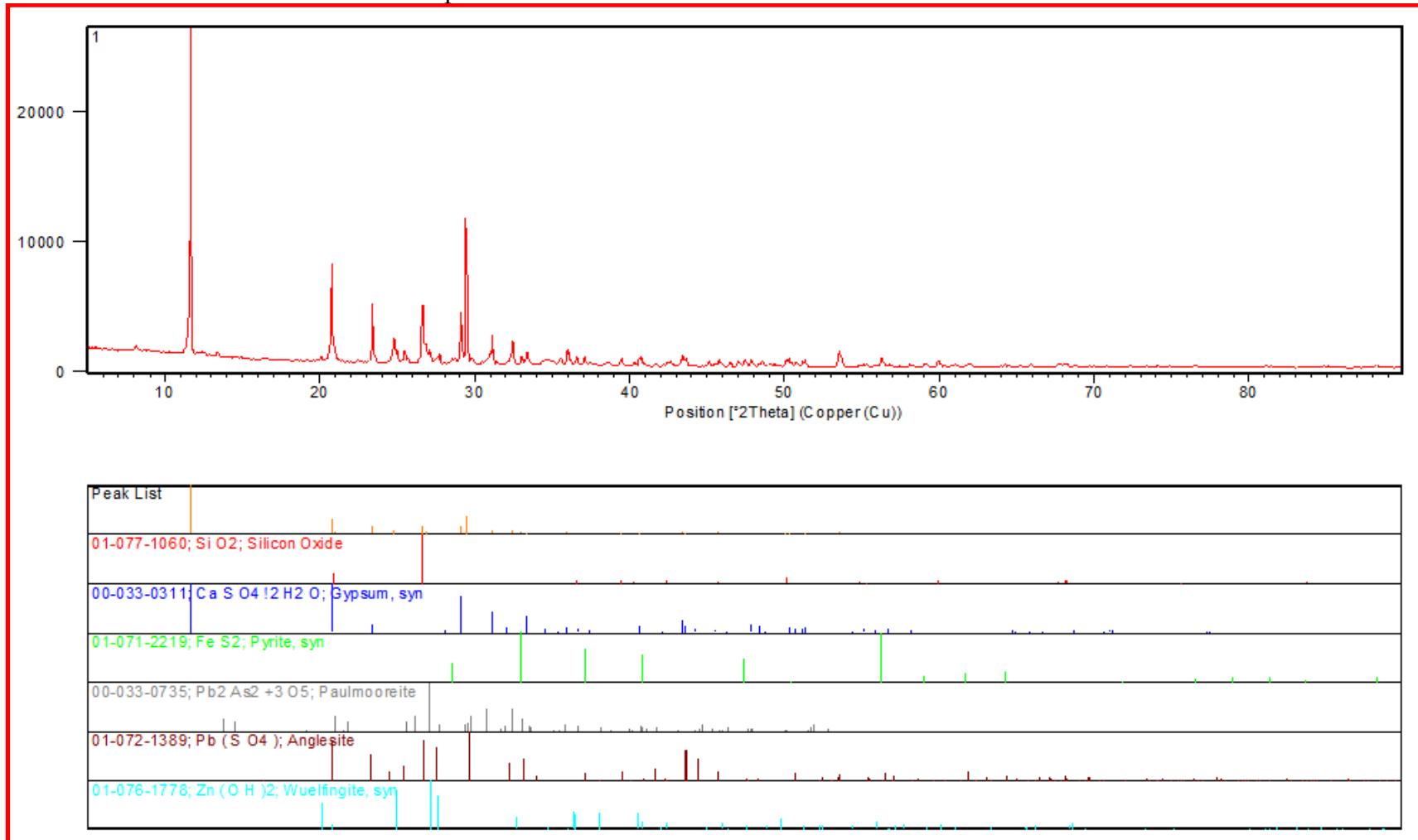
Date: 16/11/2012 Time: 12:18:02

File: BALYA KATI ATIK

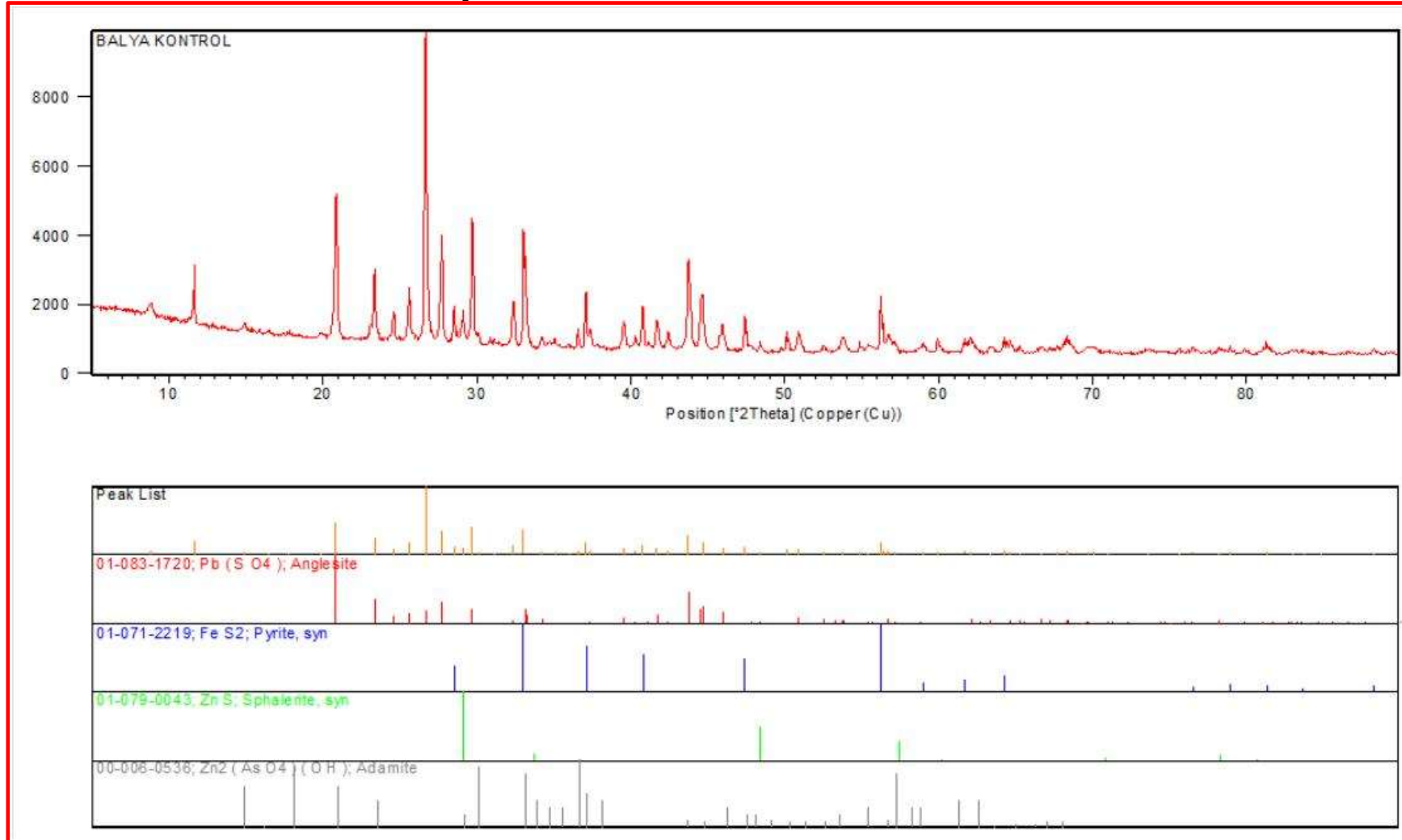
User: S.Sonmez



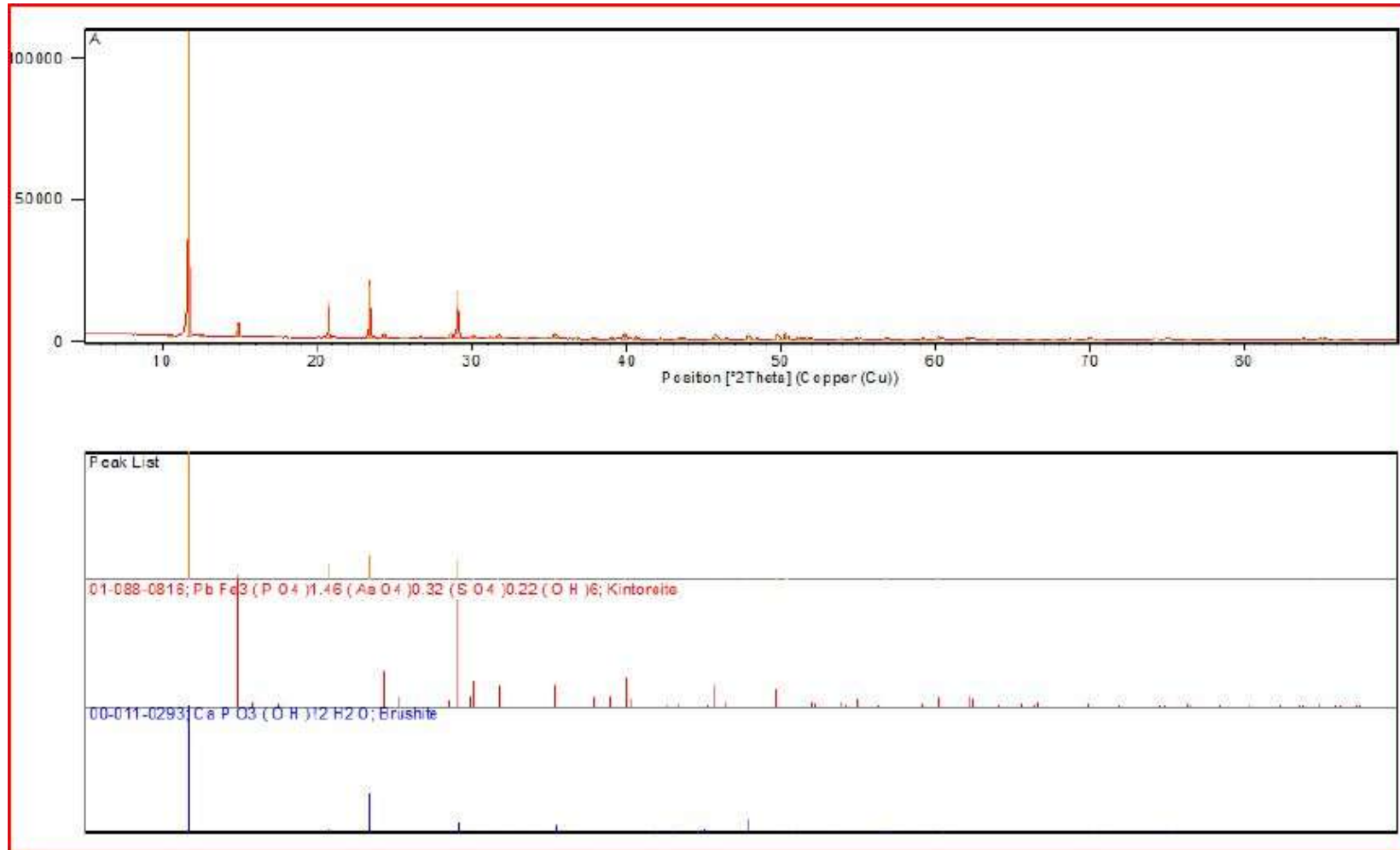
EK F: ASS1 asidik sedimanına ait XRD paterni



EK G : ASS3 no'lu asidik sedimanın XRD paterni.



EK H : ASS4 no'lu asidik sedimanın XRD paterni.



ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Serra Gül

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul/ 07.01.1989

Adres: Bahçelievler/İST

E-Posta: serra.gl89@gmail.com

Lisans: İstanbul Üniversitesi

Mesleki Deneyim : Proje Asistanı / TÜBİTAK-İTÜ (2012-2013)

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

Gül S., Menekşe M., Balcı N., 2013: 66. Türkiye Jeoloji Kurultayı - Arsenopiritin Oksitlenme Biyojeokimyası, 1-5 Nisan 2013 Ankara, Türkiye.

Balcı N., Gül S., Demirel C., Sarı E., Sönmez Ş., 2014: 67. Türkiye Jeoloji Kurultayı- Sülfatın O ile S İzotop Oranları ve AMD Tespitine Yönelik Kullanımı. Örnek Bir Çalışma: Balıkesir/ Balya Pb- Zn Maden Atık Sahası. 14-18 Nisan Ankara, Türkiye.

Demirel C., Balcı N., Gül S., Sönmez Ş., 2014: 67. Türkiye Jeoloji Kurultayı, Küre (Kastamonu) Masif Sülfid Yataklarının Çevre Jeokimyası Açısından Değerlendirilmesi.

