

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MADEN YATAKLARINDA BULUNAN
SÜLFÜRLÜ MİNERALLERİN ASİTLİ
MADEN DRENAJLARINA ETKİLERİNİN
ARAŞTIRILMASI

EMİN ENDER ÇELEBİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2013

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MADEN YATAKLARINDA BULUNAN
SÜLFÜRLÜ MİNERALLERİN ASİTLİ
MADEN DRENAJLARINA ETKİLERİNİN
ARAŞTIRILMASI

EMİN ENDER ÇELEBİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
DOÇ. DR. M. SALİM ÖNCEL

GEBZE
2013



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 04/01/2013 tarih ve 2013-01 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 23/01/2013 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Emin Ender Çelebi'nin tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç.Dr.Salim Öncel

ÜYE

: Prof.Dr.Güleda Engin

ÜYE

: Doç.Dr.Nihal Bektaş

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: Maden Yataklarında Bulunan Sülfürlü Minerallerin Asitli Maden Drenajlarına Etkilerinin Araştırılması

YAZAR ADI: Emin Ender ÇELEBİ

Maden yataklarında bulunan sülfürlü cevherlerin (pirit, galenit, sfalerit vb.) doğal ya da antropojenik etkenlerle oksidasyona uğramaları neticesinde asitli drenajlar oluşabilmektedir. Madencilik faaliyetlerinin yoğun olarak sürdürüldüğü bölgelerde ise bu oksidasyon süreci çok daha hızlı olmakta ve asit maden drenajları (AMD) oluşabilmektedir.

AMD, yüksek oranda sülfat, hidrojen ve metal iyonları barındıran, pH mertebesi 5,65 değerinden daha düşük (asidik) olan bir atık sudur. Gerekli önlemler ve arıtma teknikleri uygulanmadığı takdirde, alıcı ortam üzerinde geri dönülemez hasarlar meydana gelebilmektedir. Bu açıdan, yöredeki sülfürlü ve alkali karakterli minerallerin maksimum asit üretme ve tüketme kapasitelerinin, statik testler ile önceden belirlenmesi büyük önem arz etmektedir.

Bu çalışmada, Asit – Baz Hesaplama (ABH) ve Net Asit Üretimi (NAG) testleri uygulanarak, Balıkesir – Balya yöresinden sağlanan, pirit, galenit, sfalerit, kalkopirit, kuvars ve kalsit mineralleri ile beydellit kil mineralinin asit ve nötralizasyon kapasiteleri belirlenmiştir. En yüksek net asit üretme potansiyeline (NAPP) sahip mineral kalkopirit ($617,44 \text{ kg H}_2\text{SO}_4/\text{ton}$) olsada, en düşük NAG pH değeri beklendiği gibi pirit (1,91) mineraline aittir. En yüksek nötralizasyon kapasitesine sahip mineral ise açık ara kalsit minerali (NAG pH=11,66) olmuştur. Beydellit minerali de $-174,44 \text{ kg H}_2\text{SO}_4/\text{ton}$ gibi çok düşük NAPP ve yüksek NAG pH (7,32) değerleri ile AMD problemine çözüm olabilmektedir. Sfalerit cevheri için NAG pH değeri 6,73 çıkarken,

NAPP değerinden (329,94 kg H₂SO₄/ton) asit üretebilir sonucu çıkmakta ve belirsizlik durumu oluşmaktadır.

Atık barajlarında, kayaç ve atık yığınlarındaki meydana gelebilecek sıcaklık değişimleri, oksidasyon sürecinin başladığının habercisidir. Bu amaçla, pirit, galenit ve sfalerit minerallerinin %5, %10, % 20 ve %30'luk hidrojen peroksit çözeltileri ile ekzotermik reaksiyonları sonucu oluşan sıcaklık değişimleri saptanmıştır. Reaksiyonlar sonucu tüm mineraller için, sıcaklık değerleri 80⁰C'nin üzerine kadar çıkmıştır. Reaksiyonlar süresince sfalerit oksidasyonu, pirit ve galenite göre çok daha yavaş gerçekleşmiştir.

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS: Investigation of the Effects of Sulphide Minerals on Acid Mine Drainage in Mine Deposits

AUTHOR: Emin Ender ÇELEBİ

Acidic drainage may occur as a results weathering of the sulphide ores, (pyrite, galena, sphalerite etc.) situated in mine sites, by natural or anthropogenic factors. The oxidation process becomes much faster and acid mine drainage (AMD) occurs in the territories with intensive mining activities.

AMD is a wastewater that contains high sulfate, hydrogen and metal ions with low pH values under 5.65. Irreversible damages may occur on the receiving environment unless the necessary precautions and the treatment techniques are applied. Therefore, determination of the maximum acid production and consumption potentials of the sulphide and alkaline minerals in a mine site with static tests is of great importance.

In this study, acid and neutralizing capacities of pyrite, galena, sphalerite, chalcopryrite, quartz and calcit minerals, obtained from Balıkesir-Balya region, and the mineral of beidellite have been determined by applied Acid-Base Accounting (ABA) and Net Acid Generation (NAG) tests. Although the chalcopryrite has the most net acid production potential (NAPP) with 617.44 kg H_2SO_4 /tonne among all, pyrite had the lowest NAG pH value of 1.91 as expected. The mineral of calcit had the most neutralizing potential (NAG pH=11.66). The beidellite with the low NAPP of -174.44 kg H_2SO_4 /tonne and the high NAG pH value of 7.32 can be a solution for AMD problems. For the sphalerite ore, the NAG pH value was measured as 6.73 but the NAPP value of -329.94 kg H_2SO_4 /tonne showed that it had also acid potential and uncertain conditions emerged.

The temperature changes in tailings dams and rock piles that may occur is the indication of the oxidation processes. For this purpose, the temperature changes due to exothermic reactions of pyrite, galena and sphalerite ores with the hydrogen peroxide of 5, 10, 20 and 30 % solutions by volume have been determined. The temperature values reached over 80 °C degrees in all minerals. During the reactions, oxidation rate of the sphalerite was much slower than that of pyrite and galena weathering.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca bana maddi ve manevi olarak her türlü desteği sağlayan tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Mehmet Salim ÖNCEL ve tüm bölüm hocalarıma,

Çalışma süresince, bana akademik deneyimlerini aktaran ve her konuda yardımlarını esirgemeyen mesai arkadaşlarım Ar. Gör. Ercan GÜRBULAK, Ar. Gör. Mesut TEKBAŞ ve Ar. Gör. Murat EYVAZ'a,

Deneysel çalışmaların yürütülmesi için gerekli ekipmanların ve numunelerin temininde bana yardımcı olan Ar. Gör. Dr. Elif ŞENTÜRK, Ar. Gör. Dr. Mahir İNCE ve Esan Balya Pb-Zn Tesisi Müdürü Yüksek Maden Mühendisi Ali TÜRKİSTANLI'ya,

Araştırma konusu hakkında beraber tecrübe edindiğimiz Çevre Yüksek Mühendisi Nilüfer ÖMÜRLÜ'ye,

XRD Mineralojik analizlerin ölçümlerini gerçekleştiren, GYTE Malzeme Bilimi ve Müh. Bölümü çalışanlarına ve özellikle teknisyen Adem ŞEN'e,

Arkadaşlığını benden esirgemeyen ve elinden geldiğince bana her konuda destek olan çok değerli arkadaşım Yüksek Müh. Didem EKİNCİ'ye,

Bana akademik deneyimlerini aktaran ve beni cesaretlendiren saygıdeğer dedem Prof. Dr. Hayati ÇELEBİ'ye,

Hayatım boyunca yanımda olan, bugünlere gelmemde en büyük pay sahibi olan annem Serap ÇELEBİ, babam Ahmet Şevki ÇELEBİ ve biricik kardeşim'e,

Sonsuz saygı ve sevgimle teşekkürlerimi sunarım.

Emin Ender ÇELEBİ

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi	2
1.2. Önceki Çalışmalar	4
2. MADENCİLİK FAALİYETLERİ VE ÇEVRESEL ETKİLERİ	7
2.1. Asitlik Derecesinde Artış	10
2.2. Ferrik (Fe^{3+}) Çökeleği Oluşumu	11
2.3. Metal Kontaminasyonu ve Taşınımı	11
2.4. Bulanıklık Sorunu	13
2.5. Diğer Etkiler	13
2.6. Asit Maden Drenajı Kaynakları ve Oluşum Mekanizmaları	14
2.6.1. Asit Maden Drenajı Kaynakları	14
2.6.2. Oluşum Mekanizması	16
2.6.3. Asit Üretebilen Mineraller	20
2.6.3.1. Pirit ve Markazit	21
2.6.3.2. Galenit	23
2.6.3.3. Sfalerit	25
2.6.3.4. Kalkopirit	26
2.6.4. Asit Tüketebilen Mineral Grupları	28
2.6.4.1. Karbonatlar	30
2.6.4.2. Silikatlar	32
2.6.4.3. Kil Mineralleri - Beydellit	35
3. ASİT MADEN DRENAJİ TAHMİN YÖNTEMLERİ	37
3.1. Statik Testler	37
3.1.1. Klasik Sobek Testi (Asit Baz Hesaplama) Prosedürü	37
3.1.2. Modifiyeli Sobek Testi 1 Prosedürü	40

3.1.3. Modifiyeli Sobek Testi 2 Prosedürü	40
3.1.4. British Columbia (BC) Başlangıç Testi	40
3.1.5. Lapakko Nötralizasyon Potansiyeli Testi	41
3.1.6. Statik Net Asit Üretimi (NAG) Metodu	42
3.1.7. Doygun Eluat pH ve İletkenlik Analizi	43
3.2. Asit Üretme ve Tüketme Kapasitesi Belirleme Kriterleri	43
3.3. Kinetik Testler	46
3.3.1. Nem Hücresi Testi	47
3.3.2. Soklet Ekstraksiyon Yöntemi	47
3.3.3. Kolon Testi	48
4. MATERYAL ve METOT	49
4.1. Mineralojik ve Kimyasal Analizler	49
4.1.1. Minerallerin X Işını Floresan (XRF) Kimyasal Analizleri	50
4.1.2. Minerallerin X Işını Difraksiyon (XRD) Analizleri	51
4.2. Deneysel Çalışmalar	57
4.2.1. Net Asit Üretme Potansiyeli (NAPP)'nin Belirlenmesi	57
4.2.2. Net Asit Üretimi (NAG)'nin Belirlenmesi	62
4.2.3. Net Asit Üretme Potansiyeli ve Net Asit Üretimi Testleri Sonuçlarının Karşılaştırılması	67
4.3. Pirit, Galenit ve Sfalerit Minerallerinin Hidrojen Peroksit ile Gerçekleştirdiği Ekzotermik Reaksiyonlar	69
4.3.1. Pirit Mineralinin Hidrojen Peroksit ile Reaksiyonu	70
4.3.2. Galenit Cevherinin Hidrojen Peroksit ile Tepkimesi	75
4.3.3. Sfalerit Mineralinin Hidrojen Peroksit ile Tepkimesi	80
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	87
KAYNAKLAR	89
ÖZGEÇMİŞ	94

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ABD	:	Amerika Birleşik Devletleri
ABH	:	Asit baz hesaplama
AKD	:	Asit kaya drenajı
AMD	:	Asit maden drenajı
ANC	:	Acid Neutralizing Capacity (Asit nötralizasyon kapasitesi)
BC	:	British Columbia
BOİ	:	Biyolojik oksijen ihtiyacı
ÇED	:	Çevre Etki Değerlendirme
EPA	:	Environmental Protection Agency (Çevre Koruma Ajansı)
KOİ	:	Kimyasal oksijen ihtiyacı
M	:	Molarite
MPA	:	Maximum potential acidity (Maksimum asit potansiyeli)
N	:	Normalite
NAF	:	Non-acid forming (Asit üretmez)
NAG	:	Net acid generation (Net asit üretimi)
NAPP	:	Net acid production potential (Net asit üretme potansiyeli)
NNP	:	Net neutralizing potential (Net nötralizasyon potansiyeli)
NPR	:	Neutralizing potential rate (Nötralizasyon potansiyeli oranı)
PAF	:	Potentially acid forming (Asit üretebilir)
UC	:	Uncertain (Kesin değil)
XRD	:	X Işını Difraksiyon
XRF	:	X Ray Floresan
mS	:	Milisiemens
μS	:	Mikrosiemens

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Balıkesir, Balya Pb-Zn Yatakları ve Civarındaki Eski Maden Atıklarının Uydu Görüntüsü	3
2.1. Metal Madeni Açık İşletme Yatay Kesiti	7
2.2. Basit Bir Cevher Ayırma İşleminin Şematik Gösterimi	8
2.3. AMD Oluşumunun pH Aralığı	9
2.4. Bir Metal Madeninde AMD Kaynakları	15
2.5. Sarımsı Yeşil Renkli, İri Kübik Kristalli Pirit Mineralinin Görünümü	22
2.6. Metalik Gri Renkli Galenit Mineralinin Görünümü	24
2.7. Çalışmada Kullanılan Sfalerit Örneğinin (koyukahve renkli kesim), İkincil Kalsit Damarları (beyaz renkli) ve Gri Renkli Galenitli Kısımların Görüntüsü	25
2.8. İncelenen Kalkopirit Mineralinin Tipik Yeşilimsi Rengi	27
2.9. Tez Çalışmasında İncelenen Kalsit Minerali Olarak Kullanılan Kireçtaşı Örneği	31
2.10. Araştırma Kapsamında Kuvars Minerali için Kullanılan Kuvarsit Kayacı	33
2.11. İncelenen Beydellit Mineraline Ait El Örneği	36
4.1. Sfalerit Mineralinin X Ray Deseni	52
4.2. Galenit Cevherine Ait X Ray Difraktomu	53
4.3. Pirit Minerali X Işını Difraksiyonu	53
4.4. Kalkopirit Cevherinin XRD Analizi	54
4.5. Kuvars Mineralinin X Işını Deseni	55
4.6. Kalsit Mineraline Ait X Ray Difraktomu.	56
4.7. İncelenen Beydellit Minerali Örneğinin X Işını Difraktomu	56
4.8. ABH Testi Numunelerinin Hazırlanması	57
4.9. NAG testi Numunelerinin 24 saat Bekleme Süresi Sonrası Durumu	62
4.10. Sfalerit Mineralinin NAG Testi Sürecinde Kaynatılması	62
4.11. Araştırılan Minerallerin AKD Sınıflaması	68
4.12. Sülfürlü Mineraller ile H ₂ O ₂ Tepkimeleri Deney Düzenegi	69
4.13. %5 H ₂ O ₂ ile Pirit Mineralinin Ekzotermik Reaksiyonu Sonucu Oluşan SıcaklıkSalınımı	73

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.14. %10 H ₂ O ₂ ile Pirit Mineralinin Ekzotermik Reaksiyonu Sonucu Meydana Gelen Sıcaklık Değişimi	73
4.15. %20 H ₂ O ₂ ile Pirit Mineralinin Ekzotermik Reaksiyonu Sonucu Oluşan Sıcaklık Değişimi	74
4.16. %30 H ₂ O ₂ ile Pirit Cevherinin Ekzotermik Reaksiyonu Sonucu Meydana Gelen Sıcaklık Salınımı	74
4.17. Farklı Konsantrasyonlardaki H ₂ O ₂ ile Pirit Ekzotermik Reaksiyonu Sonucu Oluşan Sıcaklık Salınımları	75
4.18. %5 H ₂ O ₂ ile Galenit Mineralinin Ekzotermik Reaksiyonu Sonucu Oluşan Sıcaklık Salınımı	78
4.19. %10 H ₂ O ₂ ile Galenit Mineralinin Ekzotermik Reaksiyonu Sonucu Oluşan Sıcaklık Salınımı.	78
4.20. %20 H ₂ O ₂ ile Galenit Mineralinin Ekzotermik Reaksiyonu Sonucu Oluşan Sıcaklık Salınımı	79
4.21. %30 H ₂ O ₂ ile Galenit Mineralinin Ekzotermik Reaksiyonu Sonucu Oluşan Sıcaklık Salınımı	79
4.22. Farklı Konsantrasyonlardaki H ₂ O ₂ ile Galenit Ekzotermik Reaksiyonu Sonucu Oluşan Sıcaklık Salınımları	80
4.23. %5 H ₂ O ₂ ile Sfalerit Mineralinin Ekzotermik Reaksiyonu Sonucu Oluşan Sıcaklık Salınımı	83
4.24. %10 H ₂ O ₂ ile Sfalerit Cevherinin Ekzotermik Reaksiyonu Sonucu Oluşan Sıcaklık Değişimleri	83
4.25. %20 H ₂ O ₂ ile Sfalerit Mineralinin Ekzotermik Reaksiyonu Neticesinde Meydana Gelen Sıcaklık Salınımı	84
4.26. %30 H ₂ O ₂ ile Sfalerit Mineralinin Ekzotermik Reaksiyonu Sonucu Oluşan Sıcaklık Salınımı	84
4.27. Farklı Konsantrasyonlardaki H ₂ O ₂ ile Sfalerit Ekzotermik Reaksiyonu Sonucu Oluşan Sıcaklık Salınımları	85

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Madencilik Aktiviteleri ve Atık Türleri	15
2.2. Atık Kayaç Yığınları ve Atık Barajı İçerisinde Asit Kaya Drenajını Etkileyen Faktörlerin Karşılaştırılması	18
2.3. Sülfürlü Cevher Bakterileri ve Çoğalma Koşulları	19
2.4. Atıklar İçerisindeki Bazı Sülfür Cevherlerinin Oksidasyona Karşı Dayanıklılıkları	21
2.5. Bazı Minerallerin Maksimum Nötralizasyon Potansiyelleri	28
2.6. Farklı Mineral Gruplarının pH 5 Mertebesinde Aktiviteleri	29
3.1. Fısırdama Sesi Şiddetine Göre Belirlenen HCl Asit Hacmi ve Normalitesi	38
4.1. Araştırılan Minerallerin XRF ile Belirlenen Kükürt (S) Oranları	50
4.2. XRF Analizi Yapılan Minerallerin Kükürt Haricindeki Parametreler Bazında Yüzdeleri	51
4.3. Minerallerin ABH Testi Sonuçları	60
4.4. ABH testi Sonunda Çözeltiye Geçen Metal, Yarı Metal ve Ametal Konsantrasyonları (mg/L)	61
4.5. Net Asit Üretimi Testi Sonuçları	63
4.6. NAG Testi Sonunda Çözeltiye Geçen Metal, Yarı Metal ve Ametal Konsantrasyonları (mg/L)	65
4.7. Sülfürlü Minerallerin AKD Sınıflandırması	67
4.8. Alkali Mineraller ve Kuvars Mineralinin AKD Sınıflandırması	67
4.9. Pirit Mineralinin Farklı Konsantrasyonlardaki H ₂ O ₂ ile Reaksiyonu Sonucu Ulaşılan En Yüksek Sıcaklık Değerleri ve Zamanları	71
4.10. Farklı Konsantrasyonlarda H ₂ O ₂ ile Pirit Mineralinin Reaksiyonları Sonucunda Çözeltiye Geçen Metal, Yarı Metal ve Ametal Konsantrasyonları (mg/L)	72
4.11. Galenit Mineraline Eklenen Farklı Konsantrasyonlardaki H ₂ O ₂ Hacimleri	76

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.12. Galenit Mineralinin Farklı Konsantrasyonlardaki H_2O_2 ile Reaksiyonu Sonucu Ulaşılan En Yüksek Sıcaklık Değerleri ve Zamanları	76
4.13. Farklı Konsantrasyonlardaki H_2O_2 ile Galenit Mineralinin Reaksiyonları Sonucunda Çözeltiye Geçen Metal, Yarı Metal ve Ametal Konsantrasyonları (mg/L)	77
4.14. Sfalerit Mineraline Eklenen Farklı Konsantrasyonlardaki H_2O_2 Hacimleri	81
4.15. Sfalerit Mineralinin Farklı Konsantrasyonlardaki H_2O_2 ile Reaksiyonu Sonucu Ulaşılan En Yüksek Sıcaklık Değerleri ve Zamanları	81
4.16. Farklı Konsantrasyonlarda H_2O_2 ile Sfalerit Mineralinin Reaksiyonları Sonucunda Çözeltiye Geçen Metal, Yarı Metal ve Ametal Konsantrasyonları (mg/l)	82

1. GİRİŞ

Dünya'da ve özellikle Afrika kıtasında aktif veya terkedilmiş madencilik faaliyetleri sonucunda, yaygın olarak rastlanılan problem olan AMD, günümüzde yeraltı ve yüzeysel suların, toprağın hatta havanın kalitesini bir hayli düşürebilmektedir.

Magmatik kayalarda, kontakt metamorfik yataklarda, hidrotermal damarlarda bol miktarda bulunan pirit (FeS_2), galenit (PbS), kalkopirit (CuFeS_2), sfalerit (ZnS) ve pirotin (FeS) gibi sülfürlü cevherlerin doğal yollarla oksidasyona uğrayarak bozunmaları (weathering) sonucu Asit Kaya Drenajı (AKD) adı verilen problem ortaya çıkabilmektedir [Anthony et al., 2003]. AMD sorunu ise bu sülfürlü cevherlerin bol miktarda bulunduğu maden yataklarında, antropojenik etkenlerle meydana gelebilmektedir. AKD'a göre AMD daha hızlı oluşmakta ve çevresel açıdan daha fazla tehdit unsuru olmaktadır.

AMD oluşumunda, pirit mineralinin rolü çok önemli ve büyüktür. Bunun sebebi, pirit cevherinin doğada bol miktarda bulunması, içerdiği kükürt oranının yüksek oluşu ve çok gezgin bir mineral olmasıdır. Sfalerit, galenit, kalkopirit ve pirotin gibi diğer sülfürlü cevherler de, yöresel değişiklik göstermekle birlikte AKD ve AMD üretebilmektedirler. Eğer yörede sülfürlü cevherlerin yanında kalsit (CaCO_3), dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), kuvars (SiO_2) ve feldispatlar ($\text{K}_2\text{-Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$) gibi nötralizasyon kapasitesi bulunabilen mineraller baskın olarak bulunuyorsa, o yörede AMD oluşma olasılığı düşük seviyelerdedir.

Ekonomik değeri bulunan elementler (Cu, Fe, As, Ni, Zn, Pb) genellikle pirit ile birlikte bulunmaktadır ve bu elementlere ulaşmak için yapılan her işlemde, pirit yükseltgenmekte ve zincirleme reaksiyonlar ile asidik sular meydana getirebilmektedir. Bu durum da pH seviyesini düşürebilmekte ve ortamda halihazırda bulunan toksik nitelikteki ağır ve yarı

metalleri çözebilmektedir. Çözünen toksik nitelikteki metaller ise yeraltı ve yüzeysel sulara taşınabilmekte, flora ve fauna üzerinde uzun yıllar olumsuz etki yaratabilmektedir.

Araştırma çerçevesinde, Balya madencilik sahasında bulunan sfalerit, galenit, pirit ve kalkopirit sülfürlü cevherlerinin asit maden drenajı üretme potansiyelleri ile alkali karakterli mineraller olan kalsit, kuvars ve bazik karakterli bir kil minerali olan beydellit minerallerinin, AMD probleminin çözümü çerçevesinde nötralizasyon potansiyelleri, statik testler ile incelenecektir. Ayrıca, farklı konsantrasyonlarda bulunan hidrojen peroksit (H_2O_2) çözeltileri ile pirit, galenit ve sfalerit minerallerinin reaksiyonları sonucu meydana gelen sıcaklık salınımları araştırılacaktır.

1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

AMD problemi terk edilmiş maden yataklarında ve aktif madencilik yapılan alanlarda görülebilmektedir. AMD problemi, değerli minerallerin çıkarılmaya başlandığı 15.yy'dan itibaren saptanmış olup sorunun oluşumu yöresel olarak değişiklik göstermiştir. Çünkü her yörenin keline özgü mineral çeşitliliği bulunduğundan, bazı yörelerde AMD hiç bir şekilde oluşmayabilmektedir.

AMD oluştuğu andan itibaren yıllarca hüküm sürebilmekte dolayısıyla flora ve fauna üzerinde derin ve geri dönülemez hasarlar bırakabilmektedir. Dolayısıyla AMD problemini daha oluşmadan çözebilmek gerekmektedir. Bunun için ise işletme kurulmadan önce, ön fizibilite çalışmalarının iyi yapılması, daha da açılacak olursa çevresel etkilerinin (ÇED raporu) çok iyi belirlenmesi gerekmektedir.

Asit üretebilen mineraller olarak adlandırabileceğimiz pirit, sfalerit, galenit, pirotin ve kalkopirit gibi sülfürlü cevherler AMD oluşumuna katkı verebilmektedirler. Bu tür cevherler o yöredeki maden yatağında, eğer asit tüketen mineraller olarak adlandırabileceğimiz kalsit, kuvars ve feldispatlara

nazaran daha dominant olarak bulunuyorsa, AMD oluşumu daha kolay ve hızlı bir şekilde gerçekleşebilmektedir.

Bu çalışmada pirit ve kalsit referans mineraller olarak yer almaktadır. Çünkü pirit mineralinin asit üretme potansiyeli, bol miktarda bulunmasından ve gezgin bir mineral olmasından ötürü oldukça yüksektir. Tam aksine kalsit minerali ise yerkabuğunda aynı şekilde bol miktarda bulunması ve karbonat (CO_3^{2-}) içermesi sebebiyle yüksek nötralizasyon potansiyeli olan alkali bir mineraldir.

$\text{K-Na}_{0.7}\text{Al}_4(\text{Si}_{7.3}\text{Al}_{0.7})\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [Kloprogge et al., 1990] formüllü beydellit kil mineralinin nötralizasyon mekanizmasında kullanılabileceğinin araştırılmasına ise, bu mineralin bünyesinde OH^- (hidroksil) iyonu barındırması cesaret vermiştir.

Bu araştırma kapsamında, Balıkesir İli Balya İlçesinde bulunan, kurşun ve çinko hammaddesi elde edilen bölgede bir takım incelemelerde bulunulmuştur. Cevherleşme bölgesinde fransızların 1892–1940 yılları arasında işletmiş olduğu terkedilmiş bir madencilik sahası ve güncel olarak madencilik faaliyetlerinin yürütüldüğü bir alan bulunmaktadır (şekil 1.1).



Şekil 1.1. Balıkesir, Balya Pb-Zn Yatakları ve Civarındaki Eski Maden Atıklarının Uydu Görüntüsü.

Bu alanlardan sağlanan sülfürlü cvherlerin, statik metotlar ile Asit Maden Drenajı oluşturma potansiyellerinin tahmin edilmesi, kalsit, kuvars ve beydellit minerallerinin nötrleştirme ajanı olarak kapasitelerinin belirlenmesi amaçlanmaktadır. Aynı zamanda sfalerit, galenit ve pirit minerallerinin hacmen %5, %10, %20 ve %30'luk hidrojen peroksit zltileri ile gerçekleştirilen ekzotermik reaksiyonları sonucu meydana gelen sıcaklık değişimlerinin belirlenmesi bir diğer hedef olmaktadır.

1.2. nceki alışmalar

Asitli maden drenajlarına ilk olarak bakır çağında, yaklaşık 5000 yıl önce, İspanya'nın Rio Tinto bölgesinde rastlandığı dşnlmektedir. Ancak M. 300'l yıllara kadar bu sorun tanımlanamamıştır.

Yunan filozof Theophrastus ilk olarak M. 325 yılında, pirit oksidasyonunun asit oluşumuna sebep olduğunu tanımlamıştır.

Agricola adındaki araştırmacı ise 16.yy'da, orta ağ içerisinde, madencilik ve metalürji sistematığı üzerine bir kitap yazmıştır. Agricola aynı zamanda 1556 yılında, orta Avrupa'da, madencilik aktivitelerinin çevresel etkilerini ilk olarak saptayabilmiştir. Cvherlerin yıkanması sonucu oluşan toksik nitelikteki suların flora ve fauna'yı etkilediği, Agricola tarafından savunulmuştur.

20.yy'da, Avustralya'da kalay ekstraksiyonu yapılan bir maden işletmesinden Nettle Creek kurumuş nehir yatağına, askıda sediman partikülleri ulaşmış ve alıcı ortam su kalitesinde düşüşler yaşanmıştır. Bu durum neticesinde, 1948 yılında, Avustralya Madencilik İyileştirme Komisyonu (The Mining Amendment Act) tarafından, madencilik aktivitelerine, tarihte ilk kez birtakım kısıtlamalar ve zorunluluklar getirilmiştir. Bu kapsamda, maden atık sularının çöktürme havuzlarında toplanması gerekliliği zorunlu kılınmıştır [Lottermoser, 2007].

1974 yılında, sülfürlü cevherlerin ya da atıkların asit üretme ve tüketme potansiyellerini belirleme yöntemleri, ilk kez Sobek ve arkadaşları tarafından literatürdeki yerini almıştır. Bu çalışma, atık veya minerallerin hidroklorik (HCl) asit ile bozundurulması ile nötralizasyon kapasitesilerinin bulunması esasına dayanmaktadır.

Finkelman ve Giffin adlarındaki araştırmacılar tarafından 1986 yılında yürütülen çalışmada ise, sülfürlü oluşumların net asit üretim kapasiteleri, hidrojen peroksit ajanı vasıtasıyla belirlenmek istenmiştir.

1989 yılında, o zamana kadar uygulanan AMD tahmin yöntemlerini karşılaştırmak ve labaratuvar ya da saha çalışmaları bazında en doğru yöntemi belirlemek amacıyla Lawrence ve arkadaşları tarafından bir takım çalışmalar yürütülmüştür.

Alpers ve arkadaşları tarafından 1994 yılında, sülfürlü cevherlerin veya atıkların yıkanması neticesinde oluşabilecek ikincil mineraller araştırılmıştır.

2000 yılında Jennings ve arkadaşları tarafından, sülfürlü cevherlerin hidrojen peroksit varlığında davranışları ve karakteristikleri belirlenmek istenmiştir.

Shu ve arkadaşları tarafından 2001 yılında, Sobek (1978) metodu içerisindeki fısırdama testinde yer alan HCl asit ajanı normalitesi ve hacmi için tek bir değer bulunmuş ve tüm numuneler için optimum olarak kullanılmıştır.

Chirita tarafından 2007 yılında yürütülen çalışmalar sonucu, pirit varlığında hidrojen peroksit çözeltisinin bozunma kinetikleri saptanmıştır.

Sahada yürütülen çalışmalar neticesinde, atıklardaki sülfürlü oluşumların oksidasyona karşı stabiliteleri ve derinliğe bağlı olarak ikincil

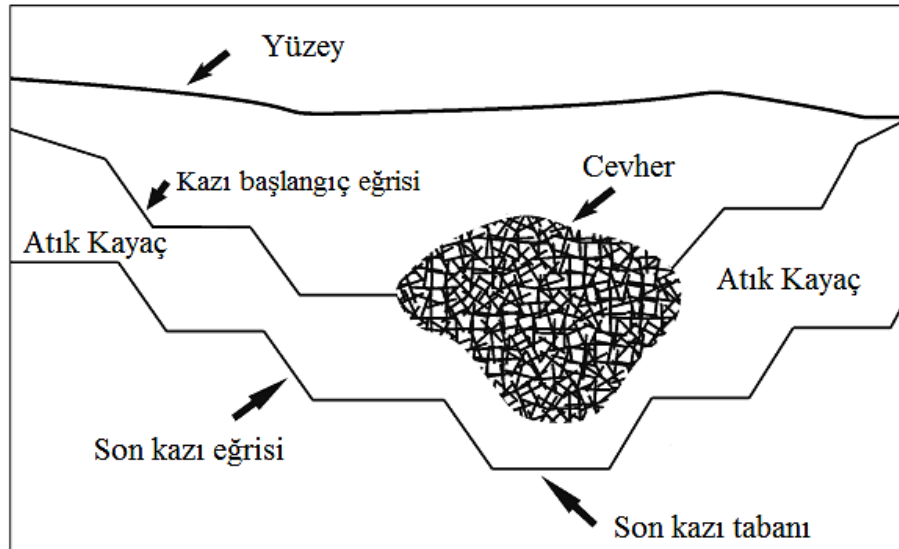
mineral oluşturma potansiyelleri, 2009 yılında Moncur ve arkadaşları tarafından belirlenmek istenmiştir.

2012 yılında Plante ve arkadaşları tarafından yürütölen çalışmalar sonucunda, kesin olarak asit potansiyelleri belirlenemeyen atıkların, farklı test metotları sonuçları ilişkilendirilerek karakteristikleri belirlenmek istenmiştir.

2. MADENCİLİK FAALİYETLERİ VE ÇEVRESEL ETKİLERİ

Madencilik faaliyetleri, günümüzde ve bu zamana kadar uygarlıkların gelişmesinde önemli rol oynamıştır. İlk insanlar, önce taş ve seramikten daha sonra da metallerden günlük eşyalarını ve silahlarını yapmışlardır [Hartman, 1992]. Günümüze kadar bu ihtiyaçlar devamlı olarak artmış ve endüstriyel boyutlara ulaşmıştır. Metal hammadelere ihtiyacın artması da çevresel problemleri beraberinde getirmiştir. Günümüzde AMD'nı bertaraf edebilmek için sadece ABD'de günlük 1 milyon doları aşkın maliyet oluşmaktadır [Chandra and Gerson, 2010].

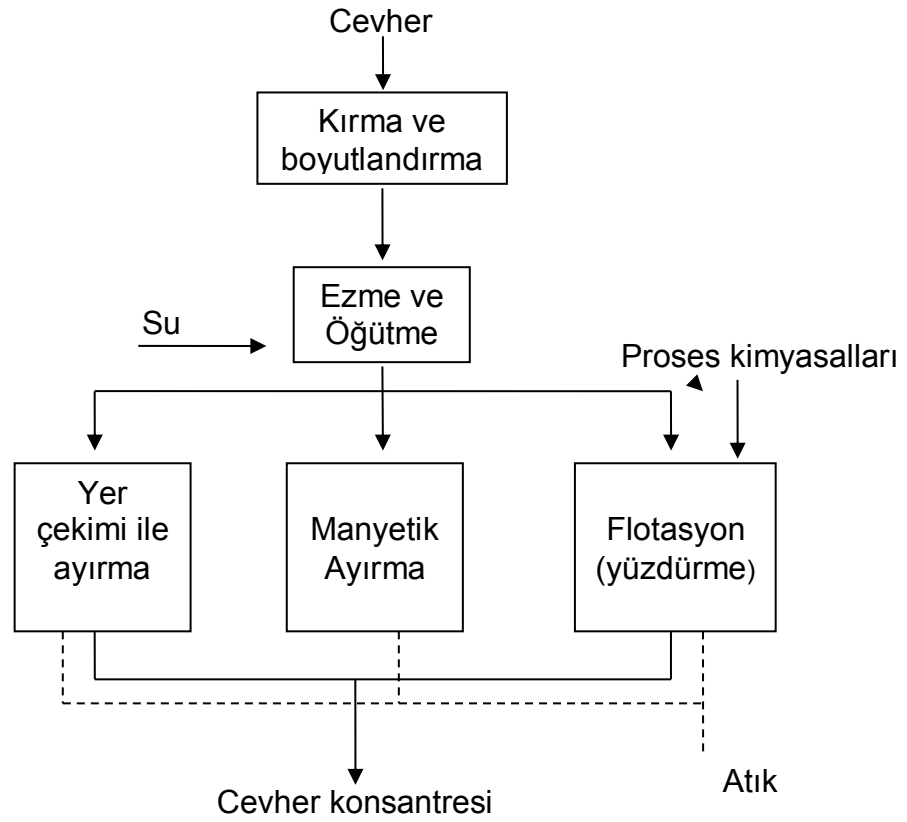
Madencilik faaliyet bölgelerinde, açık veya kapalı işletme türlerinde çalışmalar yürütülmektedir. Kapalı işletmeler, daha önce yeri belirlenen cevhere ulaşmak için açılan galerileri kapsamaktadır. Yüzeyde ufak bir kanal açıldıktan sonra, derinlere inilir ve inildikçe galeriler dallanıp budaklanmaktadır. Açık işletmeler ise Şekil 2.1.'de görüldüğü gibi cevhere direkt olarak yapılan açık kazı işlemlerini kapsamaktadır.



Şekil 2.1. Metal Madeni Açık İşletme Yatay Kesiti [Lottermoser, 2007].

Açık işletme sonucunda, atık kayaç olarak tanımlanan milyonlarca ton atıklar oluşmaktadır.

Madencilik sahasında, açık veya kapalı işletme sonucu çıkarılan cevherler ise önce kırma işlemine tabi tutulmakta, daha sonra minerallerin karakteristiklerine göre manyetik, yer çekimi ile ve elektrostatik ayırma ya da flotasyon işlemleri ile devam edilmektedir. Cevher kazanma prosesleri, şematik olarak Şekil 2.2. kapsamında gösterilmektedir.



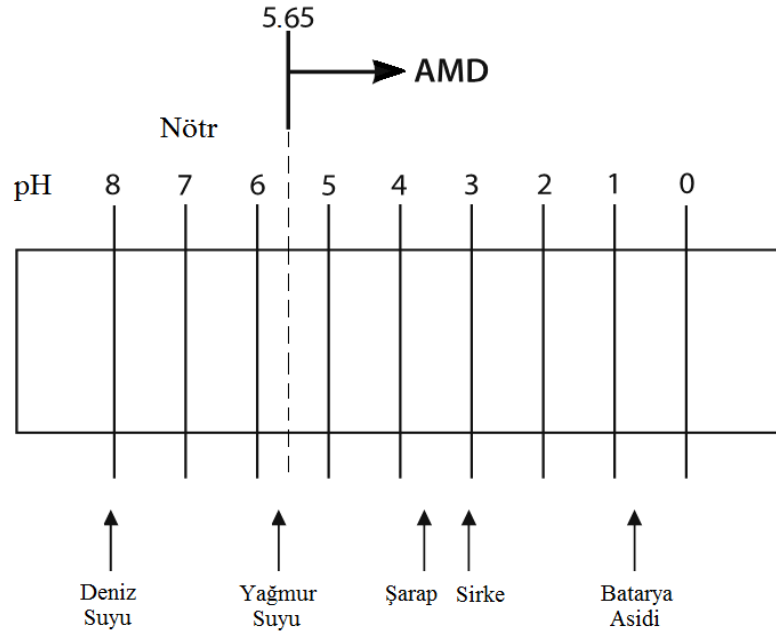
Şekil 2.2. Basit Bir Cevher Ayırma İşleminin Şematik Gösterimi [Lottermoser, 2007].

Ayrıca, altın, gümüş, nikel, uranyum, fosfat gibi metallerin kazanılmasında, metalurjik ekstraksiyon metotları da kullanılmaktadır [Lottermoser, 2007]. Bozundurma (leaching) işleminin yapıldığı bu yöntemlerde, CN^- (siyanür) gibi toksik nitelikteki ajanlar kullanılmaktadır. Tüm bu işlemler sonucunda tonlarca sülfürlü, siyanürlü, toksik nitelikteki ağır

ve yarı metal içerikli atıklar meydana gelmektedir. Bu atıklar da atık barajlarında toplanmaktadır.

Madencilik faaliyetleri sonrası oluşan, atık barajlarındaki pasa ve cevher zenginleştirme atıkları, nihai olarak bertaraf edilmediğinde ise çevre ve ekolojik dengeyi bozabilmektedir [Karapınar, 2011]. Bu atıklarda ve atık kayaç yığınlarında, suyun hareket etmesi ve sızması ile maden drenajları oluşmaktadır. Bu drenajların ise atıklar bünyesindeki kükürtlü içeriklerin, oksijen ve su ile teması sonucu, bakteriyel aktivite varlığında oksidasyona uğraması ile meydana gelmektedir. Asitlik derecesi yüksek, düşük pH değerine sahip, yoğun sülfat ve ağır metal konsantrasyonu içeren bu atık su, asit maden drenajı olarak tanımlanabilmektedir [Plante et al., 2012].

Şekil 2.3. üzerinden AMD, pH 5.65 seviyesinin altındaki asidik maden atık suları olarak da açıklanabilmektedir. Çünkü pH 5.65 seviyesi yağmur suyunun teorik pH mertebesidir ve doğa koşullarını yansıtmaktadır.



Şekil 2.3. AMD Oluşumunun pH Aralığı [Lottermoser, 2007].

pH 5.65 seviyelerinin altında, daha asidik karaktere sahip olan bir atık suyun metalleri çözme yeteneği arttığından, AMD suları, yüksek

konsantrasyonlarda metal iyonları içermektedirler. Bu durum da, toksisiteyi arttıracığından, alıcı ortam üzerinde uzun süre olumsuz etki bırakabilmektedir.

Ayrıca, terkedilmiş madencilik sahalarının da ele alınması gerekmektedir. Bu sahalar da doğa için önemli tehdit bölgeleridir. Çünkü, önceki dönemlerde işletilen madenlerin ürettikleri atıklar, günümüzde olduğu kadar düzenli depolanmamaktaydı ve alıcı ortama doğrudan karışmaktaydı. Bu duruma ek olarak, asit maden drenajı başladığı andan itibaren durdurulması çok güç bir sorun olduğundan, sülfürlü cevherlerin oksidasyonu devam ettiği sürece, bu sorun güncelliğini, terkedilmiş madencilik sahası dahi olsa koruyabilmektedir.

2.1. Asitlik Derecesinde Artış

Asitlik derecesindeki artış, flora ve fauna üzerinde yaşamı sonlandırıcı etki yaratmaktadır. AMD’nda organik asitlik düşük seviyelerdedir. Ancak, mineral ve proton asitliği derecesi son derece yüksektir. Dolayısıyla AMD, içme sularına karıştığı takdirde, bu sular kullanılamaz hale gelmekte ve metal kontaminasyonu görülmektedir.

AMD ayrıca, suların bikarbonat (HCO_3^-) tampon kapasitesini azaltmaktadır. Bikarbonat kaybının bir diğer faktörü de fotosentetik organizmalardır. Bu organizmalar, bikarbonat’ı inorganik C kaynağı olarak kullanmaktadırlar. Dolayısıyla, $\text{pH} < 4,2$ mertebelerinde bikarbonat bulunmayacağından, bu organizmalar yaşayamamaktadır [Brown et al., 2002].

Kontamine maden atık sularının metal içeriğini ve asitliğini etkileyen faktörler ise [Ritcey, 1989];

- Sülfürlü minerallerin tane boyu ve yüzey alanı,

- Depo alanlarının porozitesi ve geçirimsiliği,
- Gang minerallerinin karakteristiği,
- Sülfürlü cevherlerin karakteristiği,
- Asit tüketebilen minerallerin doğası,
- Mikroorganizma faaliyetlerinin etkilendiği çeşitli çevresel faktörlerdir.

2.2. Ferrik (Fe^{3+}) Çökeleği Oluşumu

AMD suları, bol miktarda Fe^{3+} ve Fe^{2+} içerdiğinden dolayı pH 2-6 aralığında $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çökeleği gözlenmektedir. Eğer $\text{pH} < 2$ ise $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çökeltisi tekrar hidrolize olarak iyonlarına ayrılmaktadır.

AMD sularında, sadece oksijen ve hava, oksidasyon ajanı değildir. Aynı zamanda ferrik (Fe^{3+}) iyonu da, oksijene ihtiyaç duymadan yükseltgenme olayında yer alabilir.

Ferrik çökeleği, aynı zamanda bentik organizmaları da yok etmektedir. Balıkların solungaçlarını tıkamakta ve suya ışık girişimini azaltarak fotosentetik organizmaların aktivitelerini düşürmektedir. Ayrıca As, Cu ve Zn elementleri ile çökme eğiliminde bulunabilmektedir. Dolayısıyla biyota üzerinde birtakım olumsuzluklar bırakabilmektedir [Brown et al., 2002].

2.3. Metal Kontaminasyonu ve Taşınımı

Metaller, element olarak parçalanamazlar. Dolayısıyla doğada kalıcı etkiler bırakmakta ve organizmaların bünyelerinde birikime sebep olmaktadır [Brown et al., 2002].

Çoğu maden atıkları, yüksek konsantrasyonlarda ağır metal ve yarı metal içermektedirler. Yoğunluğu 6 g.cm^{-3} değerinden büyük olan metaller, ağır metaller (Fe, Cu, Pb, Zn, Sn, Ni, Co, Mo, W, Hg, Cd vb.) olarak

adlandırılmaktadır. Yarı metaller (As, Sb, Bi, Se vb.) ise hem metal özellikleri taşırlar hem de metalik olmayan nitelikler barındırırlar. Dolayısıyla metaloid (yarı metal) ismini almışlardır [Lottermoser, 2007]. Ağır ve yarı metaller, madencilik faaliyetleri ile su ortamına (hidrosfere) girmekte ve rahatlıkla taşınabilmektedirler.

Metallerin sudaki çözünürlüğü, pH mertebesine, ligand konsantrasyonuna ve mineral içeriğin oksidasyon basamağına bağlıdır. Metaller, suda uzun süre çözünmez formda bulunabilmektedirler. Askıda kolloidler halinde ya da organik oluşumların içerisinde yer alabilirler. Bu yüzden metal çözünürlüğü ve taşınımı kompleks reaksiyonlar ile gerçekleşmektedir. Hidroliz'e uğramış veya çözünmüş kompleks oluşumlar, metallerin çökmesi (koagülasyon) ve adsorplanması sırasında metal çözünürlüğünü arttırarak, metallerin iyon formunda taşınmalarını sağlamaktadırlar [Bourg, 1995]. Çözünen metallerin serbest iyonları ise genellikle toksik nitelik taşımaktadırlar.

Yüksek konsantrasyonlardaki tüm metaller, organizma bünyesinde toksik etki yaratmaktadır. Ancak bazı elementlerin (Fe, Ca, Zn vb.) organizmalar tarafından mikronutrient olarak alınması gerekmektedir. Bu elementler, organizma yaşamını devam ettirici nitelikler içermektedirler [Brown et al., 2002].

Metaller, toksiklik derecesine göre 3'e ayrılmaktadırlar [Connell and Miller, 1984];

1. Oksijen arayan metal iyonları,
2. Azot ve Sülfür arayan metal iyonları,
3. Her ikisine de ihtiyaç duyan (O, N ve S) metal iyonları.

Azot ve Sülfür arayan metal iyonları en toksik olanlardır. Bunlar Cu^+ ve Pb^{4+} metal iyonlarıdır. Aynı zamanda kategori B metalleri olarak da adlandırılmaktadırlar [Brown et al., 2002]. Bu metal iyonları, proteinlerin ve

enzimlerin önemli fonksiyonel gruplarını bloke etmektedirler. Ayrıca biyomoleküllerin önemli metal iyonunu yerinden sökerler ve adaptasyonlarını değiştirirler [Ochiai, 1977].

Oksijen arayan metal iyonları ise daha az toksik etki yaratmaktadırlar [Brown et al., 2002]. Kategori A metalleri olarak da adlandırılan bu metaller Ca, Mg, K, Na gibi metallerdir [Bat, 2005].

Her ikisine de ihtiyaç duyan (O, N ve S) metal iyonları ise Cu^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , ve Zn^{2+} metalleridir [Brown et al., 2002]. Bu metal iyonları da biyomoleküllerin metal iyonlarını yerinden sökmektedirler [Ochiai, 1977].

2.4. Bulanıklık Sorunu

Madencilik aktiviteleri sonucu oluşan bulanıklık probleminin ana sebebi $\text{Fe}(\text{OH})_3$ floklarıdır. Bu yüzden ışık geçirgenliği azalmaktadır [Brown et al., 2002].

Bulanıklığın diğer sebepleri ise;

- Atık barajlarından yüzeysel akış,
- Kireç ile nötralize edilmiş atık suda oluşabilecek CaSO_4 (jips) flokları,
- Madencilik sahasında bulunan stabilize yollardan toz taşınımıdır.

2.5. Diğer Etkiler

Madencilik faaliyetleri sonucu ortaya çıkabilecek sorunlardan biri de oksijen ihtiyacının artışıdır. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), Fe^{2+} iyonunun varlığından dolayı artabilmektedir. Biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) ise çözünmez organik oluşumlar ile alıcı ortama taşınabilmektedir.

Estetik problemi ise madencilik faaliyetlerinin bir diğer olumsuz etkisidir. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ “yellow boy” diye adlandırılan çökelek, bu problemi yaratmaktadır [Brown et al., 2002]. Ayrıca atık barajlarının yıkılması en çok karşılaşılan problemlerin başında gelmektedir. Bunun sonucunda taşkınlar görülebilmekte ve kirleticilerin alıcı ortama taşınımı daha yüksek hızda ve konsantrasyonlarda gerçekleşebilmektedir.

2.6. Asit Maden Drenajı Kaynakları ve Oluşum Mekanizmaları

2.6.1. Asit Maden Drenajı Kaynakları

Bir yörede Asit Maden Drenajı'nın oluşabilmesi için, sülfürlü cevherlerin yüksek, alkali minerallerin ise düşük konsantrasyonlarda bulunmaları gerekmektedir. Sülfürlü minerallere ya da düzensiz yönetilen atıklara, yoğun olarak su ve hava teması ile oksidasyon başlamaktadır. Fe^{3+} ve bakteriyel faaliyet katkısı ile süreç daha da hızlanmaktadır [EPA, 1993].

Proses bazlı ve işletme bölümü olarak AMD kaynakları ise [Brown et al., 2002];

- Yeraltı kazı çalışmalarından (galerilerden) drenaj,
- Açık işletmelerden yüzeysel akış,
- Madencilik faaliyetleri sonucu açığa çıkan atık kayaçlar,
- Proses atıkları (gang mineralleri),
- Cevher stoklarından sızıntı,
- Yığın liçi operasyonları,

olarak belirtilebilmektedir.

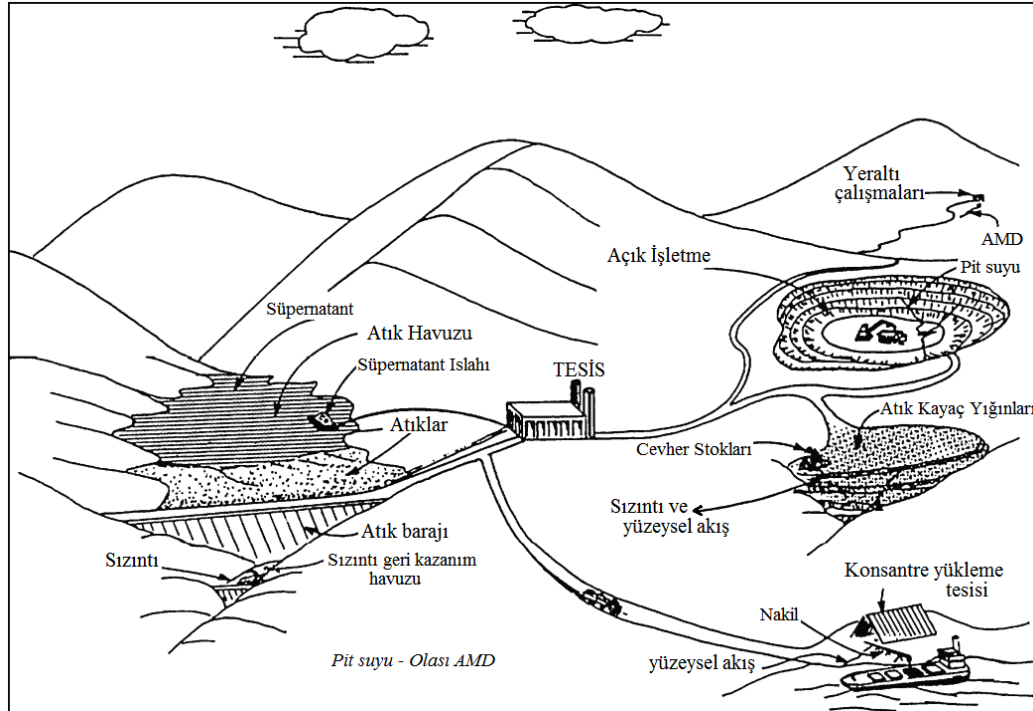
Bir madencilik işletmesinde, her bir prosesten atıklar meydana gelebilmektedir. Dolayısıyla madencilik sahasında, atıkların çeşitliliği

artmakta ve doğal olarak karakteristikleri de oldukça değişkenlik göstermektedir (Çizelge 2.1.).

Çizelge 2.1. Madencilik Aktiviteleri ve Atık Türleri [Lottermoser, 2007].

Atık üretme potansiyeline sahip işletme bölümleri	Maden atıkları
Açık ocak madenciliği, yeraltı madenciliği	Maden atıkları (örn; atık kayaçlar, dekapaj atıkları, madencilik atık suları, atmosferik emisyonlar)
Cevher işleme, kömür yıkama	İşleme atıkları (örn; proses atıkları, çamur, değirmen suyu, atmosferik emisyonlar)
Pirometalurji, Hidrometalurji, Elektrometalurji	Metalurjik atıklar (örn; cürufklar, ısıtma işlemi tabii tutulmuş cevherler, uçucu tozlar, küller, özütlenmiş cevherler, proses suyu, atmosferik emisyonlar)

Çizelge 2.1.'de madencilik işletme türü, cevher hazırlama ve işletme proseslerine göre çıkan atıklar belirtilmektedir. Şekil 2.4.'de ise bir metal madeninde yer alan bölümlerden meydana gelebilecek sorunlar gösterilmektedir.



Şekil 2.4. Bir Metal Madeninde AMD Kaynakları [Lottermoser, 2007].

Bir metal madeninde oluşabilecek AMD sorunu, Şekil 2.4.'de görüldüğü gibi, her bir işletme bölümünden kaynaklı olabilmektedir. Atık barajlarından ve atık kayaç yığınlarından sızıntı ve yüzeysel akış; aynı şekilde açık işletme sahasında, yer altı çalışmalarında ve cevher stoklarında biriken kontamine sular ve sızıntılar vasıtasıyla, düşük pH değerli atık su (AMD) yer altı ve yüzeysel sulara karışabilmektedir.

2.6.2. Oluşum Mekanizması

Asit üretiminin ana etmenleri, sülfürlü mineraller, su, oksijen, ferrik (Fe^{3+}) iyonu ve bakteriyel aktivitedir. Tüm bu faktörlerin reaksiyonlar zinciri ile (oksidasyon) devreye girmesi sonucu ısı enerjisi açığa çıkmaktadır [EPA, 1993].

Mineral türleri yoğunluğu ve dağılımı, bölge bölge değişim göstermektedir. Örneğin, sülfürlü cevherlerin çok yoğun olduğu bir alanda bir de yüzeysel izolasyon durumu söz konusu ise ekzotermik reaksiyonlar sonucu oluşan sıcaklık artışı da yüksek mertebelerde olabilmektedir [EPA, 1993]. Aynı zamanda bu durum, bakteri türlerinde değişkenlik yaratarak oksidasyon hızını etkileyebilmektedir. Bu çalışma çerçevesinde araştırılan, hidrojen peroksit çözeltisinin sülfürlü cevherler ile reaksiyonu sonucu oluşan sıcaklık salınımlarının, bu duruma katkı vermesini düşünmekteyiz.

Birtakım bölgesel faktörler de AMD'nı etkilemektedir. AMD, atıkların fiziksel karakteristiklerine, bu atıkların içerisinde ne kadar asit üreten ve tüketen atıklar bulunduğuna ve hidrolojik rejime bağlıdır. Bölgenin hidrolojik durumu, asit üretme potansiyelinin belirlenmesinde direkt etkilidir. Atık barajı ya da yığın cevherler, su tablası üzerinde ve geçirimli bir tabakada bulunuyorsa, yer altı sularına asitli drenajlar ulaşabilmektedir.

Atıkların fiziki yapısı, tane boyu, geçirimliliği ve fiziksel bozunma karakteristikleri de asit üretme potansiyeli açısından önemli olmaktadır [EPA, 1993]. Fiziksel bozunma çerçevesinde, yüzey alanı yani temas yüzeyi,

oksidasyon hızını direkt etkileyen faktörlerden biridir. Yüzey alanı da tane boyu ile tamamen alakalıdır. Çok kaba tanecikli (1-2 mm) (wentworth grain size chart) materyal, daha düşük yüzey alanına sahiptir, ancak daha fazla hava ve su derinlere penetre edebilmektedir. Daha fazla materyal böylelikle oksidasyona uğrayabilmekte ve daha fazla asit üretimi gerçekleşebilmektedir. Hava sirkülasyonu, kaba tanecikte, rüzgarla, barometrik basınçtaki değişimlerle ve ısı üretimi sonucu konvektif gaz akışı ile artabilmektedir. Tam aksine ince taneli materyal, hava ve su akışını sınırlamakta ancak tane boyu küçük mertebelerde olduğundan temas yüzeyi artmaktadır [EPA, 1993].

Çizelge 2.2.'de, AMD'na katkıda bulunan farklı oluşumlarda (yığınlar ve atıklar), çeşitli faktörlere bağlı gerçekleşen mekanizmalar belirtilmiştir.

Çizelge 2.2. Atık Kayaç Yığınları ve Atık Barajı İçerisinde Asit Kaya Drenajını Etkileyen Faktörlerin Karşılaştırılması [EPA, 1993].

Asit üretimini etkileyen faktörler	Kayaç Yığınları	Atık Barajı
	Lokasyona bağlı olarak Sülfür konsantrasyonu değişken.	Şartlar üniformdur.
Sülfür kaynağı	Yığınlarda kısa mesafelerde dahi sülfür konsantrasyonu büyük ölçeklerde salınabilmektedir.	Genellikle yüksek konsantrasyonlarda sülfür içermektedir.
Tane boyu	Ortalama tane boyu 20 cm'den daha büyük (ama oldukça değişken).	Atıklarda tane boyu tamamen 0.2 mm'den az olabilmektedir.
pH değişimi	Kısa mesafelerde dahi oldukça değişkendir.	pH değerleri birkaç yatay tabakalaşma ile oldukça üniformdur.
Hızlı Oksidasyon Başlangıcı	Genellikle ilk kayaç yerleştirildikten hemen sonra başlar (tetikleyici noktalarda).	Genellikle ilk kayaç yerleştirildikten sonra başlar ve işletme sonuna kadar duraklar ve sona erer.
Oksijen Girişi	Madencilik faaliyetleri sonucu oluşan galeriler ve kayaç yığınlarından serbestçe girer.	Su tarafından boşluklarda sınırlandırılmakta ve doygun boşluklarda kısmen yavaş iletilmektedir.
Sıcaklık	Yığın içindeki sıcaklık, yığına temas eden havanın konveksiyon akışından etkilenir.	Sıcaklık geçişi ve iletim genellikle yavaş seyreder.
	Yüksek oksidasyon hızları, konvektif olarak yüksek sıcaklıkların dağılmasına neden olmaktadır.	Düşük oksidasyon hızları, daha düşük sıcaklık etkisi yaratmaktadır.
Sızıntı	Sızıntı, geniş boşluklarda daha hızlıdır.	Sızma, yavaş ve üniformdur.
	Mevsimsel değişimler ile sızıntı konsantrasyonu değişmektedir.	
AKD açığa çıkması	Yüksek miktarda sızıntı suyu, yeraltı sularına karışabilmektedir.	Çok erken yüzeysel AKD oluşabilmektedir.
	Hızlı oluşum, asidik veya nötralize olmuş kaya drenajları üretebilmektedir.	Düşük infiltrasyona sahiptir.
		Yavaş geçiş, AKD'nın pH değerini düşürebilmektedir.

Atık barajlarındaki materyallerin, kayaç yığınlarındaki malzemelerden fiziksel ve kimyasal bileşim açılarından farklı oluşu, asit üretme kapasitelerinde ve hızlarında tamamen değişkenlik oluşturmaktadır (Çizelge 2.2.).

Bakteriyel aktivite ise kayaç yığınları ve atıklar içerisinde ya da maden atık suyunda, AMD'nı katalize edebilen etmenlerdendir. Eğer pH değeri 4'ün altına düşerse, bakteri faaliyeti artmakta ve AMD oluşumu daha da hızlanmaktadır [Brown et al., 2002]. Bakteri türlerinin baskınlık derecesi ise oksidasyon süresince farklı pH mertebelerinde toprak karakteristiklerine bağlı olarak değişkenlik göstermektedir (Çizelge 2.3.) [EPA, 1993].

Çizelge 2.3. Sülfürlü Cevher Bakterileri ve Çoğalma Koşulları [EPA, 1993].

Mikroorganizma	pH	Sıcaklık °C	Aerobik	Beslenme şekli
<i>Thiobacillus thioparus</i>	4.5-10	10-37	+	Ototrofik
<i>T.ferrooxidans</i>	0.5-6.0	15-25	+	Ototrofik
<i>T.thiooxidans</i>	0.5-6.0	10-37	+	Ototrofik
<i>T.neapolitanus</i>	3.0-8.5	8-37	+	Ototrofik
<i>T.denitrificans</i>	4.0-9.5	10-37	+/-	Ototrofik
<i>T.novellus</i>	5.0-9.2	25-35	+	Ototrofik
<i>T.intermedius</i>	1.9-7.0	25-35	+	Ototrofik
<i>T.perometabolis</i>	2.8-6.8	25-35	+	Ototrofik
<i>Sulfolobus acidocalderius</i>	2.0-5.0	55-85	+	Ototrofik
<i>Desulfovibrio desulfuricans</i>	5.0-9.0	10-45	-	Heterotrofik

Çizelge 2.3.'de belirtilen mikroorganizmalardan thiobacillus ferrooksidan bakterilerinin aktiviteleri, pH 2-4 aralığında en fazladır. Thiobacillus ferrooksidan bakterilerinin faaliyet gösterebilmesi için oksijen'e ihtiyaçları yoktur. Dolayısıyla bu bakteri türü, oksijensiz ortamda bile yavaş hızda dahi olsa AMD'na katkı verebilmektedir [Brown et al., 2002]. İçlerinden Desulfovibrio desulfuricans bakterilerini ise diğerlerinden ayıran özellik, heterotrofik olması ve aerobik koşullarda yaşamını sürdürememesidir. Sulfolobus acidocalderius bakterileri de 85 °C sıcaklığa dayanabilen bir

bakteri türü olduğundan, oksidasyonun en yoğun olduğu dönemlerde bu bakterilerin ortamda bulunma olasılığı yüksektir.

2.6.3. Asit Üretebilen Mineraller

Asit üretebilen mineraller, sülfürlü mineraller (pirit, sfalerit, galenit, kalkopirit vb) olarak nitelendirilebilmektedir. Sülfürlü cevherler, oksijen ve su varlığında ve mikroorganizma katkısı ile spontane gerçekleşen seri kompleks kimyasal reaksiyonlar sonucu bozunarak, asit üretimi gerçekleştirebilmektedirler [Lottermoser, 2007].

Pirit sülfürlü minerali, bol ve yaygın olarak bulunduğu için, geniş çaplı bir asit üretme ajanıdır. Sfalerit, galenit, kalkopirit ve diğer mineraller ise alıcı ortam koşullarına bağlı olarak, asit üretme potansiyeline sahip olabilmektedirler. Bu minerallerin kristal yapıları, ayrışmaya yatkınlıkları, ikincil mineral oluşturma potansiyelleri ve en önemlisi içerdikleri sülfür oranları, asit kapasitelerini direkt olarak etkilemektedir.

Sülfürlü cevherler, değişik formlarda, yapılarda, sertlikte, yoğunlukta, kırılgenlikte ve dilinimlerde olduklarından, yükseltgenmeye karşı gösterdikleri mukavemet de değişkenlik göstermektedir.

Bazı sülfürlü cevherlerin oksidasyona karşı dirençleri Çizelge 2.4.'de verilmektedir.

Çizelge 2.4. Atıklar İçerisindeki Bazı Sülfür Cevherlerinin Oksidasyona Karşı Dayanıklılıkları [Moncur et al., 2009].

Pirotin	$Fe_{1-x}S$	
Galenit	PbS	Düşük direnç
Sfalerit	$(Zn,Fe)S$	
Bornit	Cu_5FeS_4	
Pentlandit	$(Fe,Ni)_9S_8$	
Arsenopirit	$FeAsS$	
Markazit	FeS_2	
Pirit	FeS_2	
Kalkopirit	$CuFeS_2$	
Molibdenit	MoS_2	Yüksek direnç

Pirit, oksidasyona karşı yüksek dirence sahip olmasına rağmen, doğada çok bulunan ve çok gezgin bir mineral olmasından ötürü AMD'na katkısı en fazla olan sülfürlü cevherdir. Galenit ve sfalerit mineralleri ise düşük dirence sahip olmalarına rağmen, pirit kadar yoğun bulunmadıklarından ve sülfür oranları biraz daha düşük olduğundan, asit maden drenajı oluşturmazlar.

2.6.3.1. Pirit ve Markazit

Pirit, yerkürede en bol bulunan metal sülfürdür [Moncur et al., 2009]. Kömürlerin içerisinde, baz metallerinde ve değerli metal cevherlerinde bulunmaktadır. Altın gibi değerli sülfürlü cevherlerde ise daha sık görülmektedir [Chirita, 2007].

Pirit ve markazit'in kimyasal bileşimleri aynıdır ancak polimorfik yapıda olduklarından strüktürleri farklıdır [Chandra and Gerson, 2010]. Pirit, genellikle sarımsı yeşil renklerde, kübik formda ve granüler yapıda bulunmaktadır. Ayrıca framboidal, küresel ve sarkıtlara benzer oluşumları da vardır. Dilinimi belirsiz ve kırılgan yapıdadır. Sertliği 6–6,5 mohs, yoğunluğu ise $5,01 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Paramanyetik ve yarı iletken özelliklere sahiptir. %46,49–46,55 oranında demir ve %53,4–53,49 oranında kükürt içermektedir (Şekil

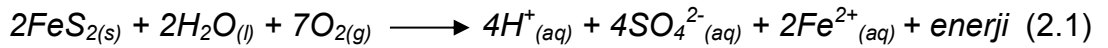
2.5.). Ayrıca Ni ve Co elementleri az miktarlarda bulunabilmektedir [Anthony et al., 2003].



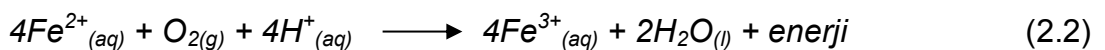
Şekil 2.5. Sarımsı Yeşil Renkli, İri Kübik Kristalli Pirit Mineralinin Görünümü.

Pirit oksidasyonu, AKD ve AMD çevresel problemlerinin başlıca kaynağıdır. Piritin yüzeyindeki oksidasyon reaksiyonları, ekonomik (H_2SO_4 üretimi) ve çevresel açıdan oldukça önemlidir [Chandra and Gerson, 2010].

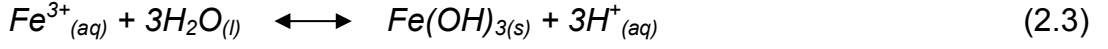
İlk aşamada S^{2-} su ve hava ile oksidasyona uğrayarak H^+ ve SO_4^{2-} iyonları oluşmaktadır. Çözünen Fe^{2+} iyonu ise serbest kalmaktadır [EPA, 1993].



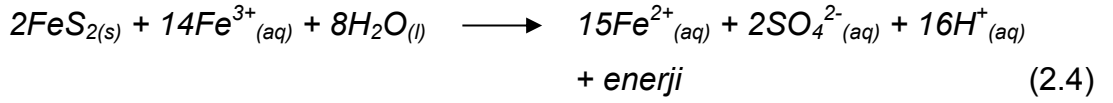
Daha sonra serbest kalan Fe^{++} iyonları, serbest H^+ ve hava ile reaksiyona girerek Fe^{3+} ve su oluştururlar. Bu reaksiyon daha yavaş ve daha düşük pH seviyelerinde gerçekleşmektedir. pH 3.5–4.5 aralığında demir oksidasyonu, metal kökenli ve filamentli bakteriler tarafından katalize edilmektedir. pH<3.5 mertebelerinde ise demir bakterileri (thiobacillus ferrooksidanlar vb.) tarafından hızlandırılmaktadır;



Daha sonra açığa çıkan Fe^{3+} iyonları da $Fe(OH)_3$ olarak çökebilmektedir;



Çökelek, sarı-turuncu renkte “yellow boy” olarak adlandırılmaktadır. Kalan Fe^{3+} iyonları da pirit ve su ile tepkimeye girerek daha çok asitlik üretmektedir;



Kısaca pirit oksidasyonu tek bir kimyasal reaksiyon üzerinden açıklanabilmektedir [EPA, 1993; Brown et al., 2002; Lottermoser, 2007];

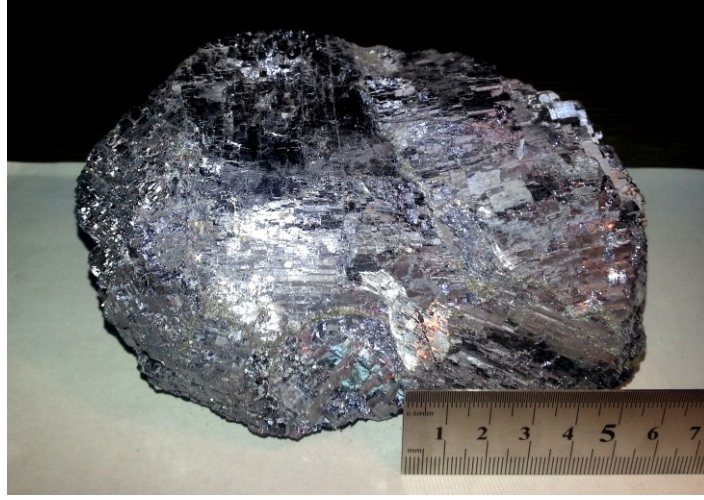


Bu çalışmada, pirit mineralinin nötralizasyon ve asit potansiyelleri statik testler ile saptanmak istenmektedir. Ayrıca bu mineralin, farklı H_2O_2 konsantrasyonları ile gerçekleştirilen ekzotermik reaksiyonlar sonucunda oluşan sıcaklık salınımlarını belirlemek amaçlanmaktadır.

2.6.3.2. Galenit

Galenit minerali, kurşun elde edilmesinde önemli bir hammaddedir. Hidrotermal damarlarda, metamorfik yataklarda, pegmatitlerde ve nadiren kireçtaşı ve kalkerlerde, farklı sıcaklıklar altında oluşabilmektedir. Genellikle kübik kristal yapıdadır. Dilinimi mükemmel, kırılma yapısında ve kaba ya da ince granüller halinde bulunmaktadır. Yoğunluğu $7,4 \text{ g.cm}^{-3}$ olup sertliği 2,5–2,75 mohs’tur. Kimyasal bileşiminde, %86,5–86,6 oranında kurşun ve %13,3–13,4 oranında kükürt bulunmaktadır [Anthony et al., 2003].

Araştırma kapsamında kullanılan galenit örneği, Şekil 2.6.'da gösterilmektedir.

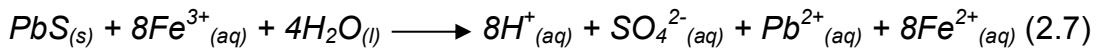


Şekil 2.6. Metalik Gri Renkli Galenit Mineralinin Görünümü.

Galenit minerali her sülfürlü cevher gibi, maden yataklarında ya da kayalarda, doğal olarak, yeterli oksijen ve su varlığında oksidasyona uğrayabilmektedir. Ancak galenit yükseltgenmeden, oksijenli ortamda anglesit ($PbSO_4$) üretebilmektedir;



Anglesit açığa çıkması, asit oluşumunu önleyici niteliktedir ve istenen bir durumdur. Ancak anglesit'in oluşmadığı durumlarda (doymun sülfürlü tabakalaşma, hava teması olmayan durumda), düşük pH mertebelerinde (2 civarı) ve Fe^{3+} iyonu varlığında galenit minerali, asit oluşturma potansiyeline sahiptir [Jennings et al., 2000].



Kısaca galenit, AMD ya da AKD oluşuktan sonra asiditeye katkı verebilen bir mineraldir.

Bu araştırma çerçevesinde, galenit mineralinin asit üretme ve tüketme kapasitesi ve H_2O_2 ile reaksiyonları sonucu meydana gelen sıcaklık artışının zamanla değişimleri belirlenmek istenmektedir.

2.6.3.3. Sfalerit

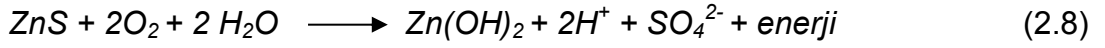
Sfalerit, vürtzit ve mortit üçlüsü aynı kimyasal bileşime sahipken farklı şekillerde (polimorfik) doğada bulunmaktadırlar. Sfalerit ise bunların içerisinde en yaygın olanıdır [Adebayo et al., 2006]. Çinko elementinin hammadelerinden en önemlisidir. Kristal yapısı kübik'tir. Fibröz, sarkıt ya da ince ve kaba taneli (wentworth grain size chart) de olabilmektedir. Mükemmel dilinimde, konkoidal çatlak ve kırılgan özelliktedir. Sertliği 3,5–4, yoğunluğu ise $4,096 \text{ g.cm}^{-3}$ 'tür. İçerisinde %44,67–67,1 oranında çinko, %0–18,25 oranında demir ve %32,78–33,57 kükürt barındırmaktadır (Şekil 2.7.). Sfalerit, hidrotermal koşullar altında düşük ya da yüksek sıcaklıklarda meydana gelebilmektedir. Ayrıca kömür, kireçtaşı ve sedimanter yataklarda bulunabilmektedir [Anthony et al., 2003].



Şekil 2.7. Çalışmada Kullanılan Sfalerit Örneğinin (koyukahve renkli kesim), İkincil Kalsit Damarları (beyaz renkli) ve Gri Renkli Galenitli Kısımların Görüntüsü.

Sfalerit, doğada genellikle pirit, galenit ve kalkopirit ile beraber yer almaktadır. Bu sülfürlü cevherler, selektif flotasyon işlemine tabi tutularak ekonomik değer kazanırlar [Aydoğan, 2006]. Çinko, çelikler için korozyon önleyici ceketlemede, pres dökümlemede, bakır ile alaşım yaparak pirinç oluşumunda, seramik, boya ve tarımda hammadde olarak kullanılmaktadır [Adebayo et al., 2006].

Sfalerit minerali, AKD ve AMD'na katkı verebilen bir cevherdir. Asit üretimi ise bu mineralin doğal ortamda oksidasyona uğraması ile başlamaktadır;



Bu reaksiyon sonucu açığa çıkan H^+ iyonları, Zn^{2+} iyonunun hidrolize olmasından ileri gelmektedir ve asiditeyi arttırıcı niteliktedir [Jennings et al., 2000].

Sfalerit minerali de diğer sülfürlü cevherler gibi araştırma çerçevesinde tutulmak istenmektedir. Bu mineralin asit üretme ve tüketme kapasiteleri saptanarak, AMD oluşturma potansiyelinin belirlenmesi ve hidrojen peroksit ile tepkimesinden meydana gelen sıcaklık değişimlerinin bulunması hedeflenmektedir.

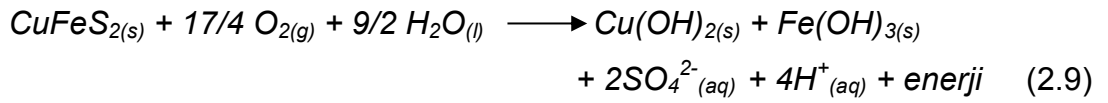
2.6.3.4. Kalkopirit

Asit üretme potansiyeline sahip olabilecek bir diğer sülfürlü cevher kalkopirit'tir. Bakır elde edilmesinde önemli bir hammaddedir. Hidrotermal yataklardaki birincil minerallerdendir. Ayrıca, mafik magmatik kayalarda eksolüsyon ürünü olabilmektedir. Dörtgensel kristal yapıda, dilinimi zayıf, opak ve hafif sarımsı renk özelliklerine sahiptir. Yoğunluğu $4,28 \text{ g.cm}^{-3}$ olup sertliği 3,5–4 mohs değerindedir (Şekil 2.8.). Kimyasal bileşiminde, Cu, Fe ve S eşit oranlarda (yaklaşık %33) bulunmaktadır [Anthony et al., 2003].



Şekil 2.8. İncelenen Kalkopirit Mineralinin Tipik Yeşilimsi Rengi.

Kalkopirit alıcı ortamda, yeterli oksijen ve su varlığında yükseltgenerek H^+ iyonları üretmektedir;



Tepkime sonunda, 1 mol kalkopirit oksidasyonu ile 4 mol asidite üretilmektedir. Dolayısıyla pH seviyesi aşağılara çekilmekte ve asidik drenajlar oluşabilmektedir [Jennings et al., 2000].

Kalkopirit, hidrotermal maden yataklarında yaygın olarak bulunduğu için, tez çalışmasında araştırma kapsamına alınmıştır.

2.6.4. Asit Tüketebilen Mineral Grupları

Sülfürlü cevherlerin ve atıkların oksidasyonu, demir ve alüminyum hidroksit çökelleri ve çözünmüş bazı ikincil mineraller, alıcı ortama hidrojen iyonu vermektedirler. Dolayısıyla eğer ortamda yeterli miktarlarda asit tamponlama kapasitesine sahip mineraller bulunmuyorsa, asidite artmaya devam edecektir ve metal kontaminasyonu görülebilecektir. Asitliği bertaraf edebilecek oluşumlar ise sülfürlü minerallerle birlikte bulunabilen, silikatlar, karbonatlar ve hidrooksitlerdir. Çizelge 2.5. içerisinde bu mineral grupları mensuplarının, 1 mol sülfürik asiti nötrlemek için sahip olması gereken mol sayıları verilmektedir.

Çizelge 2.5. Bazı Minerallerin Maksimum Nötralizasyon Potansiyelleri [Paktunc, 1998].

Mineral	Formül	1 mol H ₂ SO ₄ 'ü nötrlemek için gereken mol
<i>Kalsit</i>	CaCO ₃	1
<i>Dolomit</i>	CaMg(CO ₃) ₂	1
<i>Ankerit</i>	Ca(Fe,Mg) (CO ₃) ₂	1.25
<i>Olivin</i>	(Mg, Fe) ₂ SiO ₄	0.5
<i>K-Feldispat</i>	KAlSi ₃ O ₈	0.5
<i>Brusit</i>	Mg(OH) ₂	1
<i>Jipsit</i>	Al(OH) ₃	0.67
<i>Klorit</i>	(Mg,Fe,Al) ₆ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈	0.125
<i>Hornblend</i>	Ca ₂ (Mg, Fe, Al) ₅ (Al, Si) ₈ O ₂₂ (OH) ₂	0.11

Çizelge 2.5.'e göre, bu araştırma kapsamında ele alınan kalsit, 1:1 oranında sülfürik asiti nötrleştirebilme kapasitesindedir. Klorit ve hornblend ise düşük mol sayılarına sahipken dahi tamponlama potansiyeline sahiptirler.

Asit tüketebilen mineraller, kimyasal yapılarına bağlı olarak, sucul ortamlarda farklı ayrışma hızlarında ve miktarlarında olabilmektedirler. Çizelge 2.6.'da alıcı ortamın simülasyonunu sağlayabilecek pH seviyesinde (5), minerallerin aktiviteleri verilmektedir.

Çizelge 2.6. Farklı Mineral Gruplarının pH 5 Mertebesinde Aktiviteleri [Lawrence and Wang, 1996].

Mineral grup	Mineral tipleri	pH 5 aktivite
Çözünür	Kalsit, Aragonit, Dolomit, Manyezit, Brusit	1.0
Hızlı	Anortit, Nefelin, Forsterit, Olivin, Garnet, Jadeit, Lösit,	0.4
Ayrışma	Spodumen, Diyopsit, Wollastonit	
Orta dereceli	Sorosilikat (Epidot, Zoisit), Piroksen (Enstatit, Hypersthen,	0.02
hızda	Ojit, Hedenberjit), Amfibol (Hornblend, Glokofon,	
ayrışma	Tremolit, Aktinolit, Antofillit), Phylosilikat (Serpantin, Krizotil, Talk, Klorit, Biyotit)	
Yavaş	Plajiyoklazlar (Albit, Oligoklas, Labrodit), Kil (Vermikülit,	0.01
Ayrışma	Montmorillonit)	
Çok Yavaş	K-feldispat, Moskovit	0.01
Ayrışma		
İnert	Kuvars, Rutil, Zirkon	0.004

Özellikle orta ve hızlı derecede ayrışabilen ve rahat çözünür nitelikteki oluşumlar, madencilik sahasında ya da doğada yeterince bulunduğu sürece AKD ve AMD problemlerinin önüne geçilebilmektedir. Dolayısıyla kalsit minerali için AMD sorununun çözümünde çok gerekli olduğunun altı, rahatlıkla çizilebilmektedir.

Silikat grubundan kuvars ise neredeyse inert olduğundan, doğal ortamda ayrışması oldukça güçtür. Ancak, asit tüketme kapasitelerinin belirlenmesi için yürütülen Asit- Baz Hesaplama yöntemi içerisinde kullanılan güçlü HCl asit sayesinde, kuvars minerali gibi zor bozulan oluşumları da çözeltiye geçirmek mümkün olabilmektedir.

Kısaca, aktiviteleri düşük mineral gruplarının reaktifliğini arttırmak için deneysel çalışmalarda, asit konsantrasyonunu ve sıcaklığı arttırmak gerekmektedir [Lawrence and Wang, 1996].

2.6.4.1. Karbonatlar

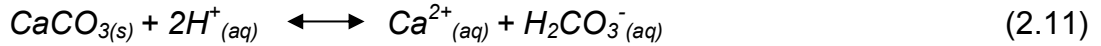
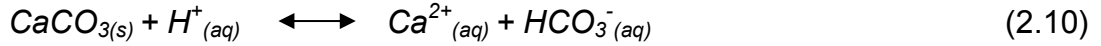
Karbonatlı mineraller, asit tamponlama kapasiteleri çok yüksek olan oluşumlardır. Bu minerallerden bazıları; bu çalışmada kullanılan kalsit (CaCO_3) mineralinin yanı sıra dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, ankerit $\text{Ca}(\text{Fe,Mg})(\text{CO}_3)_2$ ve manyezit (MgCO_3)'tir. Sülfürlü cevherlerin oksidasyonu sonucu meydana gelebilecek asidik medyanın tamponlanmasında, bu mineraller hayati önem taşımaktadırlar. Bunların içerisinde en önemli nötralizasyon ajanı ise kalsit'tir. Çünkü kalsit, yer kürede bol miktarda bulunmakta ve diğer karbonatlı bileşiklere nazaran daha hızlı bir şekilde ayrışmaktadır. Kalsit doğada, kireçtaşları'nın yapısında, mermer yataklarında ve kalkerli oluşumlarda bulunan, hidrotermal damarlardaki gang mineralidir. Ayrıca magmatik ve alkali kayalarda da rastlanabilmektedir. Araştırma kapsamında kalsit mineralinin seçilmesinin temel nedenleri ise söz ettiğimiz özelliklerinden ileri gelmektedir.

Kalsit, mineralojik özellikleri bakımından, altıgen (hekzagonal) yapıda, granüler, sarkıtsal ve masifler halinde oluşabilmektedir. Dilinimi mükemmeldir ve kırılgan yapıdadır. 3 mohs sertliğinde, yoğunluğu ise $2,71 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Yarı saydam veya opak optik özellikte olup renksiz, beyaz, gri, sarı, yeşil ya da içerdiği minerallere göre farklı renklerde olabilmektedir. Kimyasal olarak %43,97-44,22 oranında karbondioksit (CO_2) ve %53,6–56 oranında kalsiyum oksit (CaO) içermektedir (Şekil 2.9.). Bunların yanında az miktarlarda FeO ve MgO 'de barındırmaktadır [Anthony et al., 2003; Lottermoser, 2007].



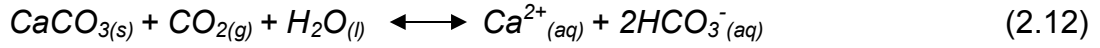
Şekil 2.9. Tez Çalışmasında İncelenen Kalsit Minerali Olarak Kullanılan Kireçtaşı Örneği.

Kalsit minerali, asidik ortamda nötralizasyon reaksiyonlarının oluşmasını sağlayarak tepkime sonucu açığa çıkan çözelti pH mertebesine göre bikarbonat (HCO_3^-) ya da karbonik asit (H_2CO_3) meydana getirmektedir;

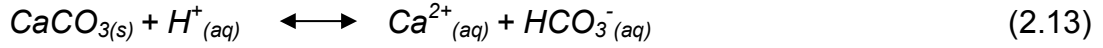


Yukarıdaki reaksiyonlar sonucunda, solüsyonun pH ve alkalinite seviyesi artmaktadır. Ancak sıcaklık değişimi, su ve CO_2 kaybı yaşanır ise bu reaksiyonlar tersine dönebilmekte ve dolayısıyla pH tekrar düşebilmektedir.

Nötralizasyon tepkimeleri, CO_2 varlığında ya da yokluğunda değişik sonuçlar vererek kalsit mineralinin çözünürlüğü etkilenmektedir. Maden yataklarındaki sülfürlü atıkların veya yığın cevherlerin doymun olmadığı yani izolasyon durumunun çok fazla söz konusu olmadığı, hava ile temasın sağlanabildiği ortamları, açık sistemler olarak tanımlarsak; CO_2 konsantrasyonu yüksek olduğu için bu sistemlerde kalsit ayrışması daha kolay ve hızlı gerçekleşebilmektedir;



Tam aksine hava ile teması bulunmayan sülfürlü oluşumların bulunduğu yerler ise kapalı sistemler olarak adlandırılabilir. O halde reaksiyon;



şeklinde gerçekleşmektedir.

Tepkimeler sonucunda, açık sistemlerde daha fazla HCO_3^{-} üretilmektedir. Dolayısıyla daha çok H^{+} iyonu tüketilmektedir. Ancak hava ile temas durumu olduğundan oksijen girişi de artmaktadır. Bu yüzden sülfürlü cevherlerin yükseltgenme hızı da artacağından, daha çok H^{+} iyonunun da açığa çıkabileceği göz önünde bulundurulmalıdır.

Dolomit, ankerit ve manyezit gibi diğer karbonatlı bileşikler de çözünerek H^{+} iyonu tüketmektedirler. Çözeltide ise bikarbonat ve kendilerine has elementel iyonlarını oluştururlar. Bu iyonlardan Fe^{2+} ise siderit (FeCO_3) gang mineralini meydana getirebilmektedir. Siderit mineralinin nötralizasyon etkisi ise ortamın redoks durumlarına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Siderit indirgendiği takdirde, çözünerek HCO_3^{-} ve Fe^{2+} oluşturur. Ancak oksijenin bol olduğu açık sistemlerde, sideritin herhangi bir asit tüketme kapasitesinden söz edilemez [Lottermoser, 2007].

2.6.4.2. Silikatlar

Silikatlar yer kürede çok yaygın ve aşırı miktarlarda bulunmaktadır. Alıcı ortamda tampon kapasitesine sahip ana rezervuarlardandır. Silikat grubuna mensup mineraller, kuvars, feldispatlar, olivinler ve mikalar gibi oluşumlardır. Bu çalışmada, silikatlardan kuvars kristalleşmesinin nötralizasyon potansiyeli araştırılmıştır. Çünkü kuvars diğerlerine göre daha yaygın ve bol miktardadır. Kuvars, hidrotermal yataklarda, karbonatlı

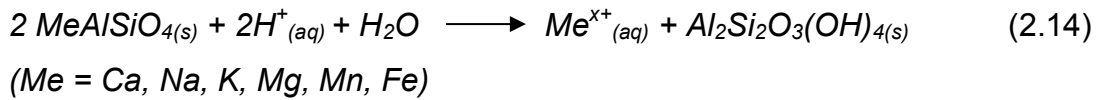
kayaçlarla birlikte, epitermal kayaçlardan alpin kayalara kadar ve tuz taşlarında rahatlıkla bulunabilmektedir.

Kuvars, mineralojik özellikleri bakımından, altıgen (hekzagonal) yapıda, nadiren gözlemlenebilir dilinimdedir. Kırılğan ya da masif halinde oldukça sert olabilmektedir. Sertlik dercesi 7 mohs olup yoğunluğu $2,66 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Saydamdan neredeyse opaklığa kadar bir çok optik özelliğe sahiptir. Renksiz, beyaz, gül pembesi, sarı, sarımsı yeşil, sarımsı mavi, kahverengi ya da siyah gibi renklerde olması muhtemeldir (Şekil 2.10.). Çok yüksek oranda SiO_2 ve yanında iz elementler barındırabilmektedir [Anthony et al., 2003].

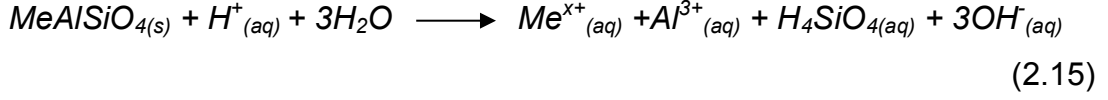


Şekil 2.10. Araştırma Kapsamında Kuvars Minerali için Kullanılan Kuvarsit Kayacı.

Silikat minerallerinin kimyasal oksidasyonları sonucu H^+ iyonları tüketilmektedir. İki farklı yükseltgenme türü gerçekleşmektedir. Nihai oksidasyon sonucu silikatların tamamen çözünmesi sağlanmaktadır;



Alıcı ortamda gerçekleşen silikat oksidasyon tepkimeleri ise genellikle nihai olmayan türdedir. Bu reaksiyon sonucu silikatlarda faz değişimleri oluşmaktadır;



(*Me* = *Ca, Na, K, Mg, Mn, Fe*)

Silikatların ayrışmaları sonucunda hidrojen iyonları tükenmekte, ürün olarak silisik asit (H_4SiO_4), çözünmüş katyonlar ve ikincil mineraller oluşmaktadır.

Kuvars minerali bozunarak silisik asit oluşturur ise hidrojen iyonu tüketemez hale gelmektedir. Ancak silisik asit aynı zamanda çok zayıf bir asit olduğundan solüsyona da ciddi anlamda H^+ iyonu verememektedir. Ek olarak bu asit için, çözelti pH değeri 9 'dan büyük değil ise solüsyona proton veremediği de söylenebilmektedir [Lottermoser, 2007].

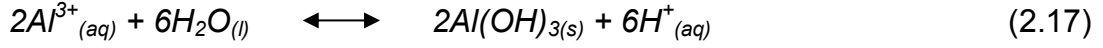


Nötralizasyon mekanizmasında kullanılabilecek silikat mineral grubuna ait diğer bir mineral ise feldispat'tır. Kuvars mineralinden sertliği daha az ve çözünürlüğü daha fazladır. Feldispatlar kimyasal bileşim ve yapıları açısından iki ana gruba ayrılmaktadırlar [Kogel et al., 2006];

1. Plajiyoklaz feldispatlar ($Na_{0.5}Ca_{0.5}Si_3AlO_8$)
2. K-Feldispatlar veya Alkali Feldispatlar ($KAlSi_3O_8$)

Her iki feldispat grubu da çözeltide H^+ iyonu tüketmekte ya da bikarbonat iyonları türetmektedirler. Bu iyonlara ek olarak Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , silisik asit (H_4SiO_4) ve kaolinit ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$), illit ($K_2Al_4(Si_6Al_2O_{20})(OH)_4$), montmorillonit ($Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$) gibi kil mineralleri, ürünler olarak açığa çıkabilmektedir. Ancak feldispatlar yüksek oranlarda (%9-18) Al elementi içerdiklerinden dolayı çözünme gerçekleştiği zaman gipsit ($Al(OH)_3$) olarak

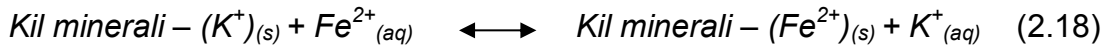
çökelme gerçekleşmektedir [Anthony et al., 2003]. Bu durum da ise hidrojen iyonları tekrar solüsyona geçmekte ve nötralizasyon mekanizması ortadan kaybolmaktadır. Özellikle plajiyoklaz türü, k-feldispatlara nazaran daha fazla Al_2O_3 (yaklaşık %37) barındırdığından, gibsit çökeleği daha fazla görülmekte ve asit tüketme olayı sekteye uğrayabilmektedir [Lottermoser, 2007].



Kısaca kuvars'ın ve plajiyoklas feldispat türünün nötralizasyon potansiyellerinin net olarak belirlenemediği literatürde yer almaktadır.

2.6.4.3. Kil Mineralleri - Beydellit

Kil mineralleri, asidik bir medyanın nötralizasyon mekanizmasında kullanılabilecek diğer oluşumlardandır. Asitli ortamda bol miktarda bulunan H^{+} ve metal iyonları, kil mineralleri bünyesindeki katyonlar ile (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} , K^{+}) geçici olarak yer değiştirerek nötralizasyon tepkimeleri gerçekleşmektedir;



Killer aynı zamanda, asidik bir ortamda farklı bir katı formasyona dönüşebilmektedirler [Lottermoser, 2007].

Bu araştırma çerçevesinde, beydellit kil mineralinin asit tüketme kapasitesi belirlenmek istenmektedir. Beydellit mineralinin seçilmesinin sebebi ise eluat sonucu elde edilen pH değerinin yaklaşık 10 mertebelerinde olmasından ileri gelmektedir. Ayrıca bu mineral, yer yüzünde geniş çaplı görülebilecek bir oluşumdur. Saflığı ve karakteristiği ise bölgesel olarak farklılıklar göstermektedir. Smektit mineral grubundan olan beydellit, eğik eksenli ve yalancı altıgen (pseudo hexagonal) yapıdadır. Dilinimi mükemmel,

sertliği 1-2 mohs ve yoğunluğu 2-3 g/cm³ 'tür (su kapasitesine bağlı olarak). Yarı saydam özellikte bir kil mineralidir (Şekil 2.11). Beydellit, %45,32–45,83 oranında SiO₂, %22,73–27,84 oranında Al₂O₃ ve %1,41–2,76 oranında CaO içermektedir. Ayrıca az miktarlarda FeO, MgO, TiO₂, Na₂O, K₂O, Fe₂O₃ ve bol miktarda H₂O barındırmaktadır [Anthony et al., 2003].



Şekil 2.11. İncelenen Beydellit Mineraline Ait El Örneği.

Beydellit minerali, bünyesinde yüksek oranda Al₂O₃ bulundurduğundan, asidik medyada gipsit çökeleği oluşturma ihtimali yüksektir. Bu durum da asit tüketme potansiyelini düşürebilmektedir. Ancak katyon değiştirme reaksiyonlarının verimi de (hidrojen ve metal iyonu tutma verimi) bu mineralin nötralizasyon kuvvetini pozitif yönde etkileyebilmektedir.

3. ASİT MADEN DRENAJİ TAHMİN YÖNTEMLERİ

3.1. Statik Testler

Statik testler, kükürt içeren mineral veya atıkların asit üretme ve tüketme potansiyellerinin tahmini ve bu kestirim sonuçlarının karşılaştırılması amacıyla kullanılmaktadırlar. Basit ve çabuk data elde edilebilen metotları kapsamaktadırlar. Ancak asit üretimi ya da nötralizasyon reaksiyonları süresince tepkime hızlarıyla alakalı herhangi bir bilgi veremediklerinden bu yöntemler sınırlı kalmaktadır. Bu yüzden statik testler olarak adlandırılırlar.

Nötralizasyon kapasitelerinin belirlendiği Sobek testi prosedürleri, British Columbia (BC) başlangıç testi ve Lapakko testi yöntemleri, cevherlerin ya da atıkların ne kadar asit tüketebileceğinin, kg CaCO_3 /ton veya kg H_2SO_4 /ton cinslerinden hesaplanmasını amaçlamaktadır. Dolayısıyla bu testlerde, bilinen asidik bir medya üzerinde, minerallerin ve gang minerallerinin oksidasyona uğraması vasıtasıyla ne kadar tampon kapasitelerine sahip oldukları belirlenmektedir [Lottermoser, 2007]. Asidik ortam, normalitesi ve hacmi bilinen HCl asit ya da H_2SO_4 asit ile sağlanmaktadır.

Asit üretimini belirlemek için kullanılan metotları ise net asit üretimi testleridir. NAG testleri, sülfürlü oluşumların güçlü bir oksidant ile bozundurulmalarını esas almaktadır.

3.1.1. Klasik Sobek Testi (Asit Baz Hesaplama) Prosedürü

Klasik Sobek testi ilk olarak 1974 yılında Sobek ve arkadaşları tarafından bulunmuştur [EPA, 1993]. Bu test, asit tüketme potansiyeli araştırılan cevher veya atığın, fısırdama (fizz) testi ile belirlenen normalite ve

hacimdeki HCl asit ile muamele edilmesi temeline dayanmaktadır. Fısırdama testi ise araştırılacak örneklerin içerdiği karbonatların tamamen reaksiyona girmesi için gereken HCl asit gücünün belirlenmesi amacıyla yapılmaktadır. Çünkü karbonatlı bileşikler, HCl asit ile fısırdama olarak tanımlayabileceğimiz sesi çıkarmaktadırlar. Bu sesin şiddetinden yararlanılarak, eklenecek HCl asit, deneme yanılma yoluyla belirlenebilmektedir. Çizelge 3.1.'de fısırdama gücüne göre belirlenen HCl asit normalitesi ve hacimleri gösterilmektedir.

Çizelge 3.1. Fısırdama Sesi Şiddetine Göre Belirlenen HCl Asit Hacmi ve Normalitesi.

<i>Fısırdama Oranı</i>	<i>HCl (mL)</i>	<i>HCl (N)</i>
<i>Hiç yok</i>	20	0,1
<i>Biraz var</i>	40	0,1
<i>Orta</i>	40	0,5
<i>Güçlü</i>	80	0,5

Çizelge 3.1.'e göre belirlenen HCl asit miktarı ve gücü, 2 gram, 60 mesh tane boyundan küçük, nemi alınmış numuneye eklenmekte ve neredeyse kaynayacak şekilde (90°C) 1-2 saat boyunca ısıtılmaktadır. Numune hacmi deney süresince azalacağından 5 dakikada bir saf su ile tamamlanmalı ve başlangıç hacmine getirilmelidir. Daha sonra numune, pH 4,5 ve 7 oluncaya kadar (pH 4,5 'taki sarfiyatın belirlenmesinin amacı bu mertebenin çevresel olarak tolere edilebilir olmasından ileri gelmektedir.) 0,1 M veya 0,5 M NaOH ile titre edilerek sarfiyat not edilir ve aşağıdaki bağıntılara dayanarak 1 ton materyal içerisinde kaç kg H₂SO₄ bulunduğu, kısaca asit nötralizasyon kapasitesi (ANC) hesaplanabilmektedir [Sobek et al., 1978; EPA, 1993; Lawrence and Wang, 1996];

$$ANC (kg H_2SO_4/t) = [(x \times a) - (y \times b)] \times 49 \times wt \quad (3.1)$$

x: asit sarfiyatı (mL)

y: baz sarfiyatı (mL)

a: asit normalitesi

b: baz normalitesi

wt: numune ağırlığı (gr)

Klasik Sobek Metodu içerisinde, asit tüketim potansiyeli belirlenen numunenin daha sonra maksimum asit potansiyeli (MPA) hesaplanmaktadır. Bu hesaplama;

$$MPA = \% S \times 30.6 \text{ (kg } H_2SO_4/\text{ton)} \quad (3.2)$$

şeklinde gerçekleşmektedir. Dolayısıyla Net asit üretme potansiyeli ise;

$$NAPP = MPA - ANC \quad (3.3)$$

bağıntısından hesaplanabilmektedir [Sobek et al., 1978; Lawrence and Wang, 1996].

Bu çalışmada, Shu ve arkadaşları tarafından uygulanmış olan klasik Sobek yöntemi kullanılmıştır. Uygulamada Shu ve arkadaşları tarafından fısırdama testi gerçekleştirilmiş ve HCl asit normalitesi 0,2 ve hacmi 25 mL olarak belirlenmiştir. Ayrıca numune ağırlığı 1 gram ve ısıtma süresi 3 saat olarak gerçekleştirilmiştir [Shu et al., 2001]. Bu yöntemin seçilmesindeki amaç, yüksek asit konsantrasyonu ile reaksiyon hızını arttırmak ve ısıtma işlemi ile sadece karbonatlı bileşiklerin değil diğer mineral grupları (SiO₂, feldispat, hornblend, olivin vb.)'nin de çözünürlüğünü arttırmaktır. Dolayısıyla asit nötralizasyonuna katkıda bulunabilecek tüm mineral oluşumların tamamına yakınının reaksiyona girmesi beklenmektedir. Bu durum da, ANC değerlerinin azami düzeyde oluşabileceğini işaret etmektedir. Aslında herhangi bir atık barajında ya da cevher yığınlarında bu derece asit gücü bulunamayacağından, asit tüketme kapasitesinin, klasik Sobek testi neticesinde çıkan ANC değerlerine nazaran daha düşük çıkması kuvvetli bir ihtimaldir. Ancak bu çalışmada araştırılan minerallerin genel karakterizasyonları belirlendiği için klasik Sobek metodu temelinde maksimum değerler belirlenerek deneysel çalışmalar yürütülmüştür [Lawrence and Wang, 1996].

3.1.2. Modifiyeli Sobek Testi 1 Prosedürü

Modifiyeli Sobek 1 testi, Lawrence ve arkadaşları tarafından 1989 yılında uyarlanmıştır. Bu testin klasik Sobek yönteminden bir takım farkları bulunmaktadır. En önemli fark, numunelerin ısıtılma işlemi yerine oda sıcaklığında 24 saat bekletilmesidir. Diğer farklar ise titrasyon kesme pH değeri 8,3 olması ve MPA hesaplamasında toplam sülfür (S^{2-}) yüzdesi yerine sülfid (SO_3^{2-}) sülfürü kullanılmasıdır. Klasik Sobek testi gibi kullanılan HCl karakteristiği ise aynıdır [Lawrence et al., 1989; Lawrence and Wang, 1996; Plante et al., 2012].

3.1.3. Modifiyeli Sobek Testi 2 Prosedürü

Modifiyeli Sobek 2 testi, Lawrence ve Wang tarafından 1996 ve 1997 yıllarında geliştirilmiştir. Deney süresi 24 saat olup numuneler oda sıcaklığında bırakılmaktadır. Önceki Sobek testlerinden farkı, kullanılan HCl asit hacminin 2–5 mL arasında olması ve normalitesinin ise 1 olmasıdır. Bir diğer fark ta, bu asitin numunelere uygulanış şeklidir. Uygulama 2 aşamada gerçekleşmektedir. İlk asit ekleme işlemi deney başlangıcında, diğer ekleme işlemi ise başlangıçtan 2 saat sonradır. MPA hesaplaması ve titrasyon kesme pH değeri, modifiyeli Sobek 1 testi ile aynı olmaktadır [Plante et al., 2012]. Geliştirilen Sobek testleri sonuçları, sahadaki (atık barajları, cevher yığınları vb.) asit tüketme potansiyelinin belirlenmesinde daha iyi sonuç vermektedir. Ancak klasik Sobek metodu da arazide oluşabilecek maksimum nötralizasyon potansiyelinin saptanmasında kullanılabilmektedir.

3.1.4. British Columbia (BC) Başlangıç Testi

BC araştırma testi, Sobek yöntemlerinden farklı bir terminolojiyi temel almaktadır. 1979 yılında Duncan ve Bruynesteyn tarafından literatüre kazandırılan bu çalışma, farklı bir asit ajanı tarafından yürütülmektedir. Bu

metotla ANC belirlemek için, 1N H_2SO_4 kullanılmaktadır. Araştırılacak örnekler, %60 oranında 400 mesh tane boyuna sahip elekten geçmiş olması gerekmektedir. 10 gram kurutulmuş numuneler 100 mL distile suya eklenmekte ve 15 dakika boyunca manyetik karıştırıcılarda karıştırılmaktadır. Akabinde numunelerin pH değerleri ölçülmekte ve pH 3,5 oluncaya kadar 1N H_2SO_4 ile titre edilerek sarfiyat mL cinsinden belirlenmektedir. pH 3,5 değerinin kullanılmasındaki gaye ise thiobacillus ferrooxidans bakterilerinin pH 3,5 ve üzerinde aktivitelerinin sınırlı olmasıdır. Ayrıca titrasyon işleminin ise otomatik titratörlerle gerçekleştirilmesi gerekmektedir.

10 gram örnek için;

$$ANC \text{ (kg } H_2SO_4/\text{ton)} = 1N \text{ } H_2SO_4 \text{ sarfiyatı (mL)} \times 4,9 \text{ kg/ton} \quad (3.4)$$

MPA değerlerinin belirlenmesi için ise ABH testlerinde olduğu gibi toplam sülfür oranının saptanması gerekmektedir. Bu oranın bulunması için bu testte, Leco fırını veya ıslak kimyasal metotlar kullanılmaktadır.

BC yöntemine göre eğer $ANC > MPA$ ise numuneler asit üretmez (NAF) sınıfında değerlendirilmektedir ve onay testine gerek yoktur. Şayet $ANC < MPA$ sonucu ile karşılaşırsa, örnekler asit üretebilir klasmanında değerlendirilmekte ve onay testine başvurulması önerilmektedir [Duncan and Bruynesteyn, 1979].

3.1.5. Lapakko Nötralizasyon Potansiyeli Testi

Lapakko tarafından BC araştırma testi baz alınarak geliştirilen bu yöntem, 1994 yılında literatürdeki yerinin almıştır. BC testinden farkı, titrasyon kesme pH mertebesinin 3,5 yerine 6 olmasıdır. 6 değerinin seçilmesinin sebebi ise su kalite standartlarına uygunluktur. Dolayısıyla ANC değerleri, BC yöntemine göre daha az çıkmaktadır. ANC sonuçlarının bulunmasında BC testi temelinde hesaplamalar gerçekleştirilmektedir. Ancak ANC doğrulama bağıntısı ile çıkarımların sağlanması yapılmaktadır. pH 6

mertebesinde karbonatlı bileşiklerin çözünürlüğü, diğer mineral gruplarına göre daha fazla (Çizelge 2.6.) olacağı varsayılarak aşağıdaki doğrulama bağıntısı çıkarılmıştır [Lapakko, 1994];

$$\text{Mineralojik ANC} = 10 \times (\% \text{CaCO}_3) + 11,9 \times (\% \text{MgCO}_3) \quad (3.5)$$

Doğrulama sonucu çıkan değer, metodolojik ANC değeri ile kıyaslanarak sağlama yapılması gerekmektedir.

3.1.6. Statik Net Asit Üretimi (NAG) Metodu

NAG testi, sülfürlü cevherlerin ya da atıkların üretebileceği sülfürik asit miktarının değerlendirilmesi temeline dayanmaktadır. Güçlü bir oksidant vasıtasıyla, sülfürlü oluşumların yükseltgenme hızları artırılarak asit oluşumu gerçekleşmektedir. Bu yöntem, ilk kez 1986 yılında Finkelman ve Giffin adındaki araştırmacılar tarafından uygulanmış olup, Coastech araştırma merkezi (1989) ve O'Shay ve arkadaşları tarafından (1990) daha farklı yönlerde incelenmiştir.

Bu metot kapsamında, toz haline getirilmiş örnek, güçlü hidrojen peroksit oksidasyon ajanı ile 24 saat muamele edilmektedir. Daha sonra pH mertebeleri ölçülmekte ve değerlendirme aşamasına geçilmektedir [Finkelman and Giffin, 1986; Lottermoser, 2007].

NAG pH değerleri 4.5 ya da 7 mertebelerinin altında kalıyorsa şayet, sodyum hidroksit ile titrasyon işlemi yapılarak sarfiyat bulunmaktadır. Bu değer ise NAG değerinin kg H₂SO₄/ton türünden hesaplanmasını sağlamaktadır.

NAG değerini kg H₂SO₄/ton cinsinden hesaplamak için aşağıdaki formülden yararlanılmaktadır [Miller et al., 1997];

$$\text{NAG} = 49 \times V \times M / W \quad (\text{kg H}_2\text{SO}_4/\text{ton}) \quad (3.6)$$

$V = \text{Baz sarfiyatı (ml)}$

$M = \text{Baz molaritesi (mol/l)}$

$W = \text{Numune ağırlığı (g)}$

Ancak çalışma kapsamında, NAG yöntemi kullanılarak, araştırılan sülfürlü cevherlerin ve asit tüketebilen minerallerin sadece NAG pH değerleri hesaplamalarda kullanılmış ve ABH testleri sonucu elde edilen veriler ile karşılaştırılarak sınıflandırma yapılmıştır. Buna rağmen, araştırılan örneklerin pH 4,5 ve 7 için sarfiyatları ve çözünme oranları da belirlenmiştir.

3.1.7. Doygun Eluat pH ve İletkenlik Analizi

Öğütülmüş atık veya mineral cevher, saf su ile belirli bir süre karıştırılır ve eluat haline getirilir. Bu süre zarfında spesifik aralıklarla (12–24 saat) pH ve iletkenlik değerleri ölçülür. pH mertebesi 4 ve altında ise numune asit üretme potansiyeline sahiptir. Aynı zamanda, iletkenlik değeri de 20 $\mu\text{S/cm}$ değerinden büyük olursa, eluattaki toplam çözünmüş katı maddenin yüksek oranda bulunduğu sonucu ortaya çıkmaktadır [Borden, 2001].

3.2. Asit Üretme ve Tüketme Kapasitesi Belirleme Kriterleri

Asit Baz Hesaplama metodu ve net asit üretimi yöntemi sonuçlarının karşılaştırılması, minerallerin asit üretme ve tüketme potansiyellerinin belirlenmesi için gerekmektedir. Test sonuçlarına göre 3 farklı kriterde belirlemek mümkündür;

1. NAG pH değerleri ile NAPP değerlerinin karşılaştırılması,
2. Net Nötralizasyon Potansiyeli (NNP) değerlendirme kriterleri,
3. Nötralizasyon Potansiyeli Oranı (NPR) değerlendirme kıstasları.

Statik testler bölümünde NAPP ve NAG pH değerlerinin nasıl saptandığı belirtilmektedir.

Net nötralizasyon potansiyelini bulmak için;

$$NNP = ANC - MPA \quad (3.7)$$

NPR değerini hesaplamak için ise;

$$NPR = ANC / MPA \quad (3.8)$$

bağıntıları kullanılmaktadır.

NAG pH, NAPP, NPR ve NNP değerlerinden yararlanılarak, Asit kaya drenajı (AKD) sınıflandırması olarak adlandırılan sistematik ile 3 farklı sonuca ulaşmak mümkündür [Stewart et al., 2006];

1. Asit üretmez (NAF)
2. Asit üretebilir (PAF)
3. Kesin olmayan durum (UC)

Kriterlere göre, asit üretmez (NAF) sonucuna varılabilmesi için;

$$NAF = NAPP \leq 0 \text{ ve } NAG \text{ pH} \geq 4,4 \quad (3.9)$$

$$NAF = NNP > +20 \text{ kg CaCO}_3 / \text{ton} \quad (3.10)$$

$$NAF = NPR > 1 \quad (3.11)$$

veya

$$NAF = NPR > 3 \quad (3.12)$$

Asit üretebilir (PAF) sonucuna ulaşılabilmesi için;

$$PAF = NAPP > 0 \text{ ve } NAG \text{ pH} < 4,4 \quad (3.13)$$

$$PAF = NNP < -20 \text{ kg CaCO}_3 / \text{ton} \quad (3.14)$$

$$PAF = NPR < 1 \quad (3.15)$$

veya

$$PAF = NPR \leq 1 \quad (3.16)$$

Kesin olmayan (UC) durumda ise;

$$UC = (NAPP \leq 0 \text{ ve } NAG \text{ pH} < 4,5) \text{ veya } (NAPP > 0 \text{ ve } NAG \text{ pH} \geq 4,5) \quad (3.17)$$

$$UC = -20 \text{ kg CaCO}_3 / \text{ton} < NNP < +20 \text{ kg CaCO}_3 / \text{ton} \quad (3.18)$$

$$UC = 1 < NPR < 3 \quad (3.19)$$

olmalıdır [EPA, 1993; Lapakko and Lawrence, 1993; Stewart et al., 2006; Lottermoser, 2007].

Bu araştırmada, iki yöntemi ve birden fazla sonucu karşılaştırma imkanı verebilen ilk kriterden yararlanılarak, sülfürlü cevherlerin ve tampon kapasitesine sahip minerallerin asit üretilip üretilmeyeceğinin belirlenmesi hedeflenmiştir.

Statik testlerin avantajı, basit ve sahada uygulanabilir olmalarıdır. Ancak bu testlerin sonuçları tam olarak standarda kavuşmamıştır. Bu duruma sebep, çok değişkenlik gösteren cevherler ya da atıklardır. Bu kapsamda, statik testler ile tahmini yapılan örneklerin, arazi koşullarının simülasyonunu sağlayabilecek kinetik testler ile doğrulanması, daha kesin sonuçlar verebilmektedir.

3.3. Kinetik Testler

Sülfürlü cevher veya atıkların, doğal ya da yapay oksidasyon ile büyük hacimli reaktörlerde bozundurulmasını temel alan yöntemler, kinetik testler olarak adlandırılmaktadır. Kinetik testlerde, statik metotlar sonucu elde edilen bulguların doğrulanması hedeflenmektedir. Statik yöntemlere nazaran yüksek miktarda örnek kullanılmakta ve deney süresi daha fazla (bir kaç ay hatta 2–3 yıl) olmaktadır.

Kinetik testler aynı zamanda, bakteri ya da sıcaklık kontrolü imkanı vermektedir. Kullanılacak numunelerin tane boyları ise oksijen ve suyun reaktör içerisinde yeteri kadar penetre edebilecek özellikte olması gerektiği için çok önemlidir. Bu kapsamda, daha önce yapılan çalışmalar ışığında, numune tane boyunun en az 1 mm olduğu zaman daha iyi sonuçlar alınabildiği literatürde yer almaktadır. Yürütülen çalışmalar sırasında belirli periyotlarla su ya da başka bir oksidasyon ajanı ilave edilebilmektedir. Dolayısıyla belirli aralıklarla da sızıntı suyu alınıp, pH, iletkenlik, redoks potansiyeli, sülfat ve metal konsantrasyonları gibi parametrelerin ölçülmesi gerekmektedir.

Kinetik testlerin avantajı, oksidasyon için geçen sürenin ve hızın belirlenebilir olmasıdır. Ayrıca metal ve yarı metallerin çözünüp çözünmediği anlaşılabilmektedir. Kısa ve uzun vadede su kalitesi de izlenebilmektedir. Ancak bu testlerde, herhangi bir standart yakalanması mümkün değildir.

Sahada uygulanan kinetik testler, numunenin bulunduğu yöreye has iklimde uygulandığı için, laboratuarda gerçekleştirilenlere nazaran daha gerçekçi sonuçlar vermektedir. Bu durumun, oksijen difüzyon derecesine, mineral yoğunluğuna, numuneler arasındaki suyun penetre kapasitesine, ikincil mineral oluşumuna ve mineral kompozisyonuna bağlı olduğu söylenebilmektedir. Laboratuarda yürütülen kinetik yöntemler, az miktarda numune ile ve kontrol edilebilen koşullar altında uygulanırken, saha

şartlarında yürütülen kinetik metotlar daha fazla örnek ile ve daha az kontrol edilebilen koşullarda gerçekleştirilmektedir [EPA, 1993; Lottermoser, 2007].

Kinetik testler olarak, nem hücresi, soklet ekstraksiyonu ve kolon testi metotları örnek verilebilmektedir.

3.3.1. Nem Hücresi Testi

Nem hücresi testinde, giriş ve çıkışları bulunan kapalı bir reaktör içerisinde numunelerin yükseltgenmesi sağlanarak asit üretme hızı belirlenmektedir. İlk olarak Sobek tarafından 1978 yılında, 200 gram ve 2,38 mm tane boyundan küçük maden atıkları ile kapalı plastik konteynirlarda yürütülmüştür. Bu deney kapsamında ilk 3 gün atıklara kuru hava, takip eden 3 gün ise nemli hava verilmiştir. 7. gün ise atıklara 200 mL saf su ilave edilmiştir. Haftada bir sızıntı alınarak, pH, asidite, alkalinite, iletkenlik, redoks potansiyeli, sülfat ve metal konsantrasyonları gibi parametreler ölçülmüştür.

Nem hücresi yönteminde, numunenin karakteristiğine göre test süresi ayarlanabilmektedir [Lawrence et al., 1989; EPA, 1993; Lottermoser, 2007].

3.3.2. Soklet Ekstraksiyon Yöntemi

Soklet metodunda, örnekler jeokimyasal olarak bozundurulmakta ve sızıntı suyu geri devir ettirilerek kapalı bir sistemle numunelerin sürekli yıkanması sağlanmaktadır. Bu yöntem kapsamında 2 tür çalışma mevcuttur. İlk olarak Singleton ve Lavkulich (1978) araştırmacıları tarafından 70 °C'de 6 hafta, asetik asit ya da saf su kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Diğer çalışma ise Sobek tarafından 1978 yılında, 25 °C'de saf su ile yürütülmüştür.

Coastech araştırma merkezinde yapılan (1989) araştırma sonucunda, asetik asit ile yürütülen çalışmaların tam olarak gerçeği yansıtmadığı ileri sürülmüştür.

Bu test, diğer kinetik yöntemlere göre daha kısa sürdüğü için, uzun sürede oksidasyona uğrayan oluşumlar için zaman problemi açısından daha uygun olabilmektedir [Lawrence et al., 1989; EPA, 1993; Lottermoser, 2007].

3.3.3. Kolon Testi

Kolon testleri, silindirik ya da benzeri konteynır tarzı (pleksi-cam ya da plastik malzemeden olabilir) reaktörlerde gerçekleştirilmektedir. Reaktörlere belirli periyotlarda su eklenerek çalışmalar sürdürülmektedir. Bu periyot birkaç gün veya haftadan oluşabilmektedir. Aynı zamanda sızıntı sularında spesifik zaman aralıklarında alınması gerekmektedir. Tane boyu seçimi, tüm kinetik test metotlarında olduğu gibi kolon testlerinde de çok önemlidir. 1 mm tane boyu üstüne çıkılması literatürde önerilmektedir. 1.6 mm tane boyu ile yürütülen çalışmalar mevcuttur.

Soklet yöntemine göre daha kolay bir düzeneğe oluşmaktadır. Basitçe kontrol edilebilir olması avantajıdır. Dolayısıyla kireç ve bakteri ilavesi gibi hamleler uygulanabilmektedir. Ancak bu yöntem, uzun süre ve yüksek maliyet gerektirmektedir. Ayrıca fazla miktarda numune içerdiğinden, reaktör içerisinde suyun homojen bir şekilde hareket edememesi problemi ile karşılaşmak mümkün olabilmektedir [Lawrence et al., 1989; EPA, 1993; Mylona et al., 2000; Lottermoser, 2007].

4. MATERYAL ve METOT

Bu çalışmada Balıkesir – Balya yöresinden sağlanan, asit üretebilen (pirit, galenit, sfalerit ve kalkopirit) ve asit tüketebilen (kuvars ve kalsit) mineral örneklerinin yanında bir kil minerali olan beydellit'in statik testler ile asit üretme ve nötralizasyon potansiyelleri belirlenmek istenmiştir. Bu kapsamda ABH ve NAG metotları kullanılmıştır. Araştırma çerçevesinde öncelikle mineralojik ve kimyasal analizler daha sonra deneysel çalışmalar yürütülmüştür.

Ayrıca hacmen % 5, % 10, % 20 ve % 30'luk hidrojen peroksit çözeltilerinin pirit, galenit ve sfalerit cevherleri ile gerçekleştirdiği ekzotermik reaksiyonları sonucunda meydana gelen sıcaklık değişimlerinin araştırılması tamamlanmıştır.

4.1. Mineralojik ve Kimyasal Analizler

Mineralojik analizler, cevherlerin ya da atıkların kompozisyonlarının belirlenmesi amacı ile yürütülmektedir. AMD ya da AKD potansiyelinin tahmin edilebilmesi için ise mineralin içerdiği kükürt oranının kimyasal yöntemler ile saptanması mutlaka gerekmektedir. Çünkü kükürt oranları, numunelerin MPA değerlerinin hesaplanmasında kullanılmaktadır. Ayrıca numunelerde silikatların, karbonatların ve metallerin hangi oranlarda bulunduklarının, mineralojik analizlerle tespiti de önem arz etmektedir.

Statik ve kinetik test uygulamalarından önce mineralojik analizlerin gerçekleştirilmesi, madencilik sahasında asit üretme ve tüketme kapasitelerinin belirlenmesi için gerekli verilerin elde edilmesi anlamına gelmektedir.

4.1.1. Minerallerin X Işını Floresan (XRF) Kimyasal Analizleri

Araştırılan mineral örnekleri, toz haline getirildikten sonra pelletler halinde sıkıştırılarak XRF cihazında (EDX-6000B) analizin gerçekleştirilmesi için hazır hale getirilmiştir. XRF analizinde, örneklerin kükürt içeriklerinin doğru bir şekilde belirlenebilmesi için son derece hassas çalışılmıştır.

Çizelge 4.1. Araştırılan Minerallerin XRF ile Belirlenen Kükürt (S) Oranları.

Örnek	% Kükürt (S)
<i>Sfalerit (ZnS)</i>	10,35
<i>Galenit (PbS)</i>	15,60
<i>Pirit (FeS₂)</i>	19,76
<i>Kalkopirit (CuFeS₂)</i>	15,39
<i>Kuars (SiO₂)</i>	0,516
<i>Kalsit (CaCO₃)</i>	0,1
<i>Beydellit</i>	0,08

Beklendiği gibi, sülfürlü cevherlerin kükürt oranları oldukça yüksek çıkmıştır. Kuars, kalsit ve beydellit mineralleri ise arzu edilen şekilde çok az kükürt içermektedirler.

Kükürt oranlarının tespitinin yanı sıra, XRF analizinde numunelerin, SiO₂, CaO, PbO, ZnO, Fe₂O₃ ve CuO içerikleride tanımlanabilmektedir.

Çizelge 4.2. XRF Analizi Yapılan Minerallerin Kükürt Haricindeki Parametreler Bazında Yüzdeleri.

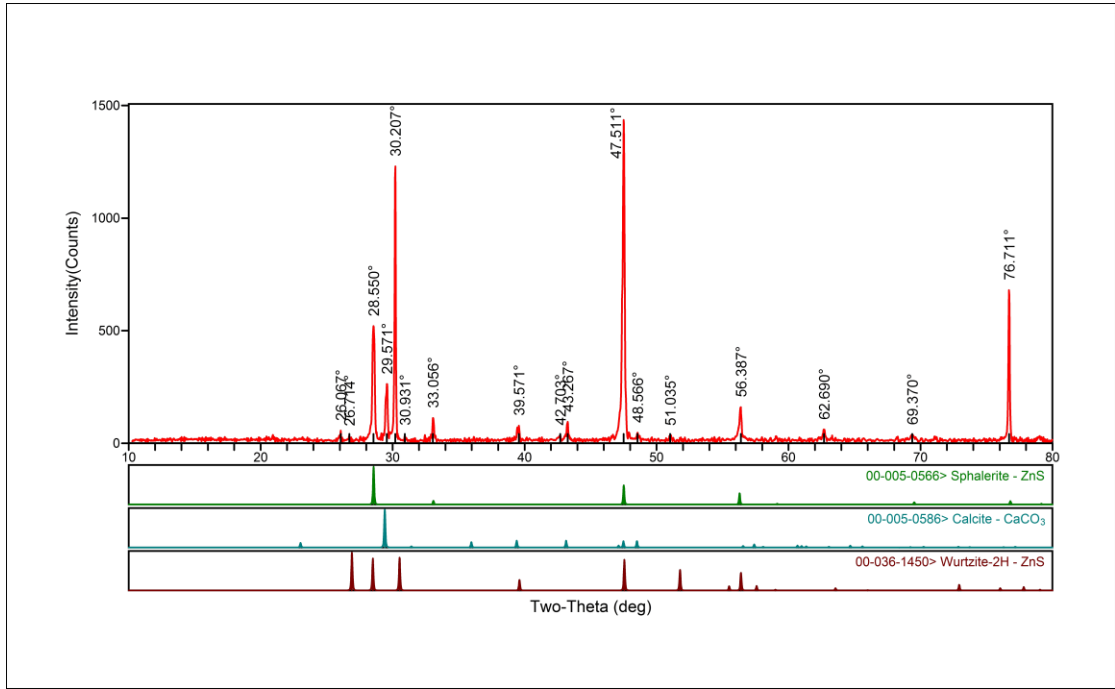
Örnek	SiO ₂	CaO	PbO	ZnO	Fe ₂ O ₃	CuO
Sfalerit (ZnS)	6,42	17,3	1,72	24,2	4,89	0,69
Galenit (PbS)	7,23	< 0,5	73,4	< 0,5	2,32	< 0,5
Pirit (FeS₂)	7,71	< 0,5	5,21	< 0,5	27,88	< 0,5
Kalkopirit (CuFeS₂)	6,72	< 0,5	2,8	6,1	24,67	18,89
Kuvars (SiO₂)	66,9	23,35	1,26	< 0,5	4,02	< 0,5
Kalsit (CaCO₃)	10,42	81,6	< 0,5	< 0,5	4,61	< 0,5
Beydellit	58,1	0,9	< 0,5	< 0,5	7,61	< 0,5

Sonuçlar ışığında, sfalerit haricinde kalan minerallerin saflıklarının çok daha yüksek olduğu belirtilebilmektedir. Daha net konuşabilmek için XRD sonuçlarını incelemek ve daha sonra statik testler sonucunda çözeltiye geçen metal, yarı metal ve ametal konsantrasyonlarını tespit etmek gerekmektedir.

4.1.2. Minerallerin X Işını Difraksiyon (XRD) Analizleri

Araştırılan minerallerin x ışını difraksiyonları, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında belirlenmiştir. Elde edilen XRD verilerine göre minerallerin kompozisyonları hakkında daha fazla yorum yapılabilmektedir.

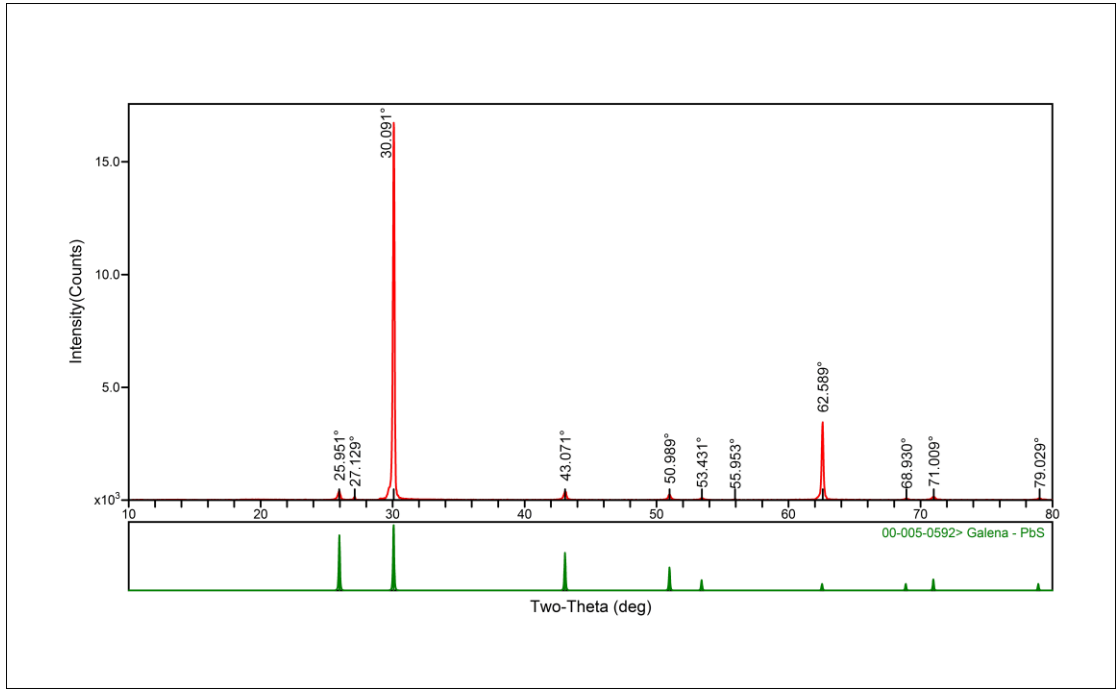
Çalışma kapsamında kullanılan sfalerit cevheri bünyesinde, kristal yapısı farklı olan vürtzit ve kalsit minerali pikleri de Şekil 4.1.'de görülmektedir.



Şekil 4.1. Sfalerit Mineralinin X Ray Deseni.

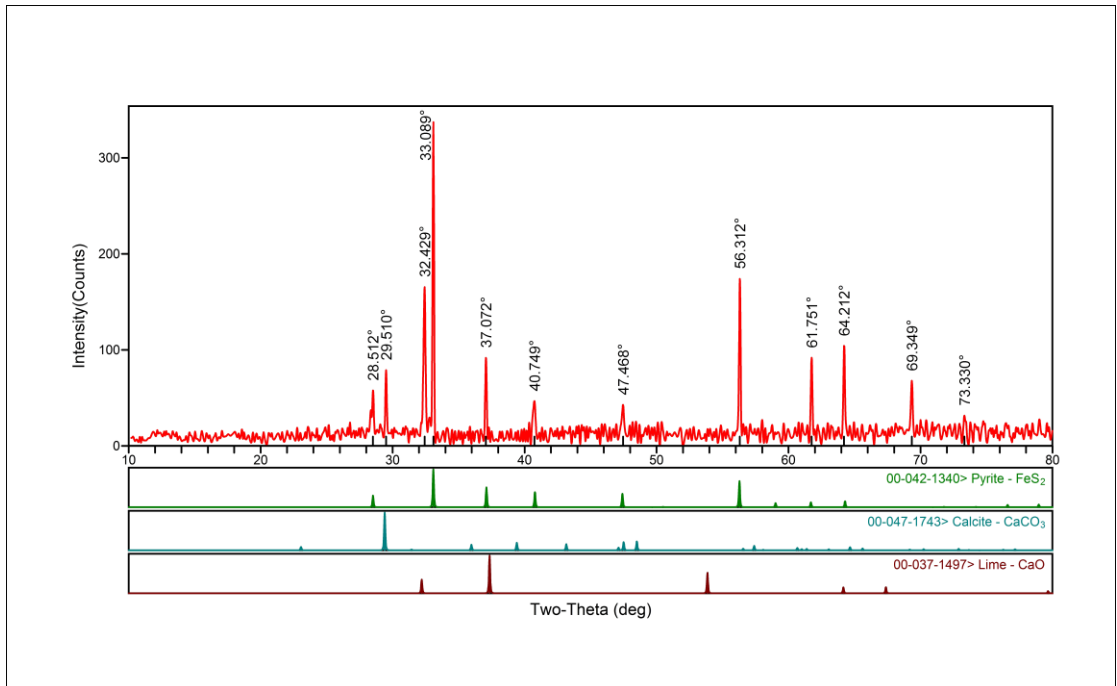
XRF sonucu sfalerit için silikat oranının da kalsit ile birlikte yüksek olduğu belirlenmişti. Bu durum, sfalerit mineralinin saflığını düşürmekte ve asit potansiyelini ise büyük ihtimal ile etkilemesi beklenmektedir.

Galenit cevheri için XRD analizi neticesinde, oldukça saf olduğu söylenebilmektedir. Aynı şekilde XRF sonuçları da bu saptamayı doğrulamaktadır. Şekil 4.2.'de galenit minerali pikleri çok net görülmektedir.



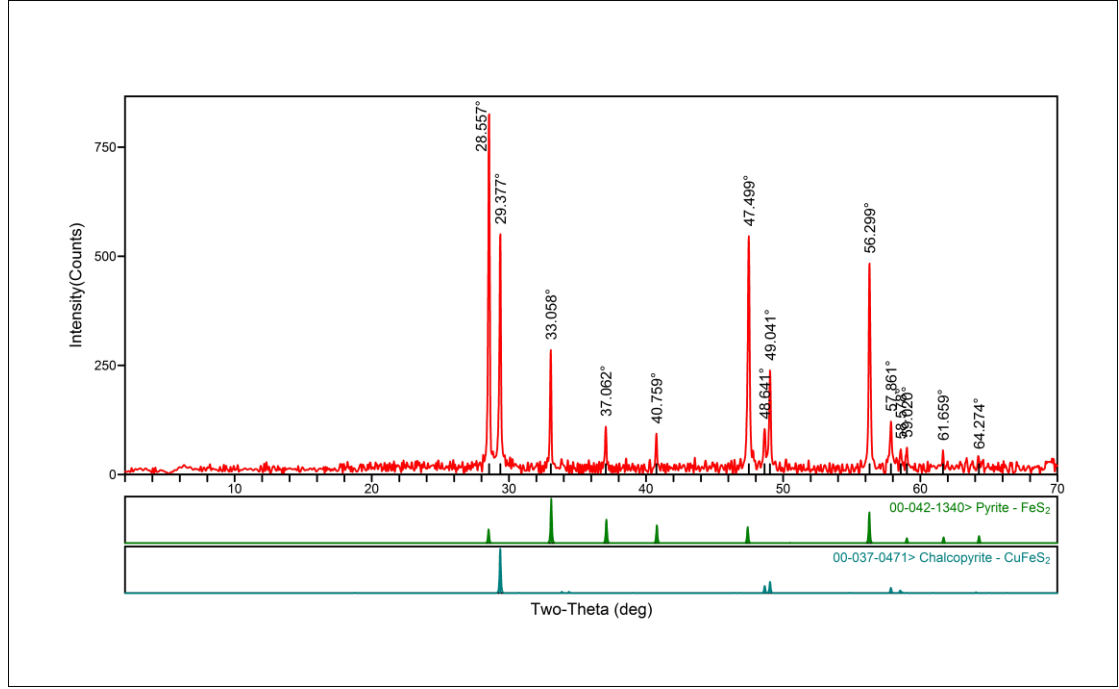
Şekil 4.2. Galenit Cevherine Ait X Ray Difraktomu.

Araştırılan pirit cevherinin XRD sonuçları ışığında, çok az kalsit ve kirecin, piritle birlikte bulunduğu anlaşılmaktadır. Pirit için de Şekil 4.3.'de rahatlıkla görüldüğü gibi, saflığının yüksek olduğundan söz edilebilmektedir.



Şekil 4.3. Pirit Minerali X Işını Difraksiyonu.

Saflık derecesi yüksek kalkopirit cevheri için Cu, Fe ve S oranlarının çok yakın çıkması gerekliliği literatürde yer almaktadır. İncelenen kalkopirit örneğinin XRF sonuçlarında da, bu elementlerin oranları yaklaşık olarak aynı çıkmakta ve kalkopirit saflığının yüksek olduğu rahatlıkla söylenebilmektedir.

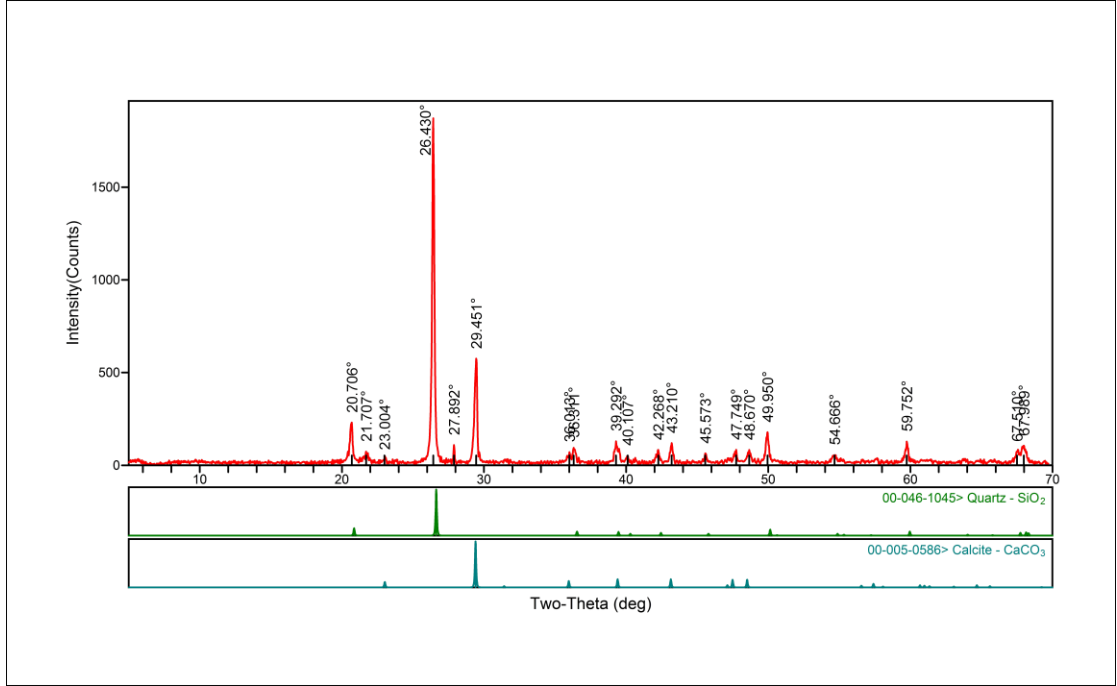


Şekil 4.4. Kalkopirit Cevherinin XRD Analizi.

Şekil 4.4.'de, kalkopirit için XRD sonuçları incelendiğinde, XRF sonuçlarını doğrular nitelikte olduğu çok açık görülmektedir. Ayrıca kalkopirit mineralinin yanında pirit cevherinin de bulunduğu bu sonuçla tespit edilmiştir.

Sülfürlü cevherler için XRD analizleri neticesinde, sfalerit haricinde kalan minerallerin saflığının oldukça yüksek olduğu saptaması yapılabilmektedir. Sfalerit kompozisyonu için ise daha kompleks yapıda olduğu söylenebilmektedir.

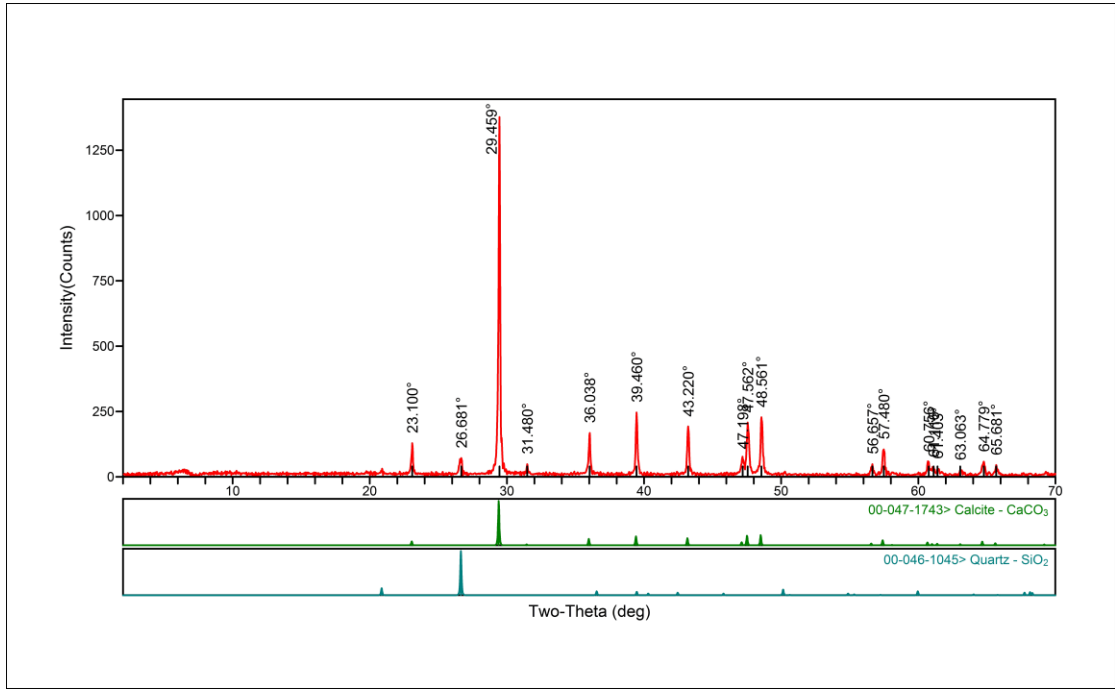
Asit tüketme potansiyelinin bulunduğu düşünülen kuvars minerali için gerçekleştirilen XRD analizi sonucunda, kuvars niteliklerinin taşındığı buna ek olarak, kalsit oluşumunun da var olduğu Şekil 4.5. üzerindeki piklerle net olarak görülmektedir.



Şekil 4.5. Kuvars Mineralinin X Işını Deseni.

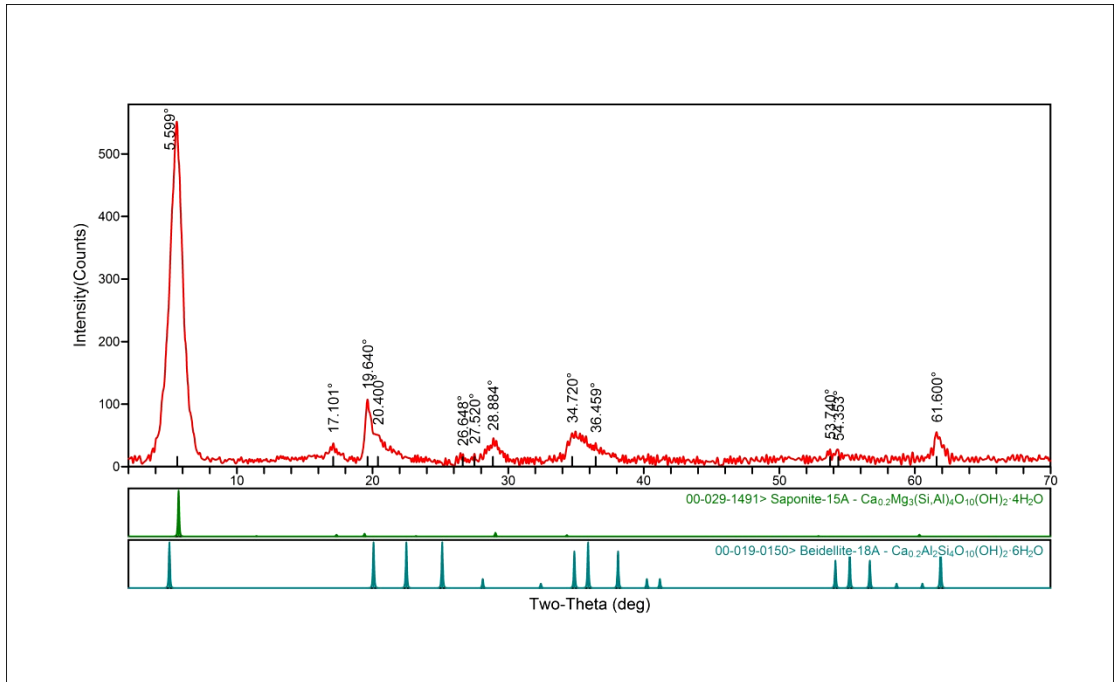
Çalışma kapsamında incelenen kuvars bünyesinde, yüksek oranda kalsit mineralinin bulunması, örneğin asit tüketme kapasitesini arttıracak anlamına gelmektedir. Kuvars için XRD sonuçları, XRF analizi neticesini doğrular niteliktedir.

Kalsit minerali için ise XRD analizi sonucunda, saflığının çok yüksek olduğu söylenebilmektedir. Aynı zamanda içerisinde az miktarda kuvars barındırdığı, Şekil 4.6.'daki piklerden çıkarılabilmektedir.



Şekil 4.6. Kalsit Mineraline Ait X Ray Difraktomu.

Son olarak, beydellit minerali için x-ray grafiği belirlenmiştir. Bir kil minerali olan beydellit için de saflık derecesinin son derece yüksek olduğu Şekil 4.7. baz alınarak söylenebilmektedir.



Şekil 4.7. İncelenen Beydellit Minerali Örneğinin X Işını Difraktomu.

4.2. Deneysel Çalışmalar

4.2.1. Net Asit Üretme Potansiyeli (NAPP)'nin Belirlenmesi

Araştırılan minerallerin net asit üretme potansiyelleri'ni belirlemek için Shu ve arkadaşları tarafından 2001 yılında geliştirilen ve klasik Sobek metodu esaslarına dayanan yöntem kullanılmıştır. Bu yöntem çerçevesinde, 105 °C'de 1 gün etüvde kurutulan, beydellit mineralinin yanında Balıkesir – Balya yöresinden sağlanan 60 mikronmetre'den küçük tane boyundaki, asit üretebilen (pirit, galenit, sfalerit ve kalkopirit) ve asit tüketebilen (kuvars, kalsit) mineraller örneklerinin her birinden 1 gram alınmış ve 50 mL hacimli beherlere konulmuştur (Şekil 4.8.).



Şekil 4.8. ABH Testi Numunelerinin Hazırlanması.

Üzerlerine 25 mL, 0.2 M hidroklorik asit ilave edilmiştir. Örnekler 3 saat boyunca 90 °C de ısıtılmıştır. Daha sonra numuneler oda sıcaklığında soğumaya bırakılmış ve ardından pH ve iletkenlik değerlerine bakılmıştır. 0.1M NaOH ile pH 4.5 ve pH 7.0 oluncaya kadar titre edilerek ve sarfiyat değerleri not alınmıştır. Son olarak sarfiyat değerleri kg H₂SO₄/ton olarak hesaplanmıştır [Sobek et al., 1978; Shu et al., 2001]. Bu yöntem, her bir mineral için 3 kez tekrar edilerek ortalama değerler alınmıştır.

Hesaplamalar, 3. bölümde klasik Sobek metodunda değinilen bağıntılara göre gerçekleştirilmiştir. Minerallerin öncelikle ANC değerleri daha sonra MPA ve son olarak da NAPP değerleri bulunmuştur.

MPA değerlerinin bulunması için gereken % S değerleri, mineralojik ve kimyasal analizlerde bahsedildiği gibi her bir mineral için X-Ray F cihazı ile saptanmıştır. Çizelge 4.3.'de klasik Sobek metodu sonucu elde edilen veriler görülmektedir. Beklendiği gibi sülfürlü cevherlerin MPA ve dolayısıyla NAPP değerleri oldukça yüksek çıkmıştır. Tam aksine kuvars, kalsit ve beydellit mineralleri için ise ANC değerleri oldukça yüksek, NAPP değerleri ise doğal olarak son derece düşüktür. Bunun yanısıra MPA değerleri ise çok az kükürt barındırdıkları için ihmal edilebilir. Ancak araştırma kapsamında bu değerler de hesaba katılmıştır. Klasik Sobek testi neticesinde, sülfürlü cevherlerden galenit, pirit ve kalkopirit için net asit üretme potansiyeli değerlerinin gayet yüksek, sfalerit minerali için ise asit potansiyelinin olduğu fakat diğerlerine nazaran daha az asit ürettiği rahatlıkla söylenebilmektedir. Ayrıca, kalsit mineralinin, asit tüketme kapasitesinin kuvars ve beydellit minerallerine göre daha fazla olduğu net olarak belirtilebilmektedir. ABH yöntemi sonucunda, en yüksek çözelti pH değeri (7,87), arzu edilen şekilde kalsit mineraline aittir. En düşük ise beklendiği gibi pirit'e aittir (0,93). En yüksek çözünme oranı, Çizelge 2.6'da belirtildiği gibi kalsit minerali, en düşük ise galenit minerali için geçerlidir. Galenit ve kalkopirit minerallerinin çözünme oranlarının düşük olması, reaksiyonlar sonucu meydana getirdikleri ikincil mineraller olduğu düşünülmektedir.

Beydellit mineralinin, 1:10 oranında saf su ile 24 saat karıştırılması ile elde edilen pH değeri, 10 mertebelerine ulaşırken, bu mineralin 25 mL 0,2N HCl asit ile muamelesi sonucu ancak pH 2,5 seviyelerine vardığı görülmektedir. Bu seviye kalsit için 7 değerinin üzerine çıktığından kalsit, beydellite göre nötralizasyon kapasitesi daha yüksek bir mineraldir. Ancak beydellit minerali de saf su ile iyi bir alkali çözelti ürettiği için madencilik sahasında nötralizasyon ajanı olarak düşünülebilmektedir.

Bir diğerkarpıcı sonuç, pirit cevherinin ANC değeriinin, kalkopirit, galenit ve sfalerite göre daha yüksek oluğudur. ANC değeriindeki bu ayırım, çözelti asiditelerindeki farklardan kaynaklanmaktadır. Pirit haricinde kalan sfalerit, galenit ve kalkopirit sülfürlü cevherleri için pH 4,5–7 arası sarfiyat dolayısıyla asidite çok yüksektir. Bu durum, pH 4,5–7 aralığında bu cevherlerin çözeltiilerinde meydana gelen ikincil mineraller ile açıklanabilmektedir.

Çizelge 4.4.'de ise ABH testi sonucu her bir mineral çözeltiilerinin içerdikleri element konsantrasyonları verilmektedir. Sonuçlara göre, sfalerit cevheri için Ca ve Si konsantrasyonlarının yüksek oluşu, bu mineralin bulunduğumadencilik sahasında saflık derecesinin düşük olduğunu bir kez daha kanıtlamaktadır. Bu elementlerin yüksek oranda bulunması, sfalerit mineralinin asit tüketme kapasitesini de arttırmaktadır. Kalkopirit ve galenit için ise silisyum konsantrasyonları yaklaşık 700 mg/L civarındadır ve oldukça fazladır. Ancak bu iki mineral için kalsiyum derişimi düşük olduğundan, nötralizasyon potansiyelleri sınırlanmaktadır. Pirit mineralinde, ABH testi sonucunda, kalsiyum ve silisyum konsantrasyonları, beklendiğı gibi düşük seviyelerde kalmıştır. Beydellit mineralinin ise nötralizasyon potansiyelinin fazla olduğu, Ca, Sr ve Si konsantrasyonlarındaki yükseklikten anlaşılabilmektedir. Kuvars minerali çözeltisinde bulunan Si^{4+} konsantrasyonunun (462,5 mg/L) ise kalkopirit, galenit ve sfalerite oranla düşük olmasının sebebi bu iyonun Cl^- iyonu ile tuz oluşturduğunun bir göstergesi olabilmektedir.

Çizelge 4.3. Minerallerin ABH Testi Sonuçları.

Örnek	ABH pH değeri	ABH İletkenlik değeri (mS/cm)	pH 4.5 sarfiyat (mL) (0.1M NaOH)	pH 7 sarfiyat (mL) (0.1M NaOH)	Çözünme Oranı (%)	% Kükürt	MPA (kgH ₂ SO ₄ /ton)	ANC (kgH ₂ SO ₄ /ton) (pH 7)	NAPP (kgH ₂ SO ₄ /ton)
Sfalerit (ZnS)	1,71	10,31	20,40	52,70	7,87	10,35	316,71	-13,23	329,94
Galenit (PbS)	1,42	14,10	34,50	77,20	1,41	15,60	477,36	-133,28	610,28
Pirit (FeS₂)	0,93	31,30	40,84	45,66	6,34	19,76	604,65	21,27	583,38
Kalkopirit (CuFeS₂)	1,63	13,79	29,1	79,9	1,97	15,39	470,93	-146,51	617,44
Kalsit (CaCO₃)	7,87	11,27	—	—	23,62	0,1	3,06	>245	<-245
Kuvars (SiO₂)	2,48	4,82	11,6	32,8	10,75	0,516	15,79	84,28	-68,49
Beydellit	2,52	1,70	6,1	14,4	16,45	0,08	2,44	174,44	-172

Çizelge 4.4. ABH Testi Sonunda Çözeltiye Geçen Metal, Yarı Metal ve Ametal Konsantrasyonları (mg/L).

Örnek	S	Fe	Mn	Pb	Zn	Mg	Cu	Si	Ca	Sr	K	Na
Sfalerit (ZnS)	5,753	43,82	37,91	105,2	84,61	28,13	0,089	704,8	457,8	0,343	12,1	117,4
Galenit (PbS)	2,798	4,906	0,937	401,0	10,14	3,017	0,001	731,6	39,68	0,127	9,757	91,66
Pirit (FeS ₂)	95,54	230,5	7,116	88,58	139,0	77,18	20,75	25,03	99,16	0,765	13,53	12,44
Kalkopirit (CuFeS ₂)	68,47	89,31	1,206	13,64	128,1	7,968	10,15	731,7	85,64	0,463	15,04	101,7
Kalsit (CaCO ₃)	14,65	0,022	0,085	0,029	0,115	24,46	-	9,39	Çok yüksek	Çok yüksek	16,78	40,22
Kuvars (SiO ₂)	13,57	288,8	Çok yüksek	1,87	7,708	38,13	2,21	462,5	98,08	0,377	74,39	82,14
Beydellit	2,959	175,1	0,392	35,07	1,133	23,48	0,092	367,5	77,38	Çok yüksek	74,49	84,25

4.2.2. Net Asit Üretimi (NAG)'nin Belirlenmesi

105 °C de 1 gün etüvde kurutulan, ABH testinde kullanılan mineral örneklerinin her birinden 2.5 gram alınmış ve 500 mL hacimli balon joje'ye konulmuştur. Şekil 4.9.'da görüldüğü gibi, üzerlerine % 15'lik Hidrojen peroksit (pH=4.5'a ayarlandı, 0.1M NaOH ile) çözeltisi ilave edilerek ve örnekler 24 saat çeker ocakta beklemeye bırakılmıştır [Weber et al., 2005].



Şekil 4.9. NAG Testi Numunelerinin 24 Saat Bekleme Süresi Sonrası Durumu.

24 saat sonrasında örnekler yaklaşık 1 saat boyunca kaynatılmıştır (Şekil 4.10.).



Şekil 4.10. Sfalerit Mineralinin NAG Testi Sürecinde Kaynatılması.

Daha sonra numuneler oda sıcaklığında soğumaya bırakılmış ve ardından pH değerlerine bakılmıştır. Eğer NAG pH değerleri 2'den büyük ise 0.1 N Sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi ile, NAG pH değerleri ≤ 2 ise 0.5M NaOH ile pH 4.5 ve pH 7.0 oluncaya kadar titre edilmiş ve sarfiyatlar belirlenmiştir. Son olarak sarfiyat değerleri kg H₂SO₄/ton olarak hesaplanmıştır [Finkelman and Giffin, 1986; Shu et al., 2001]. Ancak bu çalışma da sadece NAG pH değerleri kullanılmıştır. Çünkü NAPP değerleri ile NAG pH değerleri kıyaslanarak minerallerin asit oluşturma potansiyelleri belirlenmek istenmiştir [Stewart et al., 2006]. Her bir mineral için 3 defa uygulanan bu yöntem sonucu ortalama değerler alınmıştır. Çizelge 4.5.'te NAG testi sonucu elde edilen veriler görülmektedir.

Çizelge 4.5. Net Asit Üretimi Testi Sonuçları.

Örnek	NAG pH değeri	NAG İletkenlik değeri (mS/cm)	pH 4.5 sarfiyat (mL) (0.1M NaOH)	pH 7 sarfiyat (mL) (0.1M NaOH)	Çözünme Oranı (%)
<i>Sfalerit (ZnS)</i>	6,73	1,63	—	27,40	16,81
<i>Galenit (PbS)</i>	3,38	0,27	1,35	3,70	1,11
<i>Pirit (FeS₂)</i>	1,91	4,22	73	82,40	17,05
<i>Kalkopirit (CuFeS₂)</i>	2,64	1,90	15,6	96,10	18,05
<i>Kalsit (CaCO₃)</i>	11,66	0,49	—	—	4,95
<i>Kuvars (SiO₂)</i>	6,80	0,28	—	0,18	2,51
<i>Beydellit</i>	7,32	0,09	—	—	5,82

NAG testi sonuçları ışığında, araştırılan mineraller içerisinde en düşük pH mertebesine sahip mineral beklendiği gibi pirit olarak gözükmemektedir. Pirit'in NAG çözeltisini pH 4,5 seviyelerine çıkarmak için diğer minerallere göre çok daha fazla kostik çözeltisi harcanmıştır. Kalkopirit ve sfalerit için ise pH 4,5–7 seviyeleri arasında oldukça yüksek sarfiyat değerleri saptanmıştır. Bu cevherler için ikincil mineral oluşturma potansiyellerinin çok yüksek olduğu ABH testinde de belirtilmişti. Ayrıca sfalerit NAG çözeltisi içerisinde Zn²⁺ serbest iyonlarının bulunması ve Zn(OH)₂ çökeleğinin oluşabilmesi, bu sarfiyat değerinin yukarılara çıkmasına bir başka sebep olarak düşünülmektedir.

Galenit cevheri için NAG pH mertebesi 3,38 çıkmasına rağmen sarfiyat değerlerinin oldukça düşük çıkmasının sebebi, galenit çözeltilerinde kolaylıkla oluşabilen $PbSO_4$ (anglesit) bileşiğinin serbest Pb^{2+} iyonlarını önlemesi olarak yorumlanabilmektedir [Jennings et al., 2000]. Aynı şekilde, galenitin hidrojen peroksit varlığında çözünme oranının düşük çıkmasında da anglesit oluşumu baş sorumlu olarak görülmektedir.

Asit tüketebilen mineraller için NAG testi sonuçları beklendiği gibi çıkmıştır. Kalsit minerali 11,66 gibi oldukça yüksek pH değerine ulaşırken, kuvars ve beydellit mineralleri nötr pH seviyelerine çıkabilmektedir. Çözünme oranlarının düşük seviyelerde kalması, kuvars için neredeyse inert olduğundan son derece normaldir. Hidrojen peroksit ajanı daha çok sülfürlü oluşumları çözeltiliye geçirebilecek kapasitede olduğundan beydellit ve kalsit için de düşük çıkan çözünme oranları gayet doğaldır.

Çizelge 4.6.'da ise NAG testi sonucunda solüsyona geçen element konsantrasyonları verilmektedir.

Çizelge 4.6. NAG Testi Sonunda Çözeltiye Geçen Metal, Yarı Metal ve Ametal Konsantrasyonları (mg/L).

Örnek	S	Fe	Mn	Pb	Zn	Mg	Cu	Si	Ca	Sr	K	Na
Sfalerit (ZnS)	764,1	0,005	15,44	2,191	495,1	3,252	0,013	0,817	412,4	0,102	3,31	14,17
Galenit (PbS)	54,09	0,025	0,61	7,766	52,62	2,047	0,644	0,784	15,4	0,073	5,167	16,8
Pirit (FeS ₂)	810,2	408,8	—	0,315	4,877	3,525	6,486	2,046	8,050	0,054	8,973	22,4
Kalkopirit (CuFeS ₂)	652,2	153,1	0,225	—	283,6	1,757	Çok Yüksek	1,251	22,92	0,106	6,891	11,66
Kalsit (CaCO ₃)	15,58	0,001	0,001	0,005	0,061	0,055	—	5,914	71,94	0,514	23,03	30,68
Kuvars (SiO ₂)	54,58	0,105	1,807	0,001	0,136	3,216	0,115	3,162	43,57	0,112	8,502	17,97
Beydellit	8,207	11,8	0,023	0,215	0,18	16,35	0,018	104,3	7,798	0,256	15,59	42,81

NAG testi sonucunda, sfalerit, pirit ve kalkopirit sülfürlü cevherlerin çözeltilerinde kükürt konsantrasyonu beklendiği gibi son derece yüksek çıkmaktadır. Galenit NAG solüsyonunda ise kükürt ve kurşun derişimlerinin düşük oluşu, serbest Pb^{2+} iyonlarının SO_4^{2-} iyonları ile anglesit oluşturarak kükürtü bağlaması ile açıklanabilmektedir.

Sfalerit mineralinde, çinko ve kükürt derişimlerinin yanında kalsiyum konsantrasyonu da yüksek çıkmaktadır. Daha önce de belirtildiği şekilde, araştırılan sfalerit örneğinde kalsit varlığı bir kez daha kanıtlanmaktadır.

Kalsit, kuvars ve beydellit mineralleri için ise kükürt ve ağır metal konsantrasyonları çok düşüktür. Bu durum, sülfürlü cevherlerin nötralizasyonu için düşünülen bu minerallerin madencilik sahasında aktif, pasif veya yenilikçi arıtma teknikleri içerisinde kullanılabileceğini tekrar göstermektedir.

4.2.3. Net Asit Üretme Potansiyeli ve Net Asit Üretimi Testleri Sonuçlarının Karşılaştırılması

ABH ve NAG testleri neticesinde, incelenen mineral örneklerinin NAPP ve NAG pH değerleri baz alınarak AKD sınıflamaları Çizelge 4.7. ve Çizelge 4.8.'de belirlenmiştir.

Çizelge 4.7. Sülfürlü Minerallerin AKD Sınıflandırması.

Örnek	NAPP (kg H ₂ SO ₄ /ton)	NAG pH	AKD Sınıflandırması
<i>Sfalerit (ZnS)</i>	329,94	6,73	Kesin değil (UC)
<i>Galenit (PbS)</i>	610,28	3,38	Asit üretebilir (PAF)
<i>Pirit (FeS₂)</i>	583,38	1,91	Asit üretebilir (PAF)
<i>Kalkopirit (CuFeS₂)</i>	617,44	2,64	Asit üretebilir (PAF)

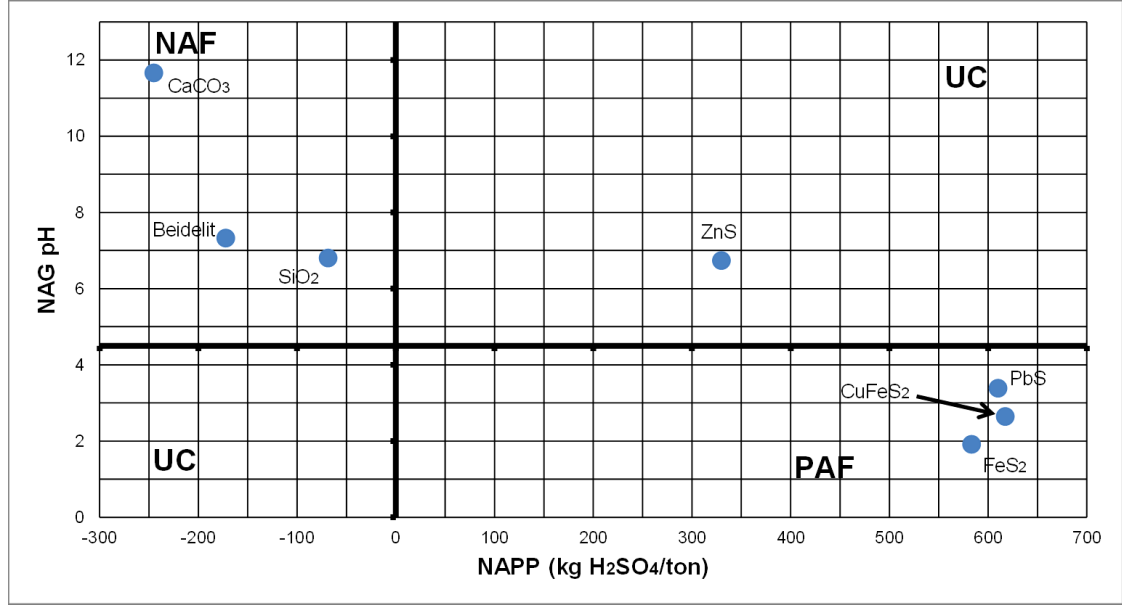
Sfalerit minerali için tam olarak asit üretebilir veya üretmez denememektedir. Sfalerit haricindeki sülfürlü cevherler için ise rahatlıkla asit ürettikleri, dolayısıyla asit maden drenajı kaynağı oldukları ya da katkı verdikleri belirtilebilmektedir.

Çizelge 4.8. Alkali Mineraller ve Kuvars Mineralinin AKD Sınıflandırması.

Örnek	NAPP (kg H ₂ SO ₄ /ton)	NAG pH	AKD Sınıflandırması
<i>Kalsit (CaCO₃)</i>	<-245	11,66	Asit üretmez (NAF)
<i>Kuvars (SiO₂)</i>	-68,49	6,80	Asit üretmez (NAF)
<i>Beydellit</i>	-172	7,32	Asit üretmez (NAF)

Alkali mineraller için ise arzu edilen şekilde asit üretmez formda oldukları söylenebilmektedir. İçlerinden en güçlü nötralizasyon ajanı kalsit olurken, beydellit minerali onu takip etmektedir. Kuvars için, çözünürlüğü çok az olduğundan, AMD probleminin çözümünde kullanılmasında verimli sonuçlar alınamayacağı tahmin edilmektedir.

Karşılaştırma sonuçlarının grafik üzerinde daha net anlaşılabilmesi için, minerallerin NAPP ve NAG pH değerlerine karşılık gelen noktalar Şekil 4.11.'de görülmektedir.



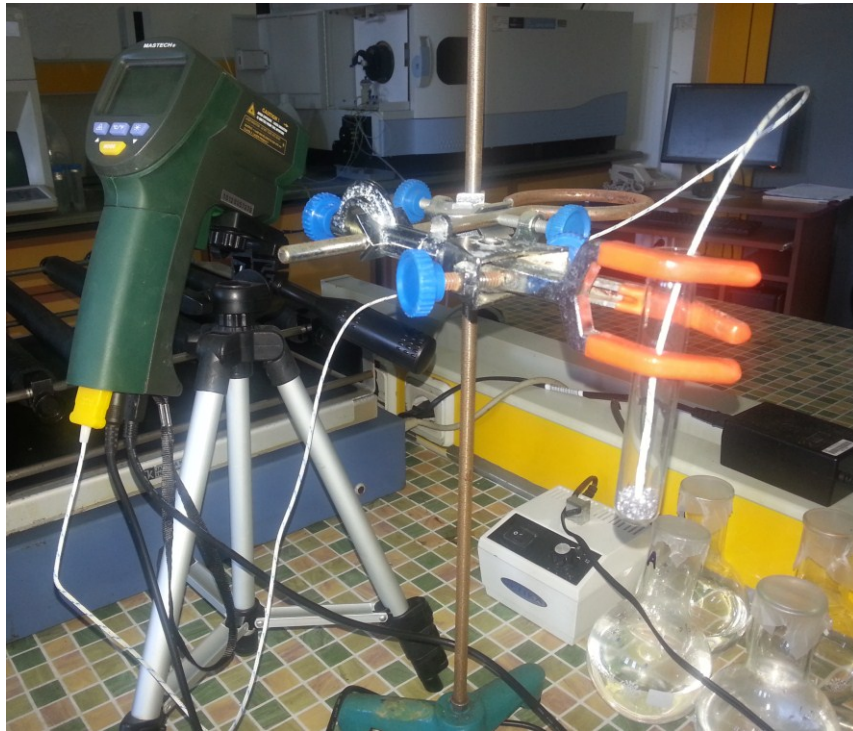
Şekil 4.11. Araştırılan Minerallerin AKD Sınıflaması.

Grafikte NAPP değerinin sıfır "0" olduğu x eksenine dik olarak y eksenine paralel doğru çizilmiştir. Aynı şekilde NAG pH 4,5 kriterine dayanarak, bu noktaya dik x eksenine paralel bir doğru daha çizilmiş ve grafik alanı dörde bölünmüştür. Bölüm 3.2.'de bulunan 1. kriter gereğince yapılan bu işlem sonucu bölünmüş alanlar NAF, PAF ve UC sınıflarına göre ayrılmıştır. Sflerit mineralinin, grafiğin sağ üst bölgesinde kalan UC alanında kaldığı, diğer sülfürlü cevherlerin ise PAF yani asit üretiminin gerçekleşebileceği alanı belirten bölgede kaldığı görülmektedir. Aynı grafik içerisinde, kuvars, kalsit ve beydellit minerallerinin de statik test sonuçları çerçevesinde NAF yani asit üretiminin mümkün olmadığı alanda bulundukları rahatlıkla söylenmektedir.

4.3. Pirit, Galenit ve Sfalerit Minerallerinin Hidrojen Peroksit ile Gerçekleştirdiği Ekzotermik Reaksiyonlar

Pirit, galenit ve sfalerit minerallerinin değişik H_2O_2 konsantrasyonları ile (%5, %10, %20, %30) gerçekleştirdiği reaksiyonlar sonucu meydana gelen sıcaklık değişimleri belirlenmiştir.

Her bir mineral tekil olarak çalışılmış ve her birinden ($105\text{ }^{\circ}\text{C}$ etüvde kurutuldu) 2,5 gram alınarak cam falcon tüplerine konulmuştur. Mastech marka termometre (termocouple), falcon tüpüne, örnekle temas edecek şekilde daldırılmış ve anlık ölçüm yapılmıştır (Şekil 4.12.). Üzerine stokiyometrik olarak hesaplanan H_2O_2 hacmi ilave edilmiş ve reaksiyonun tamamen gerçekleşmesi beklenmiştir. Her bir mineral için eklenen H_2O_2 hacmi, reaksiyona giren mineral ve H_2O_2 mol sayılarında yaşanan farklılıklar sonucu değişkenlik göstermiştir.

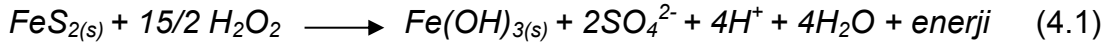


Şekil 4.12. Sülfürlü Mineraller ile H_2O_2 Tepkimeleri Deney Düzeneği.

Şekil 4.12.'de Hidrojen peroksit çözeltilerinin sülfürlü cevherler ile tepkimesinin gerçekleştirildiği deney düzeneği görülmektedir.

4.3.1. Pirit Mineralinin Hidrojen Peroksit ile Reaksiyonu

1 mol pirit minerali 15/2 mol H₂O₂ ile reaksiyona girmektedir [Weber et al., 2005];



1 mol pirit = 119,97 g, 15/2 mol H₂O₂ = 255 g.

Dolayısıyla 2.5 gram pirit için 5,31 g %100'lük H₂O₂ alınması gerekmektedir.

Ancak bu araştırma çerçevesinde hacmen %5, %10, %20 ve %30'luk H₂O₂ çözeltileri kullanıldığı için bu çözeltilerin yoğunlukları çerçevesinde hacimler belirlenmiştir.

%30 H₂O₂ yoğunluğu = 1,11 kg/L (Merck analitik saflıkta) olduğundan,

5,31 g %30 H₂O₂ = 4,79 mL olarak hesaplanmaktadır.

%20 H₂O₂ yoğunluğu = 1,073 kg/L olduğu için,

5,31 g %20 H₂O₂ = 4,95 mL olarak bulunmaktadır.

%10 H₂O₂ yoğunluğu = 1,037 kg/L'dir. Dolayısıyla,

5,31 g %10 H₂O₂ = 5,13 mL değerindedir.

%5 H₂O₂ yoğunluğu = 1,018 kg/L olduğundan,

5,31 g %5 H₂O₂ = 5,22 mL seviyesindedir.

Kısaca 2,5 gram pirit numunesinin %30 H_2O_2 ile stokiyometrik olarak tam verime yakın reaksiyona girebilmesi için 4,79 mL, %20 H_2O_2 ile 4,95mL, %10 H_2O_2 ile 5,13 mL, %5 H_2O_2 ile 5,22 mL H_2O_2 çözeltileri gerekmektedir. Gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda çizelge 4.9.'da görülen değerler elde edilmiştir.

Çizelge 4.9. Pirit Mineralinin Farklı Konsantrasyonlardaki H_2O_2 ile Reaksiyonu Sonucu Ulaşılan En Yüksek Sıcaklık Değerleri ve Zamanları.

Reaksiyon	Sıcaklık ($^{\circ}C$)	Zaman (sn)
%5 $H_2O_2 + FeS_2$	42,7	235
%10 $H_2O_2 + FeS_2$	49,6	168
%20 $H_2O_2 + FeS_2$	93	31
%30 $H_2O_2 + FeS_2$	94,8	30

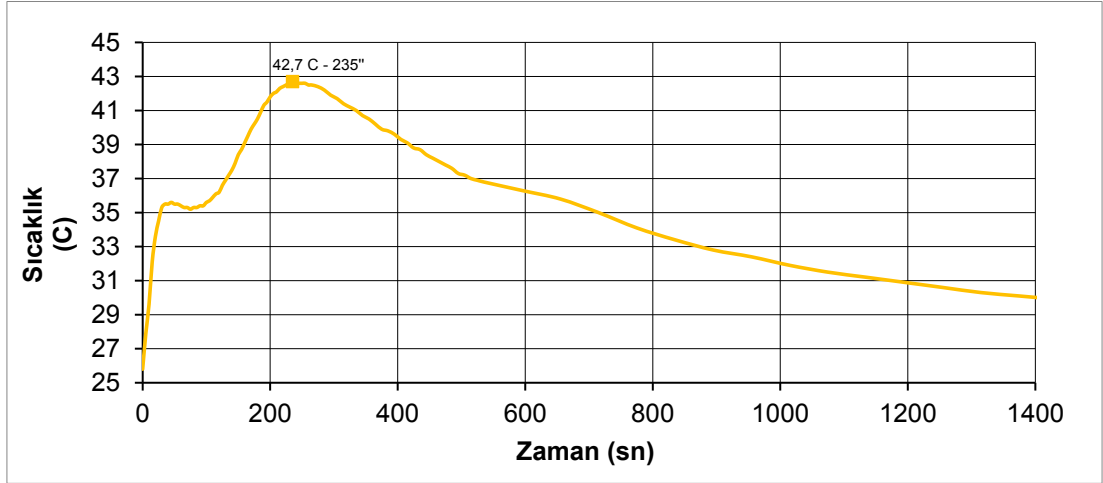
Çizelge 4.9.'da görüldüğü üzere, ulaşılan en yüksek sıcaklık $94,8^{\circ}C$ 'dir. Bu sıcaklığa 30 sn gibi kısa bir sürede çıkmıştır. Tüm tepkimeler içerisinde en düşük sıcaklık ise %5 H_2O_2 ile gerçekleştirilen reaksiyonun 235. saniyesinde $42,7^{\circ}C$ olarak saptanmıştır. %10 ve %20 hidrojen peroksit çözeltileri için edinilen sıcaklık ve zaman değerleri arasında oldukça büyük farklar bulunduğundan, bu aralıkta pirit içerisindeki kükürt muhtevasının tam olarak parçalanması için gereken eşik değer bir anda aşılabildiği neticesi net olarak çıkarılabilmektedir. Bu tepkimeler sonucu, çözeltiliye geçen element konsantrasyonları ise Çizelge 4.10.'da verilmektedir.

Çizelge 4.10. Farklı Konsantrasyonlarda H_2O_2 ile Pirit Mineralinin Reaksiyonları Sonucunda Çözeltiye Geçen Metal, Yarı Metal ve Ametal Konsantrasyonları (mg/L).

Element	%5 H_2O_2 + FeS_2	%10 H_2O_2 + FeS_2	%20 H_2O_2 + FeS_2	%30 H_2O_2 + FeS_2
S	441,9	425,2	2547	4142
Fe	265,1	167,1	2132	3016
Mn	3,49	2,96	3,26	4,73
Pb	10,76	8,92	7,64	8,72
Zn	42,8	44,46	84,72	86,33
Mg	23,41	19,26	32,85	31,72
Cu	20,25	22,23	66,36	65,81
Si	0,75	0,60	—	—
Ca	62,44	48,0	124,2	110,8
Sr	0,12	0,10	0,22	0,21
K	14,37	12,69	22,25	38,15
Na	3,57	—	50	44,23

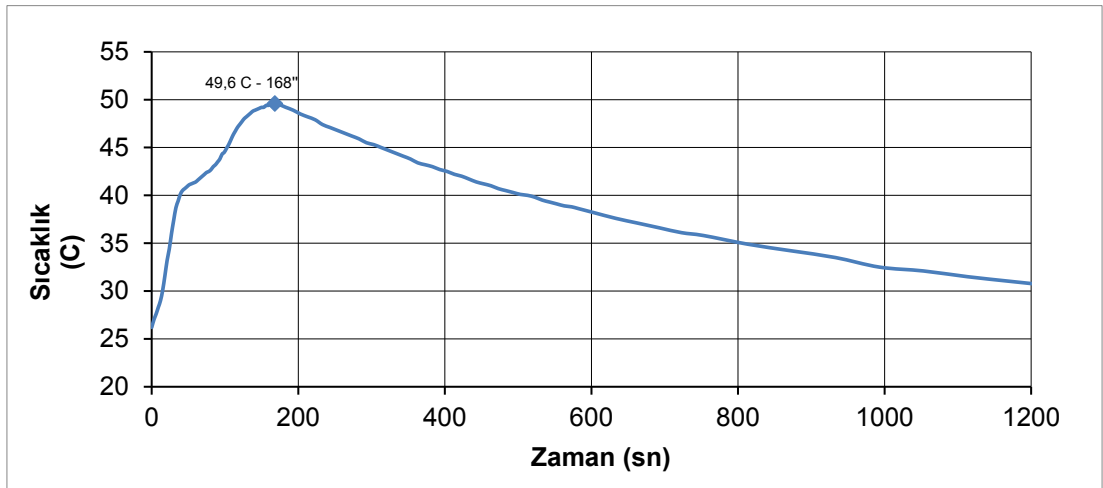
Kükürt bozunmasının hız ve veriminin, % 10 H_2O_2 - %20 H_2O_2 aralığında bariz arttığı, Çizelge 4.10.'da tekrar görülebilmektedir. %5 H_2O_2 ile yapılan çalışmada ise kükürt konsantrasyonunun, %10 H_2O_2 ile gerçekleştirilen tepkimeden fazla oluşu, % 10 H_2O_2 çözeltisinden alınan hacmin daha yüksek oluşuna bağlanabilmektedir. Tepkime sonucu elde edilen çözeltilerde, aynı zamanda Zn, Cu, Ca ve Na elementleri, XRD ve XRF sonuçlarını doğrular nitelikte olarak bulunmaktadırlar.

Pirit mineralinin %5 H_2O_2 ile gerçekleştirdiği reaksiyon grafiği şekil 4.13.'de verilmektedir.



Şekil 4.13. %5 H_2O_2 ile Pirit Mineralinin Ekzotermik Reaksiyonu Sonucu Oluşan Sıcaklık Salınımı.

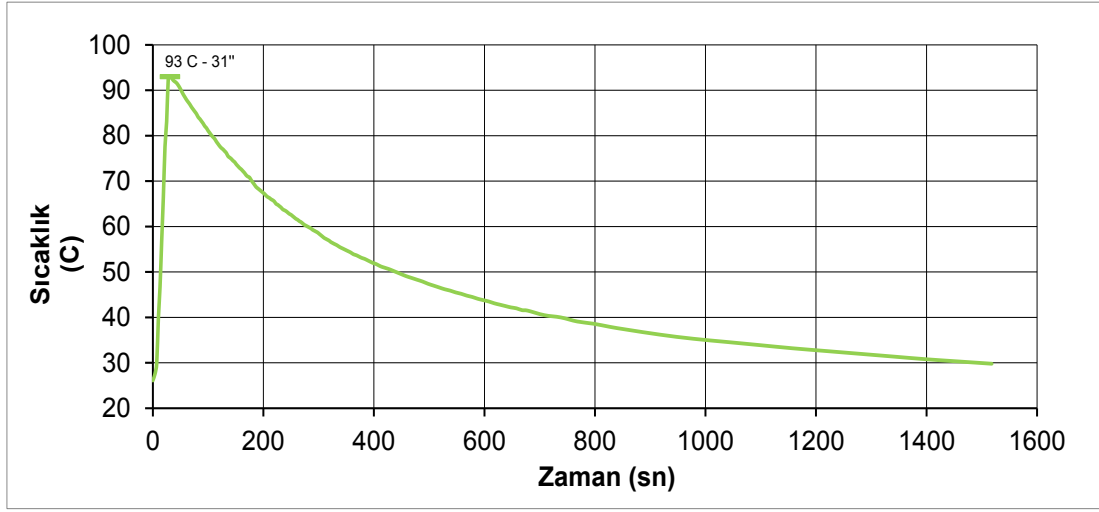
%5 H_2O_2 ile pirit cevheri reaksiyonu süresince 235. sn'de maksimum sıcaklık değeri $42.7^{\circ}C$ 'ye ulaşılmıştır. %10 H_2O_2 ile pirit mineralinin tepkimesinde ise Şekil 4.14.'de görüldüğü gibi 168. sn'de azami sıcaklık değeri $49.6^{\circ}C$ 'ye varılmıştır.



Şekil 4.14. %10 H_2O_2 ile Pirit Mineralinin Ekzotermik Reaksiyonu Sonucu Meydana Gelen Sıcaklık Değişimi.

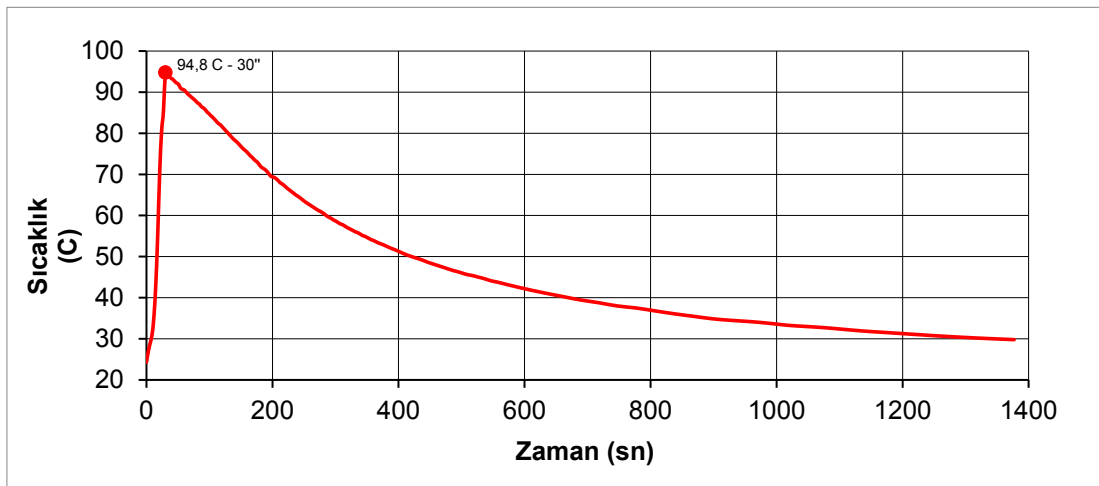
%10 H_2O_2 ile %20 H_2O_2 çözeltisinin pirit ile reaksiyon hızları ve maksimum sıcaklıkları arasında büyük farklar oluşmuştur. %20 H_2O_2 ile daha hızlı ve

etkili oksidasyon süreci gerçekleştiği ve sıcaklık değerinin 31. sn'de 93⁰C'ye çıktığı Şekil 4.15.'te görülmektedir.



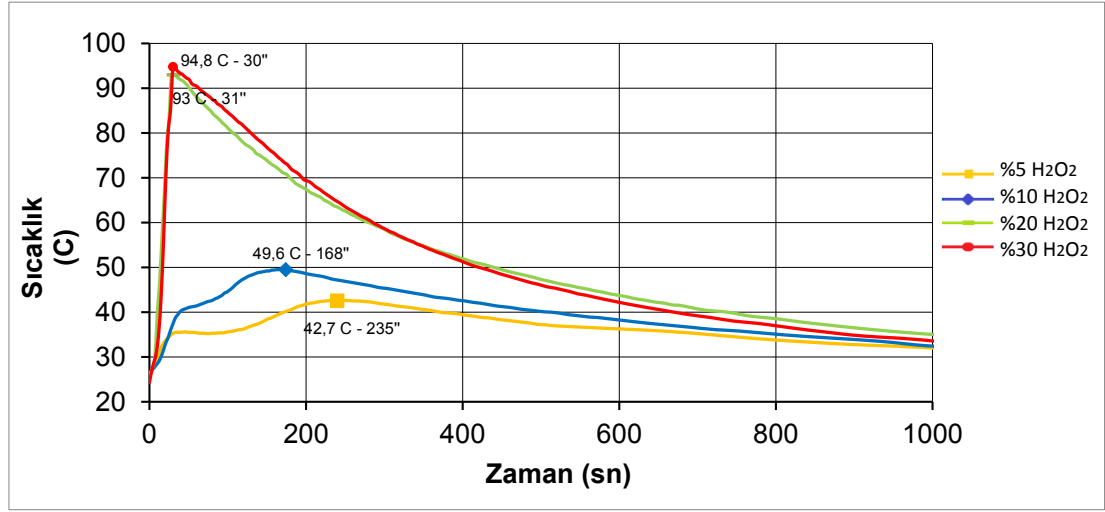
Şekil 4.15. %20 H₂O₂ ile Pirit Mineralinin Ekzotermik Reaksiyonu Sonucu Oluşan Sıcaklık Değişimi.

%20 H₂O₂ ve %30 H₂O₂ solüsyonları ile gerçekleştirilen pirit tepkimeleri arasında çok önemli farklar bulunmamaktadır. Bu iki reaksiyon arasında 1,8⁰C ve 1 saniyelik ufak bir fark ile azami sıcaklık değerine ulaşılmıştır. Şekil 4.16.'da %30 H₂O₂ ile pirit tepkimesi verilmektedir.



Şekil 4.16. %30 H₂O₂ ile Pirit Cevherinin Ekzotermik Reaksiyonu Sonucu Meydana Gelen Sıcaklık Salınımı.

Farklı H_2O_2 konsantrasyonlarında gerçekleştirilen pirit tepkimeleri neticesinde meydana gelen sıcaklık salınımları Şekil 4.17.'de görülmektedir.

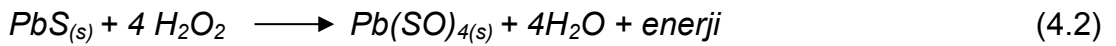


Şekil 4.17. Farklı Konsantrasyonlardaki H_2O_2 ile Pirit Ekzotermik Reaksiyonu Sonucu Oluşan Sıcaklık Salınımları.

Pirit içerisindeki kükürt oranının çok yüksek seviyelerde bulunması, yeterince H_2O_2 varlığında yüksek verimli tepkime sonuçları doğurmuştur.

4.3.2. Galenit Cevherinin Hidrojen Peroksit ile Tepkimesi

1 mol galenit minerali 4 mol H_2O_2 ile reaksiyona girmektedir [Jennings et al., 2000].



1 mol galenit mineralinin molekül ağırlığı 239,26 gram, 4 mol H_2O_2 kimyasalının ise 136 gramdır. Bunun neticesinde 2.5 gram galenit için 1,42 g %100'lük H_2O_2 alınmalıdır.

Bu çalışma da kullanılan hacmen %5, %10, %20 ve %30'luk H_2O_2 çözeltilerinin yoğunlukları çerçevesinde hacimler belirlendiğinden dolayı, pirit

minerali için kullandığımız hacim hesaplama yöntemini galenit minerali için de yaptığımız zaman Çizelge 4.11.'deki sonuçlar bulunmaktadır.

Çizelge 4.11. Galenit Mineraline Eklenen Farklı Konsantrasyonlardaki H_2O_2 Hacimleri.

PbS	%5 H_2O_2	%10 H_2O_2	%20 H_2O_2	% 30 H_2O_2
<i>Alınan hacim (mL)</i>	1,39	1,37	1,32	1,28

Çizelge 4.11'de görülen dört farklı H_2O_2 hacimleri, her biri 2,5 gram olan dört adet galenit numunelerine eklenmiştir ve gerçekleşen reaksiyonlar bitinceye kadar anlık sıcaklık ölçümleri yapılmıştır. Tepkimeler sonucunda varılan maksimum sıcaklık ve zaman değerleri ise Çizelge 4.12.'de belirtilmektedir.

Çizelge 4.12. Galenit Mineralinin Farklı Konsantrasyonlardaki H_2O_2 ile Reaksiyonu Sonucu Ulaşılan En Yüksek Sıcaklık Değerleri ve Zamanları.

Reaksiyon	Sıcaklık ($^{\circ}C$)	Zaman (sn)
%5 H_2O_2 + PbS	37,5	60
%10 H_2O_2 + PbS	50,7	81
%20 H_2O_2 + PbS	81,8	12
%30 H_2O_2 + PbS	85,7	467

Galenit- H_2O_2 tepkimeleri neticesinde ulaşılan en yüksek sıcaklık değeri $85,7^{\circ}C$ olarak tespit edilmiştir. Bu sıcaklığa 467. saniyede ulaşılmıştır. Minimum sıcaklık ise %5 H_2O_2 -galenit reaksiyonunda $37,5^{\circ}C$ olarak ölçülmüştür. %20 H_2O_2 ve %30 H_2O_2 çözeltileri ile gerçekleştirilen deneylerde, tepkime hızları diğerlerine göre çok daha yüksek olmuştur. %30 H_2O_2 ile yürütülen çalışmada, sıcaklık değeri 10 sn gibi kısa bir sürede $75^{\circ}C$ mertebelerini görmüş daha sonra yavaşlamıştır. Ardından tekrar spontane gerçekleşen tepkime sonucunda $85,7^{\circ}C$ sıcaklık değerine ulaşılmıştır.

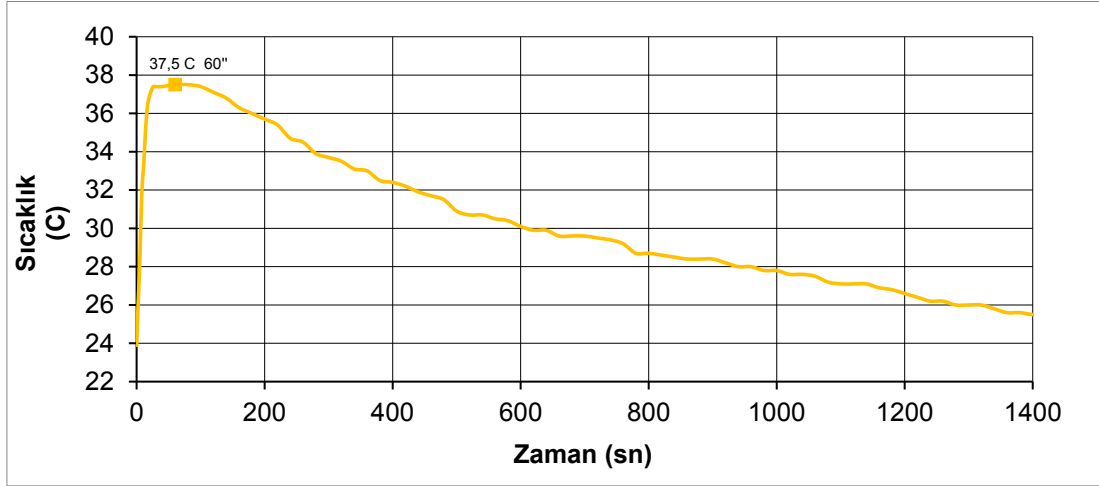
Reaksiyonlar sonucunda çözeltiye geçen metal, yarı metal ve ametal konsantrasyonları Çizelge 4.13.'de verilmektedir. Çözeltilerde kükürt derişimleri, H_2O_2 oranları ile doğrusal olarak artmaktadır.

Çizelge 4.13. Farklı Konsantrasyonlardaki H_2O_2 ile Galenit Mineralinin Reaksiyonları Sonucunda Çözeltiye Geçen Metal, Yarı Metal ve Ametal Konsantrasyonları (mg/L).

Element	%5 H_2O_2 + PbS	%10 H_2O_2 + PbS	%20 H_2O_2 + PbS	%30 H_2O_2 + PbS
S	125,84	141,36	262,4	303,6
Fe	0,68	—	—	0,02
Mn	0,42	0,78	2,38	5,02
Pb	49,34	66,64	17,36	22,98
Zn	35,74	69,44	268	402,8
Mg	1,26	1,36	1,96	3,9
Cu	—	0,5	0,06	3,24
Si	5,1	5,52	9,04	16,32
Ca	94,12	78,12	125,4	202,4
Sr	0,02	0,02	0,02	—
K	44,14	18,48	32,66	41,5
Na	—	12,26	18,62	258,2

Çözeltilerde çinko konsantrasyonunun yüksek çıkması, galenit ile sfalerit minerallerinin doğada birlikte bulunabileceklerinin bir kanıtı olmaktadır. Kükürt ve kurşun konsantrasyonlarının ise düşük olması, anglesit oluşturmalarının sonucudur.

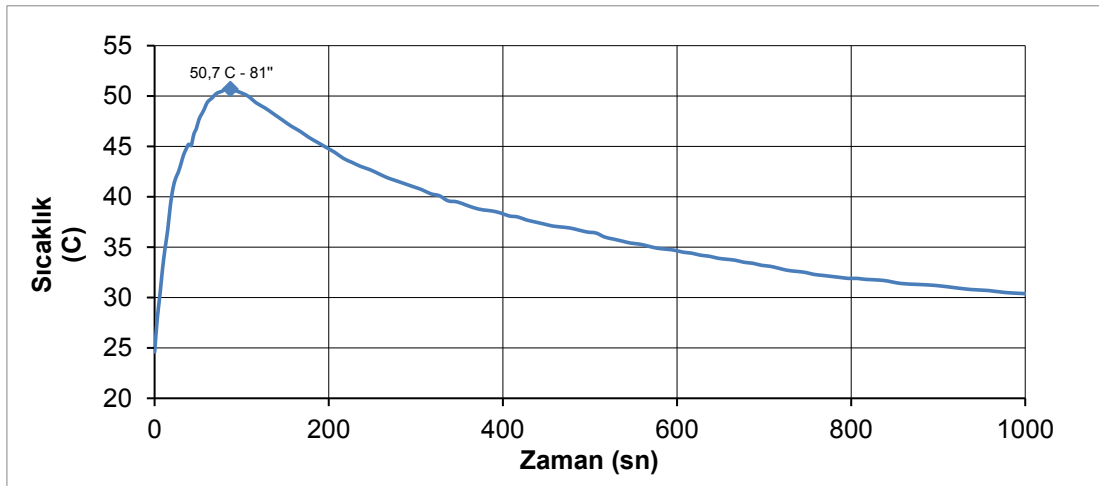
Şekil 4.18.'de galenit cevherinin %5 hidrojen peroksit ile oluşturduğu tepkimenin sıcaklık değişim grafiği verilmiştir.



Şekil 4.18. %5 H₂O₂ ile Galenit Mineralinin Ekzotermik Reaksiyonu Sonucu Oluşan Sıcaklık Salınımı.

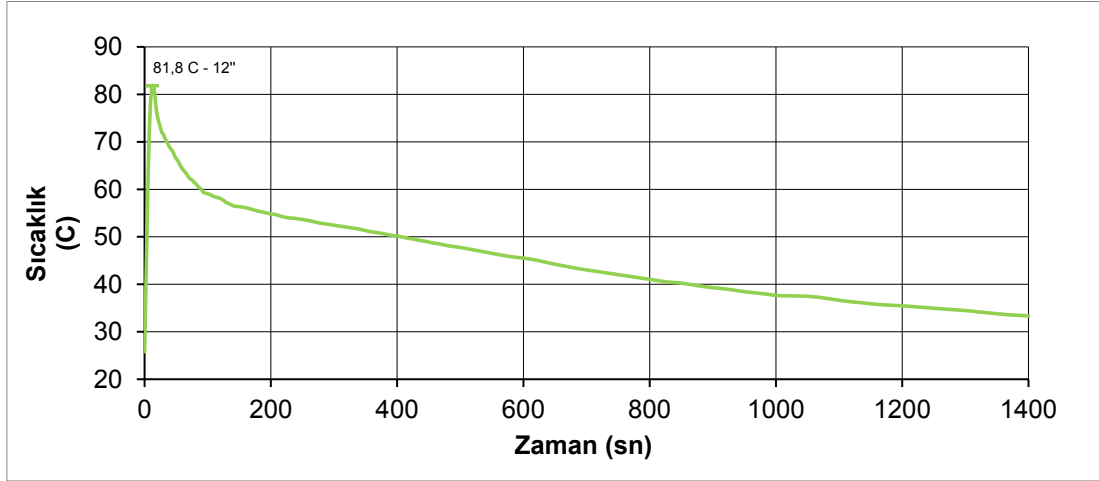
Tepkime süresince 1 dakikada 37,5⁰C sıcaklığa ulaşılmıştır.

Şekil 4.19.'da ise %10 Hidrojen peroksit çözeltisi içerisinde, galenit mineralinin verdiği reaksiyon sonucu 81. saniyede 50,7⁰C azami sıcaklık değerine varıldığı görülmektedir.



Şekil 4.19. %10 H₂O₂ ile Galenit Mineralinin Ekzotermik Reaksiyonu Sonucu Oluşan Sıcaklık Salınımı.

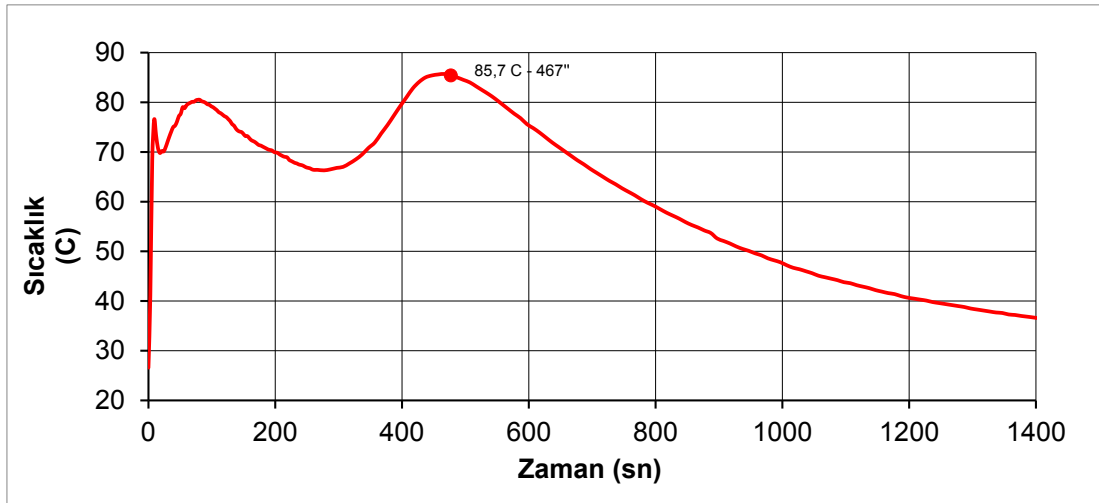
Galenit mineralinin %20 H₂O₂ ile gerçekleştirdiği reaksiyon Şekil 4.20.'de verilmektedir.



Şekil 4.20. %20 H₂O₂ ile Galenit Mineralinin Ekzotermik Reaksiyonu Sonucu Oluşan Sıcaklık Salınımı.

12 saniye gibi kısa bir sürede 81,8⁰C sıcaklık ölçülmüştür. Bu tepkime neticesinde, %10 H₂O₂ ile yapılan çalışma sonucu oluşan sıcaklık değerinden, bir anda gözle görülür bir artış meydana gelmiştir.

Şekil 4.21.'de ise galenit cevherinin %30 H₂O₂ ile etkileşimi gösterilmektedir.

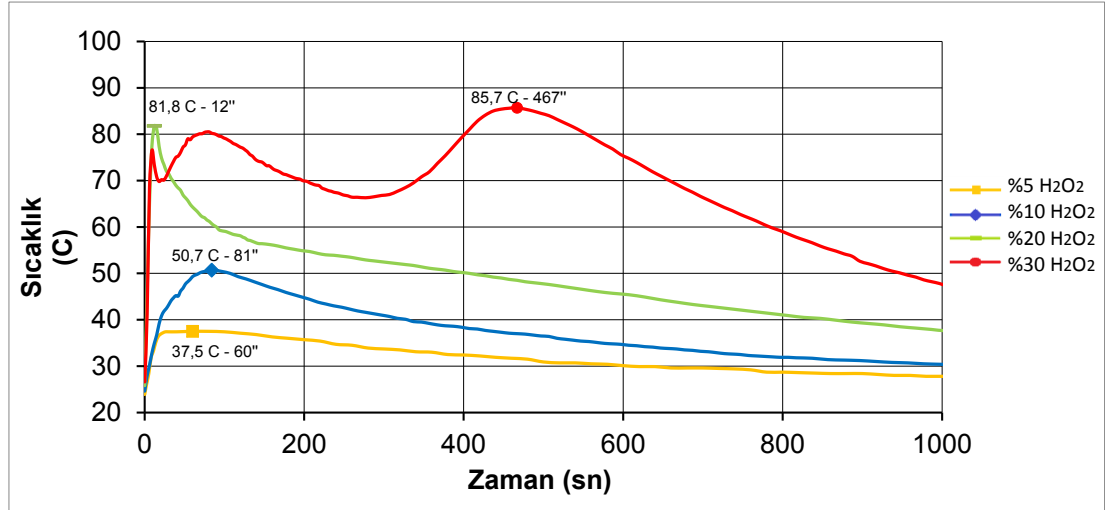


Şekil 4.21. %30 H₂O₂ ile Galenit Mineralinin Ekzotermik Reaksiyonu Sonucu Oluşan Sıcaklık Salınımı.

Reaksiyonda 467. saniyeye kadar, sıcaklık değerlerinde iniş çıkışlar gözlenmektedir. Sebebi tam olarak belirlenemesede, kükürt içeriğinin bir

kısının, zamanla parçalanması olarak yorumlanabilir. Ulaşılan en yüksek sıcaklık değeri ise 85,7°C olarak saptanmıştır.

Farklı konsantrasyonlarda bulunan H₂O₂ çözeltileri ile gerçekleştirilen ekzotermik tepkimelerinin tek bir grafikte daha rahat anlaşılabilmesi için ise Şekil 4.22.'nin incelenmesi gerekmektedir.

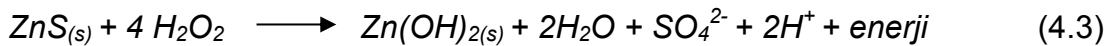


Şekil 4.22. Farklı Konsantrasyonlardaki H₂O₂ ile Galenit Ekzotermik Reaksiyonu Sonucu Oluşan Sıcaklık Salınımları.

Galenit minerali tepkimeleri neticesinde sıcaklık değerleri, H₂O₂ derişimlerine bağlı olarak beklendiği gibi değışkenlik göstermiştir.

4.3.3. Sfalerit Mineralinin Hidrojen Peroksit ile Tepkimesi

Sfalerit mineralinin 1 mol'ü, 4 mol H₂O₂ ile tepkimeye girmektedir [Jennings et al., 2000].



97,44 gram/mol molekül ağırlığına sahip sfalerit minerali, stokiyometrik olarak 136 g H₂O₂ (4 mol) ile tam verimde veya tam verime yakın reaksiyona girmektedir.

Dolayısıyla 2.5 gram sfalerit örneği ile çalıştığımız için 3,49 g hacmen %100'lük H_2O_2 alınmalıdır.

Galenit ve pirit için olduğu gibi, kullanılan H_2O_2 çözeltilerinin yoğunlukları baz alınarak hacimler belirlenmiştir;

Çizelge 4.14. Sfalerit Mineraline Eklenen Farklı Konsantrasyonlardaki H_2O_2 Hacimleri.

ZnS	%5 H_2O_2	%10 H_2O_2	%20 H_2O_2	% 30 H_2O_2
<i>Alınan hacim (mL)</i>	3,42	3,36	3,25	3,14

Çizelge 4.14.'de belirtilen H_2O_2 hacimleri, her biri 2,5 gram olan sfalerit numunelerine eklenmiş ve gerçekleşen reaksiyonlar sona erinceye kadar anlık sıcaklık ölçümleri yapılmıştır. Reaksiyonlar sonucu ulaşılan en yüksek sıcaklık ve zaman değerleri ise Çizelge 4.15.'te verilmektedir.

Çizelge 4.15. Sfalerit Mineralinin Farklı Konsantrasyonlardaki H_2O_2 ile Reaksiyonu Sonucu Ulaşılan En Yüksek Sıcaklık Değerleri ve Zamanları.

Reaksiyon	Sıcaklık ($^{\circ}C$)	Zaman (sn)
%5 H_2O_2 + ZnS	26,6	640
%10 H_2O_2 + ZnS	27,6	1310
%20 H_2O_2 + ZnS	31,3	2554
%30 H_2O_2 + ZnS	95,4	2145

Sıcaklık ölçümleri neticesinde sfalerit minerali, galenit ve pirit cevherlerine nazaran çok daha uzun sürede parçalanmıştır. En yüksek sıcaklık $95,4^{\circ}C$ olarak belirlenirken, minimum sıcaklık $26,6^{\circ}C$ 'de kalmıştır.

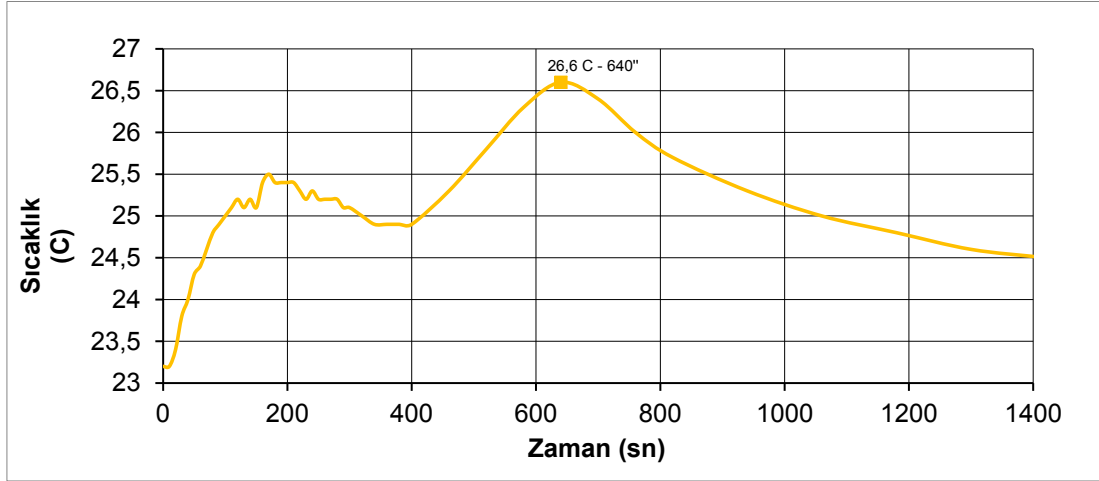
Çizelge 4.16.'da ise sfalerit çözeltileri içerisindeki element konsantrasyonları verilmektedir.

Çizelge 4.16. Farklı Konsantrasyonlarda H_2O_2 ile Sfalerit Mineralinin Reaksiyonları Sonucunda Çözeltiye Geçen Metal, Yarı Metal ve Ametal Konsantrasyonları (mg/l).

Element	%5 H_2O_2 + ZnS	%10 H_2O_2 + ZnS	%20 H_2O_2 + ZnS	%30 H_2O_2 + ZnS
S	1655	1964	2738	4829
Fe	–	0,14	0,06	0,65
Mn	40,49	47,92	110,5	167,2
Pb	6,79	29,52	9,55	9,81
Zn	3190	3797	4632	6974
Mg	2,57	3,13	9,50	12,56
Cu	1,10	6,51	4,16	21,88
Si	0,4	0,32	–	0,09
Ca	611,3	569,6	936,6	579,2
Sr	0,06	0,06	0,12	0,08
K	27,51	36,02	37,37	34,52
Na	141,3	86,22	85,81	68,56

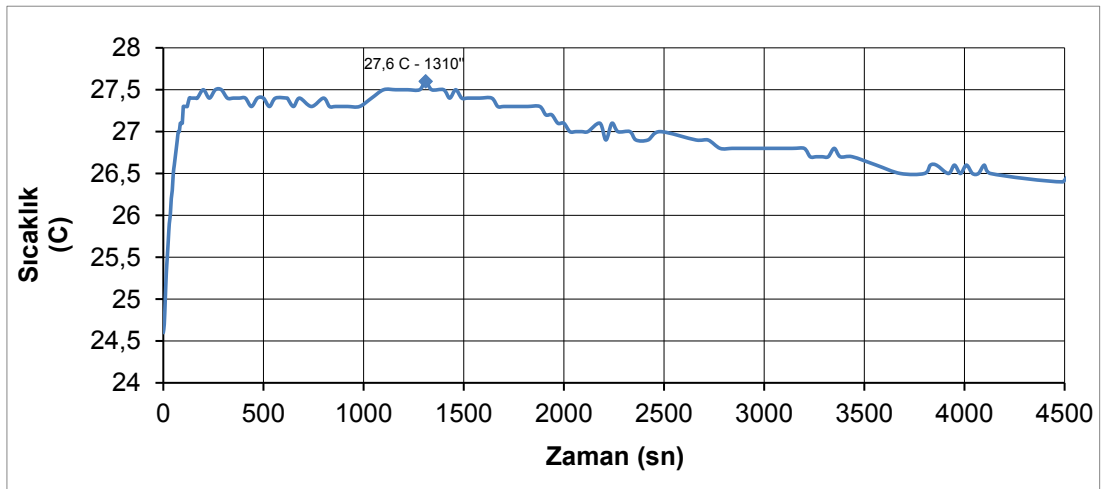
Çözeltelerde, kükürt ve çinko derişimlerinin oldukça yüksek çıkması son derece normal ve beklenen bir sonuçtur. Bunların yanında kalsiyum konsantrasyonu da gayet fazladır. Bu durum, XRF, XRD ve NAG analizleri sonuçlarını doğrular niteliktedir.

Şekil 4.23.'de görüldüğü gibi, %5 H_2O_2 ile sfalerit mineralinin reaksiyonu sonucu ulaşılan en yüksek sıcaklık değeri $26,6^{\circ}C$ olarak saptanmıştır. 640 saniye gibi, pirit ve galenite göre uzun bir sürede maksimum sıcaklığa ulaşılmıştır.



Şekil 4.23. %5 H₂O₂ ile Sfalerit Mineralinin Ekzotermik Reaksiyonu Sonucu Oluşan Sıcaklık Salınımı.

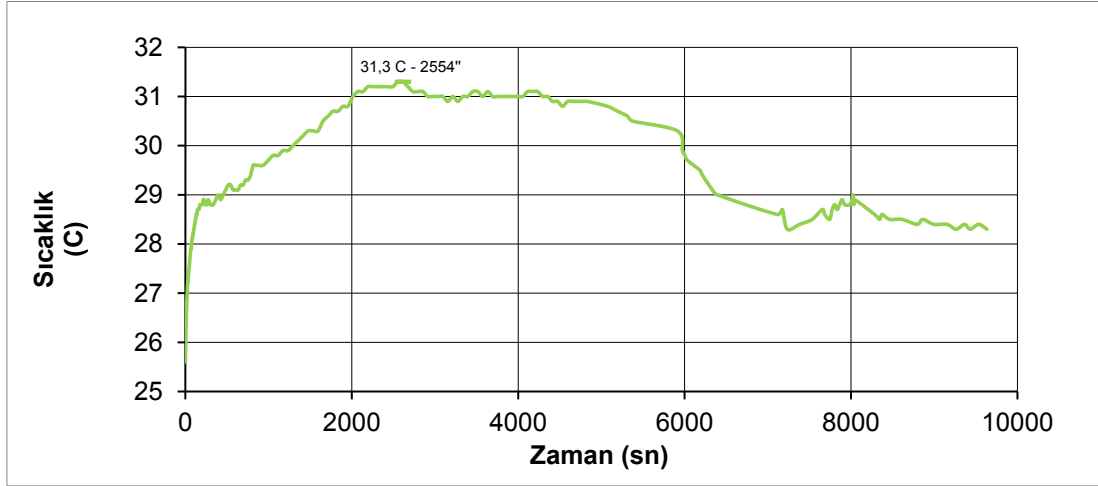
%10 H₂O₂ ile sfalerit cevheri tepkimesinin zamana bağlı sıcaklık değişimi ise Şekil 4.24.'de verilmiştir.



Şekil 4.24. %10 H₂O₂ ile Sfalerit Cevherinin Ekzotermik Reaksiyonu Sonucu Oluşan Sıcaklık Değişimleri.

Tepkime süresince azami sıcaklık olan 27,6°C'ye 1310. saniyede varılmıştır.

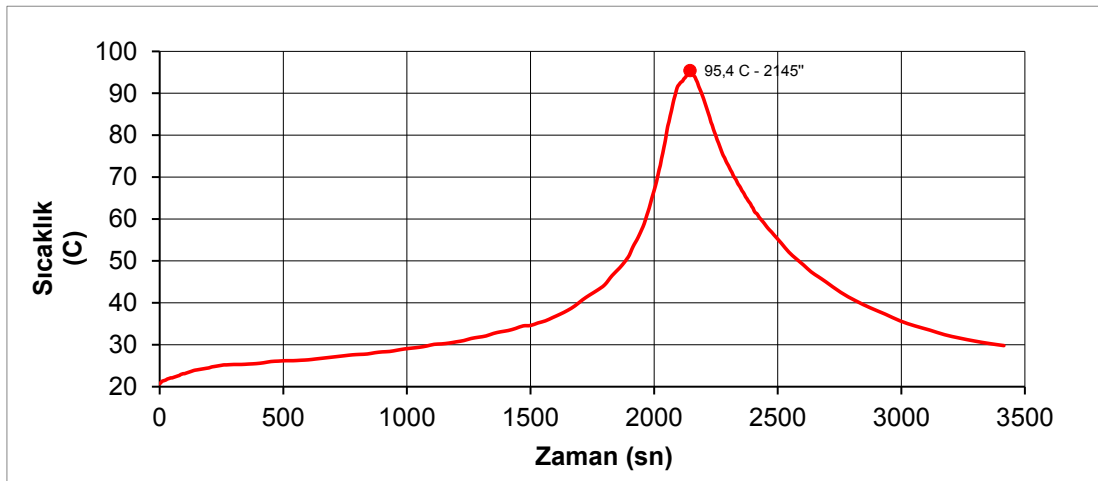
%20 H₂O₂ ile sfalerit cevherinin reaksiyon grafiği de Şekil 4.25.'te verilmektedir.



Şekil 4.25. %20 H_2O_2 ile Sfalerit Mineralinin Ekzotermik Reaksiyonu Neticesinde Meydana Gelen Sıcaklık Salınımı.

Tepkime neticesinde $31,3^{\circ}C$ maksimum sıcaklık değerine 2554 sn. gibi uzun bir sürede varılmıştır. Yaklaşık 100 dakika sonra ise reaksiyon tekrar canlanmış ancak sıcaklık $29^{\circ}C$ mertebesine kadar çıkabilmiştir.

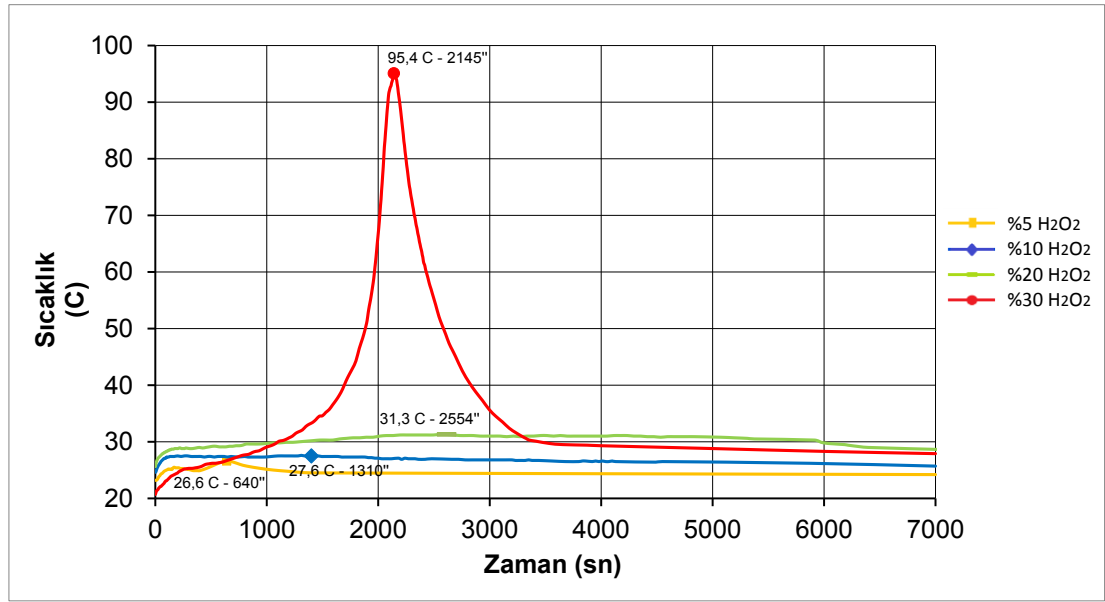
Sfalerit cevheri son olarak hacmen %30'luk H_2O_2 çözeltisinde yükseltgenmekte ve zamanla değişen sıcaklık değerleri Şekil 4.26.'da verilmektedir.



Şekil 4.26. %30 H_2O_2 ile Sfalerit Mineralinin Ekzotermik Reaksiyonu Sonucu Oluşan Sıcaklık Salınımı.

%5, %10 ve %20 H_2O_2 ile gerçekleştirilen sfalerit reaksiyonlarından farklı olarak %30 H_2O_2 çözeltisi ile yürütülen çalışmada $95,4^{\circ}C$ gibi çok yüksek sıcaklık değerine, yaklaşık 36 dakika gibi uzun bir sürede ulaşılmıştır. Bu durum, %20 - %30 hidrojen peroksit konsantrasyonları arasında aktivasyon enerjisinin aşılabildiğini göstermektedir.

Son olarak dört farklı H_2O_2 derişimleri ile sfalerit mineralinin reaksiyonları sonucu oluşan sıcaklık salınımları tek bir grafik üzerinde, Şekil 4.27.'de görülmektedir.



Şekil 4.27. Farklı Konsantrasyonlardaki H_2O_2 ile Sfalerit Ekzotermik Reaksiyonu Sonucu Oluşan Sıcaklık Salınımları.

%30 H_2O_2 ile yürütülen çalışma sonucu diğer H_2O_2 çözeltilerinde olmadığı şekilde, aktivasyon enerjisinin aşılmasıyla reaksiyonun tamamlandığı Şekil 4.27.'de rahatlıkla görülmektedir.

Pirit, galenit ve sfalerit cevherlerinin H_2O_2 ile gerçekleştirdiği reaksiyonlar sonucunda çıkılabilecek maksimum sıcaklık değerlerinin belirlenmesi, bir madencilik sahasında AMD probleminin gözlenmesi ve izlenmesi sırasında yardımcı olabilecek parametrelerden birisi olduğu düşünülmektedir. Sahada, yığın liçlerinde ve atık barajlarında meydana

gelebilecek sıcaklık değişimlerinin saptanması ile AMD tahmininin kolaylaşacağı düşünölmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Asit maden drenajı oluşumunda baş sorumlu olan madencilik aktiviteleri, hayata geçirilmeden önce ön fizibilite çalışmalarının çok iyi yapılması gerekmektedir. Bu kapsamda faaliyet sahasında, mineralojik karakteristiklerin belirlenmesi ve daha sonra statik ya da kinetik testlerle yöredeki minerallerin asit potansiyellerinin tespit edilmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada ABH ve NAG statik testleri sonucunda elde edilen NAPP ve NAG pH değerleri karşılaştırılarak, araştırılan minerallerin karakterizasyonu yapılmıştır. Sonuçlar ışığında, sfalerit mineralinin durumu belirsiz, diğer sülfürlü cevherler asit üretebilir formda çıkmıştır. Sfalerit'in ANC değerinin düşük, NAG pH mertebesinin ise yüksek çıkması, bu belirsizliğe yol açmıştır. Mineralojik ve kimyasal analizler sonucu sfalerit mineralinin saflığının düşük olması (kalsit ve silikat içermesi), çözeltilerinde aşırı konsantrasyonda serbest Zn^{2+} bulunması ve $Zn(OH)_2$ formasyonunun oluşma ihtimali, ANC değerinin düşük çıkmasına sebep olduğu düşünülmektedir.

Galenit, sfalerit ve kalkopirit minerallerinin pH 4,5 ile 7 arasında asidite tampon kapasiteleri oldukça yüksek bulunmuştur. Bu durum asit potansiyellerini arttırmaktadır. Aslında pH 4,5 altında asiditelerinin az oluşu, bu minerallerin alıcı ortam tarafından tolere edilebileceğinin bir göstergesidir. Bu üç mineral için kinetik testlerin uygulanması daha net sonuçlar verecektir.

Galenit cevherinin, oksidasyon süreçlerinde ikincil mineral üretme potansiyeli yüksek olan minerallerden olduğu, hidrojen peroksit ile yürütülen deneylerin tümünde kanıtlanmıştır. Yükseltgenme boyunca anglesit ($PbSO_4$) oluşumu gözlenmektedir. Anglesit ise asiditeyi düşürebilen ve asit tüketimini arttıran bir oluşum olduğundan AMD çözümünde arzu edilen bir mineraldir.

Kuvars, kalsit ve beydellit minerallerinin statik testleri sonucunda, arzu edilen değerler saptanmıştır. Bu minerallerin, biraz kuvars hariç, asit tüketme kapasiteleri oldukça yüksek çıkmıştır. Kalsit minerali, en yüksek nötralizasyon kapasitesine sahipken, beydellit mineralinin de, yüksek çözünürlük ve asit tüketme potansiyeli ile AMD sorununa çözüm olabileceği düşünülmektedir. Bu sonuca ulaşılmasındaki temel neden, beydellit'in AMD bünyesinde bulunan hidrojen ve metal iyonlarını tutarak (katyon değişimi), pH seviyesini arttırmasıdır. Kuvars mineralinin ise alıcı ortamda çözünürlüğü çok düşük olmasına rağmen, doğada çok fazla bulunması, sahada bu minerallerden yararlanılabileceğine işaretir.

Sfalerit minerali, hidrojen peroksit çözeltileri içerisinde, pirit ve galenite oranla çok daha yavaş hızda tepkime vermiştir. %30'luk H_2O_2 ile sfalerit reaksiyonunda aktivasyon enerjisi aşılabilmiş ve $95,4^{\circ}C$ sıcaklığa ulaşılmıştır.

Pirit ve galenit cevherlerinin H_2O_2 ile verdiği tepkimeler sonucunda hızlı oksidasyon süreçleri yaşanmıştır. Sıcaklık değerleri $80^{\circ}C$ mertebesinin üzerlerine çıkabilmiştir. Pirit çözeltisinde Fe^{2+} , Fe^{3+} ve sülfat konsantrasyonu çok yüksek olduğundan bu iyonların bağlı olduğu ikincil mineral varlığı söz konusu değildir. Galenit için ise tam aksine, düşük kurşun ve sülfat konsantrasyonları ölçüldüğünden, anglesit ($PbSO_4$) oluşumu gerçekleşmiştir.

Farklı derişimlerde hidrojen peroksit (%5, %10, %20, %30) çözeltileri ile yürütülen sülfürlü cevher reaksiyonları sonucunda belirlenen sıcaklık değerleri vasıtasıyla, madencilik sahasında (atık barajları, hidrotermal damarlar ya da yığın kayaçlar) sıcaklık değişimlerinin izlenmesi ile AMD kestirimi yapılabilmekte ve bu süreçte bakteri türlerinde meydana gelebilecek değişimler belirlenebilmektedir. Oksidasyon boyunca $35^{\circ}C$ sıcaklık değerinin aşılması durumunda bakteri çeşitliliğinde ciddi bir azalma meydana gelmesi düşünülmektedir. Ayrıca, oksidasyon sürecinin başladığı tespit edildiği andan itibaren, tampon kapasitesi yüksek kalsit, kuvars, beydellit ya da başka kil mineralleri ile yerinde müdahale yapılmasının, hızlı ve etkili sonuçlar vereceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Adebayo, A. O., Ipinmoroti, K. O. and Ajayi, O. O. (2006). Leaching of Sphalerite with Hydrogen Peroxide and Nitric Acid Solutions. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering* Vol. 5, No.2,(Department of Chemistry, Federal University of Technology, Akure, Ondo State Nigeria.): pp 167-177.

Agricola, G., (1556) *De re metallica*. Translated by Hoover HC, Hoover LH (1950). Dover Publications, New York.

Alpers CN, Blowes DW, Nordstrom DK, Jambor JL (1994) Secondary minerals and acid mine-water chemistry. In: Jambor JL, Blowes DW (eds) *Environmental geochemistry of sulfide mine-wastes*. Mineralogical Association of Canada, Nepean (Short course handbook, vol 22, pp 247–270).

Anthony, J. W., Bideaux, R. A., Bladh, K. W. and Nichols, M. C. (2003). *Handbook of Mineralogy*, Mineralogical Society of America, Chantilly, VA 20151-1110, USA.

Aydogan, S. (2006). Dissolution kinetics of sphalerite with hydrogen peroxide in sulphuric acid medium. *Chemical Engineering Journal* 123(3): 65-70.

Bat, L. (2005). A Review of Sediment Toxicity Bioassays Using the Amphipods and Polychaetes. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 5: 119-139.

Borden, R. (2001). Geochemical evolution of sulphide-bearing waste rock soils at the Bingham Canyon mine, Utah. *Geochemical Exploration Environmental Analysis* 1:15-22.

Bourg, A. C. M. (1995). Speciation of heavy metals in soils and groundwater and implications for their natural and provoked mobility Springer, Heavy metals, 19 - 32.

Brown, M., Barley, B. and Wood, H. (2002). *Minewater Treatment : Technology, Application and Policy*, Int. Water Assn, C/O Bookmasters Inc, Po Box 388, Ashland, OH, 44805.

Chandra, A. P. and Gerson, A. R. (2010). The mechanisms of pyrite oxidation and leaching: A fundamental perspective. *Surface Science Reports* 65(9): 293-315.

Chirita, P. (2007). A kinetic study of hydrogen peroxide decomposition in presence of pyrite. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly* 21(3): 257-264.

Connell, D. W. and Miller, G. J. (1984). *Chemistry and ecotoxicology of Pollution*. Wiley, 444pp.

Duncan, D. W. and Bruynesteyn, A. (1979). Determination of Acid Production Potential of Waste Materials. *Met. Soc. AIME*, paper A 79-29, 10p, Littleton, CO.

EPA (1993). *Acid Generation Prediction In Mining*. U.S. Environmental Protection Agency Office of Solid Waste Special Waste Branch 2800 Crystal Drive Crystal City, VA 20202.

Finkelman, R. B. and Giffin, D. E. (1986). Hydrogen peroxide oxidation: an improved method for rapidly assessing acid-generating potential of sediments and sedimentary rocks. *Recreation and Revegetation Research*, 5, 521-34.

Hartman, L. H. (1992). *SME Mining Engineering Handbook (2nd Edition)*. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Littleton, Colorado, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration (SME). volume 1.

Jennings, S. R., Dollhopf, D. J. and Inskeep, W. P. (2000). Acid production from sulfide minerals using hydrogen peroxide weathering. *Applied Geochemistry* 15(2): 235-243.

Karapınar, N. (2011). Maden Atık Alanlarının Kapatılması - Örtü Kaplamalar. Madencilik, Cilt 50, Sayı 1, Sayfa 3-21.

Kloprogge, J. T., Jansen, J. B. H. and Geus, J. W. (1990). Characterization of Synthetic Na-Beidellite. Clays and Clay Minerals 38(4): 409-414.

Kogel, J. E., Trivedi, N. C., Barker, J. M. and Krukowski, S. T. (2006). Industrial Minerals and Rocks - Commodities, Markets, and Uses (7th Edition), Society for Mining, Metallurgy, and Exploration (SME).

Lapakko, K. A. (1994). Evaluation of neutralization potential determinations for metal mine waste and a proposed alternative. International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and the Third International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, Pittsburgh, PA, April 24 - 29.

Lapakko, K. A. and Lawrence, R. W. (1993). Modification of the Net Acid Production (Nap) Test. Proceedings of the 17th Annual British Columbia Mine Reclamation Symposium in Port Hardy, BC.

Lawrence, R. W., Ritcey, G. M., Poling, G. W. and Marchant, P. B. (1989). Strategies for the Prediction of Acid Mine Drainage. Proceedings of the 13th Annual British Columbia Mine Reclamation Symposium in Vernon, BC.

Lawrence, R. W. and Wang, Y. (1996). Determination of Neutralizing Potential for Acid Rock Drainage Prediction. University of British Columbia Mining and Mineral Process Engineering , MEND Project 1.16.3.

Lottermoser, B. G. (2007). Mine Wastes Characterization, Treatment, Environmental Impacts Springer 2nd edition (School of Earth and Environmental Sciences James Cook University P.O. Box 6811 Cairns, Queensland 4870, Australia).

Miller, S. D., Robertson, A. and Donahue, T. (1997). Advances in Acid Drainage Prediction using the Net Acid Generation (NAG) Test. Proc. 4th International Conference on Acid Rock Drainage, Vancouver, BC, 0533-549.

Moncur, M. C., Jambor, J. L., Ptacek, C. J. and Blowes, D. W. (2009). Mine drainage from the weathering of sulfide minerals and magnetite. *Applied Geochemistry* 24(12): 2362-2373.

Mylona, E., Xenidis, A. and Paspaliaris, I. (2000). Inhibition of acid generation from sulphidic wastes by the addition of small amounts of limestone. *Minerals Engineering* 13(10-11): 1161-1175.

Ochiai, E. (1977). *Bioinorganic Chemistry: An Introduction*. Allyn and Bacon, 396pp.

Paktunc, A. D. (1998). Characterization of Mine Wastes for the Prediction of Acid Mine Drainage. In *Environmental Impacts of Mining Activities - Emphasis on Mitigation and Remedial Measures*, Springer, Berlin Heidelberg New York, 19 - 40.

Plante, B., Bussière, B. and Benzaazoua, M. (2012). Static tests response on 5 Canadian hard rock mine tailings with low net acid-generating potentials. *Journal of Geochemical Exploration* 114: 57-69.

Ritcey, G. M. (1989). *Tailings Management; Problems and Solutions in the Mining Industry*. Elsevier, Amsterdam.

Shu, W. S., Ye, Z. H., Lan, C. Y., Zhang, Z. Q. and Wong, M. H. (2001). Acidification of lead/zinc mine tailings and its effect on heavy metal mobility. *Environ Int* 26(5-6): 389-394.

Singleton, G.A. and Lavkulich, L.M., 1978. Adaption of the Soxhlet Extractor for Pedologic Studies. *Soil Science Society of America Journal*, Vol. 42, p. 984-986.

Sobek, A. A., Schuller, W. A., Freeman, J. R. and Smith, R. M. (1978). *Field and Laboratory Methods Applicable to Overburdens and Minesoils*. Environmental Protection Technology Series EPA-6002-78-054(West Virginia University In Cooperation with the West Virginia Geological and Economic Survey Morgantown, West Virginia 26506).

Stewart, W. S., Miller, S. D. and Smart, R. (2006). Advances in Acid Rock Drainage (ARD) Characterisation of Mine Wastes. Proceedings of the 7th International Conference on Acid Rock Drainage pp. 2098-2119.

Weber, P. A., Thomas, J. E., Skinner, W. M. and Smart, A. C. (2005). Calculated Acid–Base Balance For H_2O_2 Oxidation of Carbonate-Poor Pyritic Mine-Rock. The Canadian Mineralogist Vol. 43, pp. 1193-1203.

ÖZGEÇMİŞ

1988 yılında Nevşehir’de doğan Emin Ender ÇELEBİ ilk ve orta öğretimini Balıkesir İli Merkez İlçe’de tamamladı. 2006 yılında Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nde lisans eğitimini bitirdi. 2011-2012 güz yarıyıl döneminde Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü’nde yüksek lisans programına başladı. Aynı dönem içerisinde araştırma görevlisi olarak atandı. Halen araştırma görevlisi olarak akademik faaliyetlerine devam etmektedir.