

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI



**BAKIR MADENCİLİĞİ FAALİYETLERİ SONUCUNDA
KİRLENMİŞ TOPRAKLARDA TOKSİK AĞIR METALLERİN
İMMOBİLİZASYONU İÇİN STABİLİZE EDİCİ
MALZEMELERİN DEĞERLENDİRİLMESİ**

Yüksek Lisans Tezi

Merve ARMAN

Danışman

Doç. Dr. Emre Burcu ÖZKARAOVA

II. Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Umut KONANÇ

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Proje Yönetim Ofisi Lisansüstü Tezleri Destekleme Programı kapsamında PYO.MUH.1904.19.020 proje numarası ile desteklenmiştir.

SAMSUN
2022

TEZ KABUL VE ONAYI

Merve ARMAN tarafından, Doç. Dr. Emre Burcu ÖZKARAOVA danışmanlığında hazırlanan “Bakır Madenciliği Faaliyetleri Sonucunda Kirlenmiş Topraklarda Toksik Ağır Metallerin İmmobilizasyonu İçin Stabilize Edici Malzemelerin Değerlendirilmesi” başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından 25.2.2022 tarihinde yapılan sınav sonucunda oy birliği ile başarılı bulunarak Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

	Unvanı Adı Soyadı		
	Üniversitesi		
	Ana Bilim/Ana Sanat Dalı	İmza	Sonuç
Başkan	Prof. Dr. Semra ÇORUH		<input checked="" type="checkbox"/> Kabul
	Ondokuz Mayıs Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı		<input type="checkbox"/> Ret
Üye	Doç. Dr. Emre Burcu ÖZKARAOVA		<input checked="" type="checkbox"/> Kabul
	Ondokuz Mayıs Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı		<input type="checkbox"/> Ret
Üye	Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Umut KONANÇ		<input checked="" type="checkbox"/> Kabul
	Artvin Çoruh Üniversitesi Artvin Meslek Yüksekokulu Laboratuvar Teknolojisi Bölümü		<input type="checkbox"/> Ret
Üye	Prof. Dr. Nilgün BALKAYA		<input checked="" type="checkbox"/> Kabul
	İstanbul Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı		<input type="checkbox"/> Ret
Üye	Doç. Dr. Andaç AKDEMİR		<input checked="" type="checkbox"/> Kabul
	Ondokuz Mayıs Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı		<input type="checkbox"/> Ret

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunca belirlenen ve yukarıda adları yazılı jüri üyeleri tarafından uygun görülmüştür.

ONAY

... / ... / ...

Prof. Dr. Ali BOLAT
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI

Hazırladığım Yüksek Lisans tezinin bütün aşamalarında bilimsel etiğe ve akademik kurallara riayet ettiğimi, çalışmada doğrudan veya dolaylı olarak kullandığım her alıntıya kaynak gösterdiğimi ve yararlandığım eserlerin Kaynaklar'da gösterilenlerden oluştuğunu, her unsurun enstitü yazım kılavuzuna uygun yazıldığını ve TÜBİTAK Araştırma ve Yayın Etiği Kurulu Yönetmeliği'nin 3. bölüm 9. maddesinde belirtilen durumlara aykırı davranılmadığımı taahhüt ve beyan ederim.

Etik Kurul Gerekli mi ?

Evet (Gerekli ise ekler kısmına ekleyiniz)

Hayır

İmza

.. / .. /

Merve ARMAN

TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI

Tez Başlığı : Bakır Madenciliği Faaliyetleri Sonucunda Kirlenmiş Topraklarda Toksik Ağır Metallerin İmmobilizasyonu İçin Stabilize Edici Malzemelerin Değerlendirilmesi

Yukarıda başlığı belirtilen tez çalışması için şahsım tarafından 26.12.2021 tarihinde intihal tespit programından alınmış olan özgünlük raporu sonucunda;

Benzerlik oranı : % 22

Tek kaynak oranı : % 4 çıkmıştır.

İmza

.. / .. /

Doç. Dr. Emre Burcu ÖZKARAOVA

ÖZET

BAKIR MADENCİLİĞİ FAALİYETLERİ SONUCUNDA KİRLENMİŞ TOPRAKLARDA TOKSİK AĞIR METALLERİN İMMOBİLİZASYONU İÇİN STABİLİZE EDİCİ MALZEMELERİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Merve ARMAN

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Yüksek Lisans, Mart/2022

Danışman: Doç. Dr. Emre Burcu ÖZKARAOVA

Terk edilmiş maden sahaları, insan ve çevre için ciddi sağlık riskleri olan önemli bir kirletici kaynağı olmaya devam etmektedir. Yetersiz kapatma uygulamaları genellikle kirleticilerin temiz toprak ve yeraltı suyu kaynaklarına karışmasıyla sonuçlanmıştır. Stratejik ve bilgiye dayalı müdahaleler genellikle maruz kalma yollarının sayısını ve dolayısıyla çevredeki alana yönelik riski azaltmaya yardımcı olur. Hidroloji ve hidrojeoloji hakkında bilgi, kirletici taşınmasının anlaşılması ve sürdürülebilirliği için stratejik ipuçları sağlar. Kirletici madde taşınmasına su hareketi aracılık ettiğinden, su yönetimi sahadaki kritik konulardan biridir. Kirleticilerin sızması, eğim azaltmalı çevre düzenlemesi, yüzey yakalama için inşa edilmiş katmanlar ve stabilizasyon/katılaştırma tekniği gibi farklı kontrol teknikleri ile önlenir. Stabilizasyon/katılaştırma, esas olarak kirleticilerin türüne ve konsantrasyonuna göre belirlenen bağlayıcı malzemelerin kullanımına dayanır. Kompleks oluşturma, sorpsiyon ve/veya iyon değiştirme kapasitesine sahip sürdürülebilir reaktif malzemeler, kirleticilerin mevcudiyetini azaltacaktır. Bu çalışmanın amacı, terk edilmiş maden sahalarında kirliliğin azaltılması için sürdürülebilir ve uygun maliyetli iyileştirici önlemler sunmaktır. Sepiyolit ve diatomit bağlayıcıları ile kirleticilerin immobilizasyonu üzerinde çalışılmıştır. Sepiyolit ve diatomit ile 3 ay süresince şartlandırılan topraklarda ağır metal salınımları gözlemlenmiştir. Sepiyolit SPLP ekstraksiyon çözeltisiyle % 97.3 verimle bakırı ve % 98.2 verimle çinko ağır metallerinin; TCLP ekstraksiyon çözeltisiyle % 69.3 verimle bakırı ve % 60.3 verimle çinko ağır metallerinin; Sepiyolit RE ekstraksiyon çözeltisiyle % 78 verimle bakırı ve % 91 verimle çinko ağır metallerinin salınımlarının azaldığı gözlemlenmiştir. Diatomit SPLP ekstraksiyon çözeltisiyle % 72.8 verimle bakırı; TCLP ekstraksiyon çözeltisiyle % 55 verimle bakırı; RE ekstraksiyon çözeltisiyle % 58 verimle bakır ağır metalinin salınımlarının azaldığı gözlemlenmiştir.

Çalışma sonucunda bağlayıcıların eklenmesiyle asidik yağmur suyu, çöp sızıntı suyu ve bitkisel organik asitlerle gerçekleşebilecek sızıntıların azalabileceği gösterilmiştir. Terkedilmiş maden sahalarında böylelikle su yönetimi ile birlikte bağlayıcıların kullanılmasıyla kirletici potansiyellerinin azalabileceği anlaşılmıştır.

Anahtar Sözcükler: Maden Faaliyetlerinin Çevreye Etkisi, Immobilizasyon, Kirlilik Kontrolü, SPLP, TCLP, RE

ABSTRACT

EVALUATION OF STABILIZING MATERIALS FOR IMMOBILIZATION OF TOXIC HEAVY METALS IN CONTAMINATED SOILS AS A RESULT OF COPPER MINING ACTIVITIES

Merve ARMAN

Ondokuz Mayıs University

Institute of Graduate Studies

Department of Environmental Engineering

Master, March/2022

Supervisor: Assoc. Prof. Emre Burcu OZKARAOVA

Abandoned mining sites continue to be an important contaminant source with serious health risks to the human and environment. Inadequate closure practices generally resulted in the distribution of contaminants to clean soil and groundwater resources. Strategic and knowledge based interventions generally help to reduce the number of exposure pathways and thus the risk to the surrounding area. Knowledge on the hydrology and hydrogeology increases the understanding of contaminant transport and delivering strategic clues for sustainable remedial measures. Water management is one of the critical issues on site as pollutant transport is mediated by water movement. Leaching of pollutants can be avoided with different control techniques such as landscaping with slope reduction, constructed layers for surface capture and stabilization/solidification technique. Stabilization/solidification mainly relies on the use of binding materials determined according to the type and concentration of pollutants. Sustainable reactive materials with complexation, sorption and/or ion exchange capacity will reduce the availability of contaminants. The aim of this study is to present sustainable and cost-effective remedial measures for pollution mitigation at abandoned mining sites. In this study on the immobilization of pollutants with sepiolite and diatomite binders has been studied. Heavy metal releases were observed in soils conditioned with Sepiolite and Diatomite for 3 months. Using sepiolite as the binder, leaching of copper and zinc has been reduced by 97.3% and 98.2% with SPLP extraction solution, respectively. With TCLP extraction solution, copper and zinc leaching were reduced 69.3% and 60.3% yield, and with RE extraction solution that were reduced 78% and 91% respectively. Using diatomite SPLP extraction solution; 55% with TCLP extraction solution; 58% with RE extraction solution.

As a result of the study, it has been shown that with the addition of binders, leakages that may occur with acidic rain water, landfill leachate and plant organic acids can be reduced. It has been understood that in abandoned mining sites, thus, the use of binders together with water management can reduce their pollutant potential.

Keywords: Environmental Impact of Mining Activities, Immobilization, Pollution Control, SPLP, TCLP, RE

ÖN SÖZ VE TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca ilgi ve desteğini gösteren, tezimin hazırlanmasında bilgisiyle ve öngörleriyle bana yardımcı olan danışmanım Doç. Dr. Emre Burcu ÖZKARAOVA' ya teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen bu konuda yol gösterici olan değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Umut KONANÇ' a teşekkürlerimi sunarım.

Bugünlere gelmemi sağlayan ve her zaman desteklerini hissettiğim, çalışmam boyunca da maddi ve manevi desteğini esirgemeyen aileme teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma Ondokuz Mayıs Üniversitesi Proje Yönetim Ofisi Lisansüstü Tezleri Destekleme Programı kapsamında PYO.MUH.1904.19.020 proje numarası ile desteklenmiştir. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Proje Yönetim Ofisi grubuna projemize sundukları imkân ve desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Merve ARMAN

İÇİNDEKİLER

TEZ KABUL VE ONAYI	i
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI.....	ii
TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİ	2
2.1. Türkiye’de Madencilik	2
2.2. Bakır Madenciliği	2
2.3. Madencilik Faaliyetlerinin Çevreye Etkisi	4
2.3.1. Madencilik Faaliyetleri Sonucu Atıklar.....	4
2.3.2. Toprak ve Su Ortamına Etkisi	5
2.4. Toprak Kirliliği	7
2.4.1. Toprak Kirliliğine Neden Olan Kaynaklar Ve Kirleticiler	7
2.4.2. Toprak İyileştirme Yöntemleri	8
2.4.3. Toprakta Ağır Metal Kirliliği	10
2.4.4. Bazı Ağır Metallerin Kullanım Alanları.....	10
2.4.5. Ağır Metallerin Çevre ve İnsan Sağlığına Etkisi.....	11
2.5. Madencilik Faaliyeti Sonucu Ağır Metalce Kirlenmiş Toprağın Kontrolü	13
2.5.1. Fiziksel İyileştirme	13
2.5.1.1. Toprak Değişimi	13
2.5.1.2. Vitrifikasyon	13
2.5.1.3. Elektrokinetik İyileştirme	14
2.5.1.4. Isıl İşlem	14
2.5.2. Kimyasal İyileştirme.....	14
2.5.2.1. Katılaştırma/Sabitleme Yöntemi.....	14
2.4.2.1.1. K/S Performansını Etkileyen İç ve Dış Faktörler	16
2.4.2.1.2. K/S Uygulama Süresi	17
2.4.2.2.3. K/S ile Giderilen Kirleticiler Türleri.....	17
2.4.2.2.4. Kullanılan Bağlayıcılar	18
2.4.2.2.5. K/S Teknolojisinin Avantajları.....	18
2.4.2.2.6. K/S Teknolojisinin Dezavantajları	19

2.4.2.2.7. K/S Maliyeti	19
2.5.2.2. Toprak Yıkama	20
2.5.3. Biyolojik İyileştirme.....	20
2.5.3.1. Fitoremediasyon.....	20
2.5.3.2. Mikrobiyal İyileştirme	20
2.6. Madencilik Faaliyetleri Nedeniyle Bozulan Alanların Yeniden Bitkilendirilmesi ve Rehabilitasyonu	21
2.6.1. Terkedilmiş Maden Sahalarında Kontrol Tedbirleri.....	22
2.7. Literatür Araştırması.....	24
3. MATERYAL METOT	26
3.1. Maden Sahası Toprağı	26
3.1.1.1. Sepiyolit.....	26
3.1.1.2. Diatomit	27
3.2. Metotlar.....	28
3.2.1. İmmobilizasyon Çalışması.....	28
3.2.2. Salınım (Ekstraksiyon) Çalışması.....	28
3.2.2.1. TCLP Yöntemi.....	28
3.2.2.2. SPLP Yöntemi	30
3.2.2.3. Rhizosphere-Based Extraction Yöntemi.....	30
4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR	31
4.1. Şartlandırılmamış Maden Sahası Topraklarından TCLP, SPLP ve Rhizosphere-Based Ekstraksiyonu ile Ağır Metal Salınımı	31
4.2. Sepiyolit ile Şartlandırılan Topraklarda TCLP, SPLP ve Rhizosphere-Based Extraction Yöntemlerinin İncelenmesi	31
4.2.1. Sepiyolit - TCLP Yöntemi.....	31
4.2.2. Sepiyolit - SPLP Yöntemi	34
4.2.3. Sepiyolit - Rhizosphere-Based Extraction (RE) Yöntemi	36
4.3. Diatomit ile Şartlandırılmış Topraklarda TCLP, SPLP Ve Rhizosphere–Based Extraction Yöntemlerinin İncelenmesi	39
4.3.1. Diatomit - TCLP Yöntemi.....	39
4.3.2. Diatomit - SPLP Yöntemi.....	40
4.3.3. Diatomit - Rhizosphere-Based Extraction (RE) Yöntemi	41
4.4. TCLP, SPLP ve RE Ekstraksiyonlarının Cu/Zn Salınımları Üzerinde Etkisi.....	43
4.5. Sepiyolit ve Diatomitin Cu/Zn Giderim Potansiyellerinin Karşılaştırılması	44
5. SONUÇ YORUM.....	45
KAYNAKLAR	47
ÖZ GEÇMİŞ.....	53

SİMGELER VE KISALTMALAR

MTA	: Maden Teknik Arama
AMD	: Asit Maden Drenajı
K/S	: Katılaştırma/Sabitleme
NAPL	: Suyula Karışmayan Sıvı Tehlikeli Kimyasal Madde
PRB	: Geçirgen Reaktif Bariyer Sistemleri
SPLP	: Synthetic Precipitation Leaching Procedure
TCLP	: Toxicity Characteristic Leaching Procedure
RE	: Rhizosphere-Based Extraction
ICP-OES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi
pH	: Çözünmüş Hidrojen İyonu
Ag	: Gümüş
Al	: Aliminyum
As	: Arsenik
Cd	: Kadmiyum
Co	: Kobalt
Cr	: Krom
Cu	: Bakır
Mn	: Mangan
Ni	: Nikel
Pb	: Kurşun
Zn	: Çinko
Fe	: Demir
Hg	: Cıva
HNO₃	: Nitrik Asit
H₂SO₄	: Sülfirik Asit
CH₃COOH	: Asetik Asit
(SO₄)⁻²	: Sülfat
CO₂	: Karbondioksit
Cl⁻	: Klor
FeS₂	: Pirit
FeS	: Protit

H^+	: Hidrojen + İyonu
H_2O	: Su
O_2	: Oksijen
OH^-	: Hidroksit İyonu
SiO_4	: Silikat
Ti_2O_5	: Tantal Pentaoksit
g/cm^3	: Gram/Santimetreküp
$^{\circ}C$: Derece Celsius
μm	: Mikrometre
dk	: Dakika
mg/kg	: Miligram/Kilogram
mL	: Mili Litre
mM	: Mili Molar
Mm	: Milimetre

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Türkiye'nin maden yatakları	2
Şekil 2.2. Türkiye bakır yatakları	3
Şekil 2.3. Asit maden drenajı oluşum mekanizmasının şematik gösterimi	6
Şekil 2.4. Toprak iyileştirme yöntemleri	9
Şekil 2.5. Topraktaki ağır metal kirliliğinin kaynakları	10
Şekil 2.6. Arazi içi (In-Situ) karıştırma işlemi	15
Şekil 2.7. Arazi dışı (Ex-Situ) karıştırma işlemi	16
Şekil 2.8. K/S Performansını etkileyen faktörler	16
Şekil 2.9. K/S yöntemi ile kirleticilerin giderilme durumları	17
Şekil 2.10. Yüzey akış suyunun yönünü değiştirmek	22
Şekil 2.11. Yüzey akış suyunun saptırılması ve toplanması	23
Şekil 2.12. Eğim azaltma ve konturlu oluk açma ile çevre düzenlemesi	23
Şekil 2.13. Maden drenaj alanındaki geçirgen reaktif bariyer	24
Şekil 3.1. Şartlandırılmış topraklar	26
Şekil 3.2. Ekstraksiyon sıvısı eklenmiş toprakların çalkalanması	29
Şekil 3.3. Numunelerin santrifüjlenmesi	29
Şekil 4.1. Sepiyolit ile şartlandırılmış topraklarda (a) TCLP ile Cu salınım seviyeleri ve (b) alıkonma verimleri	32
Şekil 4.2. Sepiyolit ile şartlandırılmış topraklarda (a) TCLP ile Zn salınım seviyeleri ve (b) alıkonma verimleri	33
Şekil 4.3. Sepiyolit ile şartlandırılmış topraklarda (a) SPLP ile Cu salınım seviyeleri ve (b) alıkonma verimleri	35
Şekil 4.4. Sepiyolit ile şartlandırılmış topraklarda (a) SPLP ile Zn salınım seviyeleri ve (b) alıkonma verimleri	36
Şekil 4.5. Sepiyolit ile şartlandırılmış topraklarda (a) RE ile Cu salınım seviyeleri ve (b) alıkonma verimleri	37
Şekil 4.6. Sepiyolit ile şartlandırılmış topraklarda (a) RE ile Zn salınım seviyeleri ve (b) alıkonma verimleri	38
Şekil 4.7. Diatomit ile şartlandırılmış topraklarda (a) TCLP ile Cu salınım seviyeleri ve (b) alıkonma verimleri	40

Şekil 4.8. Diatomit ile şartlandırılmış topraklarda (a) SPLP ile Cu salınım seviyeleri ve (b) alıkonma verimleri	41
Şekil 4.9. Diatomit ile şartlandırılmış topraklarda (a) RE ile Cu salınım seviyeleri ve (b) alıkonma verimleri	42
Şekil 4.10. Ekstraksiyon çözeltisine göre Cu/Zn salınım grafiği	43
Şekil 4.11. Sepiyolit ve diatomit verimleri karşılaştırması grafiği	44

1. GİRİŞ

Türkiye’de tarih öncesi dönemden beri madencilik faaliyetleri yapılmaktadır. Yapılan madencilik faaliyetleri ormanlık alanların azalmasına yol açtığı bilinse de ekonomik getirileri sayesinde insanlar madencilik faaliyetleri yaparak doğal kaynaklardan yararlanmışlardır. Madencilik faaliyetlerinin geçmişte medeniyetlerin doğuşunda, ulusların refah seviyelerinin belirlenmesinde ve ülkelerin gelişmişlik seviyesine ulaşmasında büyük bir öneme sahiptir. Günümüzde de insanların kullanmış olduğu bilgisayar, telefon, araba hatta oturmuş oldukları evde de madencilik faaliyetleri sonucunda elde edilen malzemeler kullanılmaktadır. Bunun yanında elektrik üretiminde ve tarımsal üretimde de madencilik faaliyetlerinin etkisi oldukça fazladır. Geçmişte olduğu gibi günümüzde de madencilik sektörü vazgeçilmez olmaya devam edeceği anlaşılmaktadır (Sezer, 2016).

Madencilik faaliyetleri işletme sırasında ve sahanın kapatılması aşamalarında dikkatli davranılması gerekir fakat ne kadar dikkatli olursa da toz ve gaz emisyonlarının gelişmesi, gürültü kirliliği ve toprak yapısının değişmesi gibi birçok çevresel etki meydana gelmektedir. Maden atıkları sonucunda toprakta ağır metal kirliliği meydana gelmektedir. Topraklardaki ağır metal kirliliği, endüstri ve madencilik aktivitelerinin gelişmesiyle küresel bir problem halini almıştır. Ağır metallerin toprakta birikmesinin toprak verimliliği ve ekosistemin fonksiyonları üzerinde önemli etkileri vardır (Durak, 2005; Köseoğlu, 2007). Bu çalışmada da bakır madeni faaliyetleri sonucu ağır metalle kirlenmiş toprakta sepiyolit ve diatomit malzemelerinin ağır metal alınımının değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİ

2.1. Türkiye’de Madencilik

Türkiye de çok sayıda maden bulunmaktadır. Bazı madenlerin varlığı (bor vb.) dünyanın önemli ülkeler arasında olmamızı sağlamaktadır. Asbest, krom, manganez, alüminyum, fosfat, kükürt, volfram, bor, oltu taşı, mermer, boksit, cıva, çinko, kurşun, bakır, tuz, barit, demir, zımpara taşı, lületaşı Türkiye’de çıkarılan madenlerdir (Özbek, 2010). Türkiye’de maden yatakları Şekil 2.1’ de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Türkiye'nin maden yatakları (Saygılı, 2006)

Ülkemizin jeolojik ve tektonik yapısının karmaşık olması maden yataklarının çok çeşitli olmasına olanak sağlamıştır. Dünya’da günümüzde 90 civarında farklı madenin üretimi yapılmakta olup Türkiye’de yaklaşık bunların 60 maden çeşidinden üretim yapılmaktadır. Maden Teknik Arama (MTA) verilerine göre, ülkemiz dünya genelinde 132 ülke arasında, toplam maden üretim değeri bakımından 28. sırada yer almakta iken maden çeşitliliği bakımından 10. sırada bulunmaktadır (Sezer, 2016).

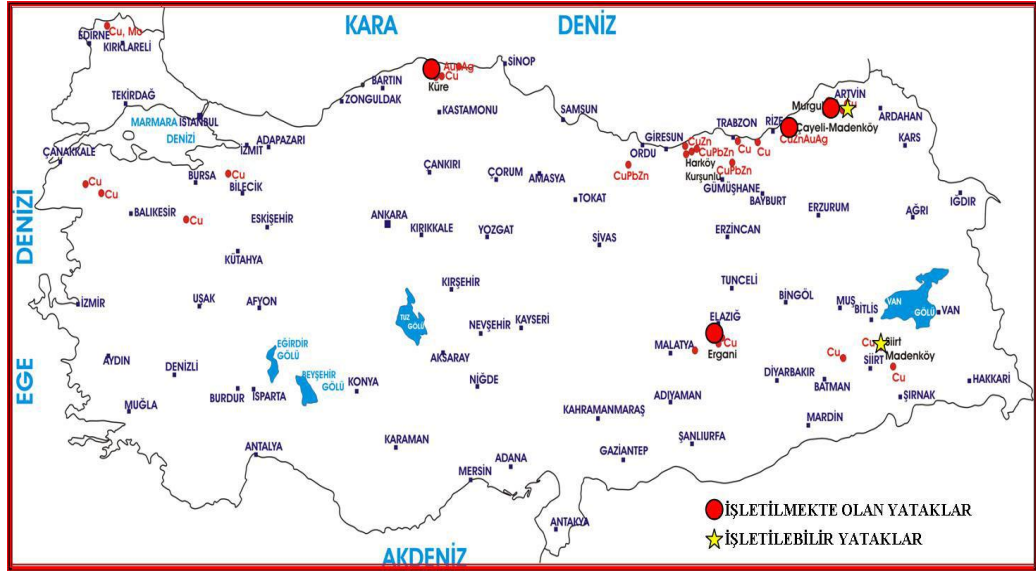
2.2. Bakır Madenciliği

Türkiye’de başta MTA olmak üzere yerli ve yabancı sermayeli şirketlerin etüt ettiği yaklaşık 650 civarı bakır montrası bulunmaktadır. Genellikle magmatik kökenli olan cevherleşmeler, jeolojik açıdan kayaç türüne göre köken ve parajenez yönünden farklılıklar gösterirler.

Pirit ve bakır cevherleri genellikle, Cu-Pb-Zn-Pirit zuruherlarıyla birlikte ya da bakır-pirit şeklinde bulunmaktadır. Bakır yataklarımız genetik olarak sınıflandırılması;

1. Masif sülfid yatakları,
2. Porfiri yataklar,
3. Hidrotermal damarlar ve kontak metasomik yataklardır.

Hidrotermal ve kontak metasomatik yatak fazla sayıda olmasına rağmen rezerv açısından büyük değillerdir. Porfiri tip yataklar ise tenör ve rezerv yönünden işletilebilir düzeyde değildir. Ülkemizin bakır madenciliği açısından masif sülfid yatakları büyük önem taşımaktadır. Rize (Çayeli-Madenköy), Kastamonu (Küre), Elazığ (Ergani), Siirt (Madenköy), Giresun (Lahanos) ve Artvin (Murgul, Cerattepe) ülkemizde bilinen en önemli masif sülfid bakır yataklarıdır. Artvin, Elazığ, Kastamonu, Çanakkale, Rize, Siirt, Sivas, Giresun, Trabzon'da da bakır rezervleri bulunmaktadır (DPT, 2001).



Şekil 2.2. Türkiye bakır yatakları (MTA)

Bakır endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektrik ve elektronik sanayi, ulaşım sanayi, inşaat sanayi, boya sanayi, askeri ve diğer sanayi kolları, kuyumculuk, kimya, turistik eşya sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır. Bakırın yerine kullanılabilen malzemeler alüminyum, plastik borular, fiber optikler, özel durumlarda bazı metal alaşımlar olarak söylenebilir. Ekonomik gelişmelerle hayat standartlarının yükselmesi, elektrik, elektronik ve endüstriyel alandaki gelişmelerin artmasıyla bakıra olan ihtiyaçta artmaktadır. Bakır yerine ikame malzemelerde gelişmeler olsa da bakıra duyulan ihtiyacın artarak devam edeceği öngörülmektedir (MTA, 2016).

2.3. Madencilik Faaliyetlerinin Çevreye Etkisi

Madencilik faaliyetleri sırasında hidrolojik sistem, atmosferik sistem ve toprak sistemi üzerinde ciddi etkilere yol açabilmektedir. Bununla birlikte bitki, hayvan ve insan ekosistemine önemli ölçüde zarar verebilmektedir. Madencilik faaliyetlerinin etkileri yapıldığı alandan daha fazla alana yayılabilmektedir (Dong, et al., 2019).

Maden çıkarma faaliyetlerin çevreye olabilecek etkileri şu şekilde sıralanabilir.

- Arazinin orijinal şeklinin bozulması,
- Arazinin estetik görüntüsünün bozulması,
- Tarım yapılabilecek alanların bozulması,
- Orman alanlarının bozulması,
- Patlama ve hava şokları esnasında olan sarsıntılar,
- Katı atık oluşumu ve bunların bertaraf edilmemesi,
- Nakliyat işlemleri için kullanılan kamyonlardan dolayı trafik akışı,
- Gürültü kirliliği ve toz,
- Rekreasyon alanlarının zarar görmesi,
- Toprağın sedimantasyonu ve erozyonu,
- Hava ve su kirliliği,
- Fauna ve floranın bertaraf edilmesi.

Maden çıkarma faaliyetlerinin üst kısımda maddelemiş olduğumuz birçok çevresel etkisi bulunmaktadır (Dong, et al., 2019; Feng, et al., 2019).

2.3.1. Madencilik Faaliyetleri Sonucu Atıklar

Madencilik faaliyetleri büyük miktarlarda atık üretir ve bu atıklar madencilik faaliyetlerinin yakınında depolandığında çevre üzerinde yüksek etkiye sahiptir. Maden atıklarının uygun olmayan şekilde depolanması sonucunda çevre kirliliği meydana gelmektedir (Falagan, et al., 2017). Söz konusu kirlilik pirit veya pirotit içeren sülfür mineral atıkların uygunsuz bertarafı ve/veya erozyon ile taşınarak yayılması sonucu oluşmaktadır. Bu genellikle atmosferik koşullar altında pirit ve diğer metal sülfürleri havalandırarak ve aşağı eğimli yeraltı sularına ve yüzey sularına taşınan diğer toksik maddelerle birlikte sülfürik asit üretir. Madencilik ve atık bertaraf alanlarından asitle çıkarılabilen metallerin çözünmesi, insan sağlığı, su organizmaları ve çevre ekosistemi üzerinde ciddi sonuçlar doğurabilir (Agboola, 2019; Oyewo, et al., 2018).

Fosfatlı gübrelerin üretimi için fosfat kayasının işlenmesinin bir sonucu olarak, yılda 100.000.000 ila 280.000.000 ton arasında fosfojips atığı üretildiği tahmin edilmektedir (Tayibi, et al., 2009). Fosfojips, yararsız ve bol olmasının yanı sıra, doğal olarak oluşan uranyum ve toryum bunların yavru izotoplarının varlığından dolayı radyoaktiftir (Vikipedi, 2021).

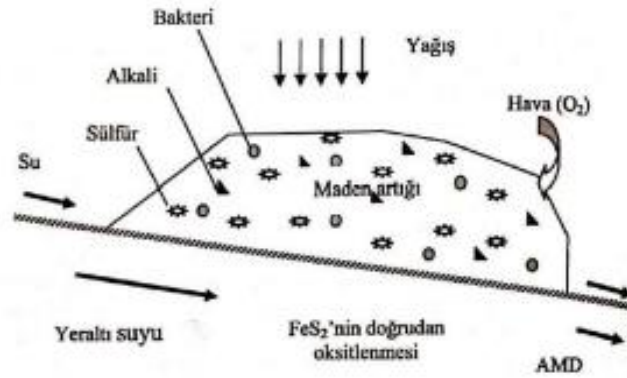
Boksit atıkları, endüstriyel alüminyum üretiminde oluşan bir atık üründür. Alüminyum madenciliği sektörünün en önemli sorunlarından biri, yıllık üretilen yaklaşık 77 milyon tonun rezervinin sağlanmasıdır (Ayres, et al., 2001). Resmi olarak boksit kalıntısı olarak adlandırılan kırmızı çamur, Bayer prosesi kullanılarak boksitin alüminaya işlenmesi sırasında üretilen endüstriyel bir atıktır. Kırmızı rengini veren demir oksitler de dâhil olmak üzere çeşitli oksit bileşiklerinden oluşur. Küresel olarak üretilen alüminanın %95'inden fazlası Bayer prosesinden geçer; üretilen her ton alümina için yaklaşık 1 ila 1.5 ton kırmızı çamur da üretilir. 2020'de yıllık alümina üretimi 133 milyon tonun üzerinde olduğu ve bu da 175 milyon tonun üzerinde kırmızı çamur üretilmesine neden olduğu bilinmektedir. Bu yüksek üretim seviyesi ve malzemenin yüksek alkalitesi nedeniyle önemli bir çevresel tehlike ve depolama sorunu oluşturabilir. Sonuç olarak, çimento ve beton için faydalı malzemeler yaratmak amacıyla atık değerlendirme gibi daha iyi yöntemler bulmak için önemli çaba harcanmaktadır. Daha az yaygın olarak, bu malzeme boksit artıkları, kırmızı çamur veya alümina rafineri artıkları olarak da bilinir (Vikipedi, 2021).

Kömür atıkları, genellikle atık yığınları veya atık ipuçları olarak kömür madenciliğinden arta kalan malzemedir. Madencilik tarafından üretilen her bir ton taş kömürü için, kısmen ekonomik olarak geri kazanılabilen bir miktar kayıp kömür de dahil olmak üzere 400 kilogram atık malzeme kalır. Kömür atığı, uçucu kül gibi yanan kömürün yan ürünlerinden farklıdır. Kömür çöp yığınları, demir, manganez ve alüminyum kalıntılarının su yollarına ve asit madeni drenajına sızması da dahil olmak üzere önemli olumsuz çevresel sonuçlara sahip olabilir. Akış, hem yüzey hem de yeraltı suyu kirliliğine neden olabilir. Kömür çöplerinin çoğu toksik bileşenler barındırdığından, plaj otları gibi bitkilerle yeniden dikilerek kolayca geri kazanılamaz (Vikipedi, 2021).

2.3.2. Toprak ve Su Ortamına Etkisi

Maden alanlarının çoğu havza alanlarının üst kısımlarında yer almaktadır. Çeşitli

ağır metaller, şiddetli yağmur dökümlerinden sonra doğrudan açık ocak cevherlerinden veya maden yığınlarından aşağı doğru eğimli olarak ince bileşenlerin (örneğin kil) yüzeyinde veya çözülmüş faz olarak göç edebilir. Bu nedenle maden atıklarının rüzgar ve/veya su erozyonu aşağı eğimli yüzey toprağının kalitesini büyük ölçüde etkileyebilir. Yağmur ve/veya yüzeysel akış suyunun maden atıklarına sızması veya atık barajlarından sızması atık su oluşumuna neden olur (örn. asit maden drenajı (AMD)). AMD' nin daha fazla sızması ve/veya yeraltının daha derinlerine sızması, kirlenmiş bir yeraltı suyu bulutunun oluşmasına neden olabilir. Bu nedenle, madenlerden gelen hem atıklar hem de atık su, yer ve yüzey suyu sistemi için tehlike arz eder (ör. serbest akifer, akarsu vb.).



Şekil 2.3. Asit maden drenajı oluşum mekanizmasının şematik gösterimi (Anıl, 2014)

Madencilik neden olduğu doğrudan veya dolaylı kirlilik, bölgedeki tarım arazileri ve diğer ekim arazileri üzerinde yüksek etkiye sahiptir. Madencilik üretiminin neden olduğu bitki örtüsü hasarı ve toprak erozyonu, eğimli tarım arazilerini etkileyecektir. AMD gibi maden atıksuları tarım alanlarına akarak toprak ve su kirliliğine neden olabilir. Tarım alanına ekilen ürünler bu kirlilikten dolayı kalite ve verimde düşmektedir. Bölgedeki yüksek kirlilik, hızlı toprak erozyonu, teknoloji desteğinin olmaması, çevre koruma bilincinin olmaması, denetim ve düzenleme sisteminin yetersizliği başlıca sorunlardır. Çevresel kirlilik, kirlenmiş toprağın uzaklaştırılması, su yönetimi ve fiziksel kimyasal önlemlerle toprak kirleticiler konsantrasyonunun azaltılması yoluyla kontrol edilebilir. Standart rehabilitasyon önlemlerine ek olarak, kirlenmiş yeraltı ve yüzey sularından kirleticilerin uzaklaştırılması da mümkündür.

2.4. Toprak Kirliliği

Kayaçların, organik atıkların uzun bir zaman içinde kimyasal, fiziksel ve biyolojik olayların etkisiyle parçalanıp ayrışması sonucu toprak oluşmaktadır (Türkoğlu, 2006).

İnsanların etkileriyle meydana gelen çeşitli bileşiklerin toprağa karışmasıyla toprakta yaşayan canlılar, yetişen ve yetiştirilmekte olan bitkiler, bitkiler ile beslenen canlılara toksik etki yaratacak ve onlara zarar verecek düzeyde olması, toprağa eklenen kimyasal materyalin toprağın yapısını bozması ve toprak veriminin düşmesi toprak kirliliği olarak adlandırılmaktadır (TKKY, 2005).

2.4.1. Toprak Kirliliğine Neden Olan Kaynaklar Ve Kirleticiler

Birçok zararlı materyal toprakta birikmektedir. Toprakta kirliliğe sebep olan atıklar farklı kaynaklardan toprağa ulaşabilmektedir. Bu kaynaklar kentsel, endüstriyel, tarımsal ya da nükleer kökenli olabilmektedir (Altınbaş, vd., 2008). Toprak dışında bulunan ekosistemde oluşan kirlilik kaynakları ve insan faaliyetleri ile toprakta oluşan kirlilik kaynakları olarak iki gruba ayrılmaktadır (Çepel, 1997).

Kirleticiler ise yayılı kaynaklar ve noktasal kaynaklar olarak ikiye ayrılmaktadır. Yüksek konsantrasyonlarda küçük bir alanda oluşan kirlilik noktasal kaynaklı kirlilik olarak adlandırılır. Dökümcülük ve madencilik gibi insan faaliyetleri ile oluşan kirlilik noktasal kaynaklı kirliliktir. Dağılarak geniş alanlara yayılan kirlilikler yayılı kaynaklar olarak adlandırılır. Tarım uygulamalarından kaynaklanan kirlilik yayılı kaynaklı kirliliktir (Lombi, et al., 1998).

Kirlenmeye neden olan başlıca faaliyetler;

- Yakıt ve petrol dökülmesi,
- Gübreleme,
- Pestisit uygulamaları,
- Endüstriyel atıkların toprağa kontrolsüzce biriktirilmesi,
- Yeraltı depolama tanklarında sızma olması,
- Düzenli depolama tesislerinin sızıntı suları,
- Kirlenen suların yeraltı tabakalarına sızması,
- Maden İşletmeciliğidir.

Asit yağmurlarında toprağın doğal yapısını değiştirebilecek diğer bir etmendir. Yanma olayından meydana gelen azot dioksit, kükürt dioksit, karbon dioksit gibi gazlar, havada bulunan su buharı ile bileştiğinde asit damlacıkları meydana gelmektedir. Bu damlacıklar yağışlarla yeryüzüne inmesiyle su kaynaklarında ve toprağın pH ında değişiklikler meydana getirmektedir. pH değişikliği toprakta bulunan bazı bileşenlerin (ağır metal vb.) serbest hale gelmesini hareketini hızlandırması ile toprağın yapısının bozulmasına sebebiyet vermektedir (Toröz, 2009).

Pestisitler, solventler, fosil yakıtlar, petrol orjinli hidrokarbonlar, kurşun ve diğer ağır metaller toprağın kirlenmesinde en sık karşılaşılan kimyasallar arasında yer almaktadırlar. Bu da endüstriyelleşme artıka ve kimyasal madde kullanımının yoğunluğu ile kirlenmenin doğrudan ilişkisi olduğunu göstermektedir (Toröz, 2009).

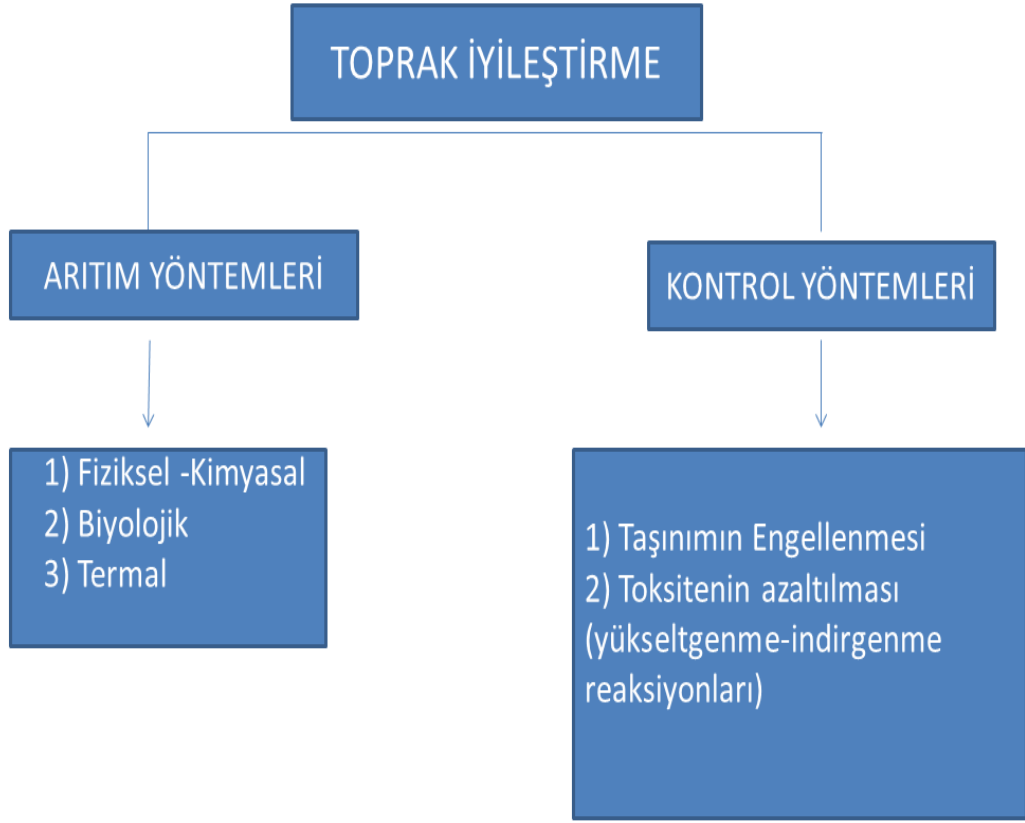
Toprak kirliliğinin en önemli etkileri:

- Yüzeysel suların yağmur sularıyla kirlenmesi,
- Yeraltı sularının sızma sonucu kirlenmesi,
- Bitkilerde kirlenici maddelerin birikimi,
- Kirlenici madde içeren tozların ve uçucu organik maddelerin solunum yolu ile vücuda girmesi,
- Kirlenmiş toprakların ağız yolu ile vücuda girmesi,
- Uçucu organik bileşiklerin buharlaşma sonucu atmosferi kirlenmesi olarak sıralanabilir (Türkoğlu, 2006).

2.4.2. Toprak İyileştirme Yöntemleri

Kirlenmiş topraklar için dört olası yönetim seçeneği söz konusudur.

1. Kirleniciyi olduğu şekliyle bırakmak, o bölgenin kullanımını yasaklamak.
2. Kirleniciyi bölge içinde immobilize etmek ve bölgeyi sürekli izleyerek diğer bölgelere geçişini kontrol altında tutmak.
3. Kirlenmiş toprağı uzaklaştırarak özel bir bertaraf sahasında depolamak.
4. Toprağı bölge içinde (in-situ) veya dışında (ex-situ) temizlemek.



Şekil 2.4. Toprak iyileştirme yöntemleri (ÇŞB Kirlenmiş Saha Temizleme/İyileştirme Teknolojileri Kılavuzu, 2017)

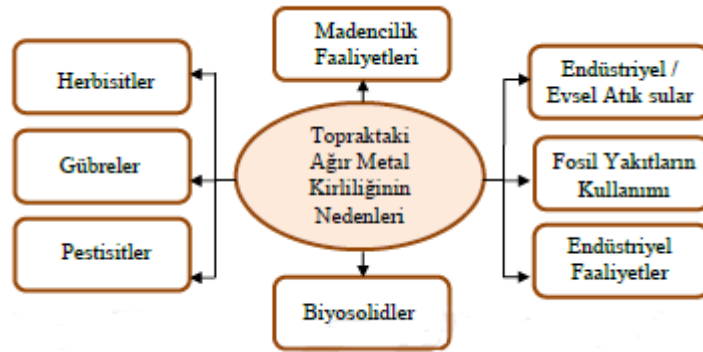
Toprağın temizlenmesi yani topraktaki kirleticilerin uzaklaştırılması özellikle bölgenin yeniden kullanılmasının önemli olduğu düşünüldüğünde ekonomik bir alternatif olabilmektedir. Toprağın arıtılması için fiziksel, kimyasal, termal ve/veya biyolojik prosesleri içeren pek çok metot mevcuttur. Uygun toprak arıtım metodunun seçimi, bölge karakteristikleri, giderilecek kirleticinin tipi, konsantrasyonu ve kirlenmiş arazinin sonraki kullanımı gibi pek çok faktöre bağlıdır. Toprağın temizlenmesi genellikle kirlenmiş bölgenin kazılması, izole edilen veya temizlenen toprağın tekrar yerine doldurulmasıyla gerçekleştirilmektedir. Ancak son yıllarda toprağı kazmadan doğrudan bölgede uygulanan (in-situ) teknolojiler üzerinde yapılan araştırmalar hız kazanmıştır.

Toprak iyileştirme de arıtım yöntemleri kirleticinin topraktan arıtılmasını içerirken kontrol yöntemleri kirleticinin konsantrasyonunda herhangi bir değişiklik olmamakla beraber çevreye olan risklerinin azaltılması sağlanır (Kocaer, vd., 2003).

2.4.3. Toprakta Ağır Metal Kirliliği

Yoğunluğu 5 g/cm^3 değerinden daha fazla olan metaller ağır metaller olarak adlandırılırlar. Periyodik cetvelde geçiş elementi grubunda yer alırlar. Başta kadmiyum, krom, bakır, kurşun, nikel, çinko, demir, arsenik ve alüminyum olmak üzere altmıştan fazla metal bulunmaktadır. Bu elementler çoğu zaman yapıları gereği silikat, oksit, sülfür ve karbonat halinde veya silikatlar olarak bulunurlar (Atilla, 2009). Canlıların büyük bir çoğunluğu normal aktivitelerini devam ettirebilmek için ortamda bulunan ağır metallere ihtiyaç duyarlar (Başcı, 2009). Bitkiler için gerekli olan bazı ağır metaller; demir, bakır, cıva, krom ve kadmiyum iken hayvanlar için ise bakır, iyot, mangan, çinko gibi ağır metallere ihtiyaç duydukları söylenebilir (Türkoğlu, 2006).

Toprakta ağır metal birikimine sebep olan unsurlar, antropojenik ve jeolojik faaliyetler başta olmak üzere sanayi tesislerinin artışı ile endüstriyel atık sular, evsel atık sular, tarımsal faaliyetlerin sürdürüldüğü topraklar, madencilik faaliyetleri dolayısıyla oluşan atıklar, yakıt üretiminde kullanılan çeşitli kimyasallar ve ortaya çıkan atıklar ve zirai faaliyetlerde kullanılan kimyasallar sebebiyle toprağa ağır metal girişleri olmaktadır (Marrugo, et al., 2017).



Şekil 2.5. Topraktaki ağır metal kirliliğinin kaynakları (Ashraf, et al., 2019)

2.4.4. Bazı Ağır Metallerin Kullanım Alanları

Kurşun (Pb); Kurşun otomotiv, kimya sektörü, tıp ve savunma sanayinde kullanılır. Benzinin yanması sonucu oluşan tetra etil kurşun çevre kirliliğine sebep olan kurşunun büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Deniz canlılarında bulunan kurşun endüstriyel atıkların suya karışmasından kaynaklanmaktadır (Karaçağıl, 2013).

Kobalt (Co); Kobalt askeri ve endüstriyel alanlarda kullanılır. Genellikle süper alaşımlarla ve roket endüstrisinde kullanılan özel çeliklerde, dizüstü bilgisayar ve telefon gibi cihazların bataryalarında kullanılmaktadır. Kobaltın bileşikleri ise boyalarda pigment, verniklerde kurutma maddesi, seramik ve petrol endüstrisinde katalizör olarak kullanılmaktadır (Okudan, 2009).

Mangan (Mn); Mangan demir-çelik üretimi yapımında oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır (Alkış, 2011).

Bakır (Cu); Bakır boya ve elektrik sanayisi, tesisat borularının üretiminde kullanılırken bakır tuzları da tarımda fungusit olarak kullanılmaktadır (Alkış, 2011).

Çinko (Zn); Çinko çelik gibi metallerin galvanize edilerek korozyondan korunma amaçlı olarak kullanılmaktadır. Otomotiv endüstrisinde döküm kalpların yapımında, pil gövdesi yapımında, laboratuvar çalışmalarında arsenik tayininde kullanılmaktadır (Alkış, 2011).

Nikel (Ni); Nikel yüksek ısıya dayanıklı olmasından dolayı jet motorlarında ve gaz tribünlerinde kullanılmaktadır. Bakır- nikel alaşımları ve paslanmaz çelik üretimi ana kullanım alanıdır. Saf olarak bulunan nikel kimyasal katalizör olarak elektrolitik kaplamada, mıknatıslarda, alkali pillerde, elektrik fişlerinde kullanılmaktadır (Özkan, 2009).

Arsenik (As); Element olarak çok az yerde kullanıla arsenik kurşun elementine katılarak tüfek saçmalarına yuvarlak şekil verilmesinde, tunç kaplamasında, fişekçilikte ve bazı alaşımların yüksek sıcaklığa direncini artırmak amaçlı kullanılmaktadır (Güler, 1997).

Gümüş (Ag); Bozuk para üretimi, süs eşyası ve takılarda, elektronik parçalarda, dişçilik endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.4.5. Ağır Metallerin Çevre ve İnsan Sağlığına Etkisi

Ağır metaller, organik maddeler gibi biyolojik olarak parçalanmazlar ve bu nedenle yüksek toksik etki yaratırlar. Doğada 20 yılı aşkın bir süre kalmaları sebebiyle kalıcıdır (Jan, et al., 2015; Ayangbenro and Babalola, 2017; Fatima ve Ahmed, 2018). Buldukları ortamda sürekli olmalarından dolayı kirletici maddeler olarak nitelendirilirler (Boamponen, et al., 2010; Carreras, et al., 2007).

Toprakta biriken ağır metal miktarı, emisyon seviyesine, metal taşınımına bağlı olarak değişmektedir (Dağdeviren, 2007). Topraktaki ağır metal miktarı toprağın organik madde miktarına ve ortamda bulunan kil minerallerinin türüne göre değişmektedir (Çepel, 1997).

Endüstriyel faaliyetlerin artmasıyla birlikte çevre sorunu haline gelen ağır metal kirliliği doğal biyolojik döngülerinde olumsuz etkilenmesine yol açmaktadır (Krystofova, et al., 2009). Ağır metallerin çevreye yayılması ile birlikte bitkiler tarafından alınıp besin zinciriyle hayvan ve insanlara ulaşan ağır metaller yüksek konsantrasyonlarda bulunduğu canlı bünyesine zarar vermektedir (Kara, 2005).

Bazı ağır metallerin vücutta sınır değeri aşıldığında gösterdiği etkiler şöyledir;

Kurşun; Kısa süreli hafıza kaybına, gelişim bozukluklarına, zeka geriliğine, motor sinir iletim hızında yavaşlama (Özpolat ve Tuli, 2016).

Kobalt; Kronik bronşit, bazı bölgelerde kızarıklık ya da ellerde egzamaya sebep olur (Habashi, 1997).

Mangan; Solunması halinde akciğer tahribatına neden olur (Michalke and Fernsebner, 2014). Çocuklarda beyin gelişimini, öğrenme, yetenek ve hafıza olarak etkilediği, geçici ya da kalıcı olabilen yürüme ve konuşma bozukluklarına sebep olduğu görülmüştür (ATSDR, 2012).

Bakır; Karaciğerde tahribat, mide ve bağırsak ağrılarına, beyin ve böbrek hasarına (Çay, vd., 2004), dokularda patolojik değişikliklere (Alkış, 2011), tükürük salgısının artması, kramp ve kusmaya (Turnlund, 2005) sebep olmaktadır.

Çinko; Mide bulantısı, kusma, yorgunluk (Fosmire, 1990), baş dönmesi ve yorgunluk gibi etkileri olmaktadır.

Nikel; Nefes darlığı, karaciğer ve böbrek hasarı (Tunçok, 2008), alerjik rahatsızlıklar, boğaz ve midede kansere, saç dökülmesine neden olabilmektedir (Duda and Baszczy, 2008).

Krom; Yaralara, burun kanamasına, akciğer hasarına, saç dökülmesine (Kalve, et al., 2011).

Arsenik; Deri dökülmesi, reflekste yavaşlama (Kantarıcı, 2000), kas krampları, karın ağrısı, ishal, yutma güçlüğü, kusma, koma, çok miktarda vücuda alınmasında ise ölümle bile karşılaşılabilir (Alkış, 2011).

Cıva; Buharının solunması insanların kas yapılarında, sindirim sisteminde, böbreklerde, deride ağrıların ve hastalıkların ortaya çıkmasını tetikler. Oral yolla cıva alınması durumunda 10-60 mg/kg oranlar insanlar için ölümcül olmaktadır (Güven, vd., 2004).

Kadmiyum; En fazla böbrekler etkilenmektedir. Böbreklerde yüksek oranda birikmesi halinde fonksiyonlarının bozulduğu ve geri dönüşü olmayan sonuçlara neden olduğu görülmüştür (Duda and Baszczy, 2008).

Toprakta yüksek konsantrasyonda bulunan ağır metaller bitkilerde klorosise, bitkinin büyümesinde olumsuz etkiye, besin alımında azalmaya, bitki metabolizmasında bozulmaya, neden olmaktadır. Ağır metalleri bünyesinde biriktirebilen bazı bitkiler yüksek ağır metal konsantrasyona maruz kalsada hiçbir belirti göstermemektedir. Bu bitkileri tüketen insanların ve hayvanların sağlıklarını tehdit ettiği de belirlenmiştir (Guala, et al., 2010).

2.5. Madencilik Faaliyeti Sonucu Ağır Metalce Kirlenmiş Toprağın Kontrolü

Ağır metallerin / metaloidlerin türüne ve saha özelliklerine bağlı olarak, farklı iyileştirme teknolojileri uygulanabilir. En yaygın kullanılan fiziksel, kimyasal ve biyolojik süreçleri özetlemektedir.

2.5.1. Fiziksel İyileştirme

2.5.1.1. Toprak Değişimi

Toprak değişimi, kirlenmiş toprağın yerini almak veya kısmen değiştirmek için kirlenmemiş toprağın kullanılmasına dayanır, topraktaki ağır metal içeriğini seyreltmeyi, toprağın çevresel kapasitesini arttırmayı ve böylece toprağı iyileştirmeyi hedefler (Nejad, vd., 2018).

2.5.1.2. Vitrifikasyon

Vitrifikasyon, organik maddenin yakıldığı ve mineral maddenin eritildiği, küçük hacimli camsı malzemede metallerin/metaloidlerin tutulması sağlayan yüksek sıcaklıklı bir işlemdir (Mallampati, et al., 2015). Vitrifikasyon, bir arıtma ünitesinde hem yerinde hem de yerüstünde uygulanabilir. İki ana ısı kaynağı, fosil yakıtların yanmasını kullanarak termal enerjiyi ve joule etkisi, elektrik arkı , indüksiyon veya plazma süreçleri yoluyla elektrik enerjisini içerir (Colombo, et al.,

2003). Vitrifikasyon sırasında, Hg (cıva) gibi bazı metal türleri buharlaşabilir, düzenleyici kısıtlamalara tabi olabilecek ek işlemler gerekebilir.

2.5.1.3. Elektrokinetik İyileştirme

Elektrokinetik iyileştirme, ağır metaller veya metaloidlerle kirlenmiş toprağın ıslahı için yeni ve etkili bir fiziksel yöntemdir. Bu teknik, doymuş toprak içeren bir elektrolitik tank boyunca oluşturulan uygun yoğunlukta bir elektrik alan gradyanına dayanır. Elektrotlar genellikle bir elektrolitik çözelti içeren yapıları kuyucuklara daldırılır. Elektrik alanı altında, hedef metal iyonları zıt yüklü elektrotlara doğru hareket eder. Elektrotlarda biriken kirleticiler daha sonra elektro kaplama, çökeltme/birlikte çökeltme, elektrotların yakınındaki suyu pompalama ve işleme dahil olmak üzere çeşitli fiziksel-kimyasal yaklaşımlarla işleme tabi tutulur (Reddy, et al., 2001).

2.5.1.4. Isıl İşlem

Isıl işlem, kirletici maddelerin uçuculuğuna dayalı fiziksel bir işlemdir. İşlem uçuşu organik bileşikler için daha uygun olmakla birlikte, Hg gibi uçuşu metallerin uzaklaştırılması için kullanılmıştır. Ortam veya kirletici maddelerin yanması veya erimesi olmadan kirlenmiş toprağın buhar, mikrodalga veya kızılötesi radyasyon yoluyla ısıtılmasıyla gerçekleştirilir. Uçuşu hale gelen metaller daha sonra negatif basınç altında veya bir taşıyıcı gaz ile toplanır. Camlaştırma veya yakma ile karşılaştırıldığında, ısı işlem çok daha az enerji gerektirir ve genellikle metaller/metaloidler ile birlikte bulunan uçuşu bileşikleri eşzamanlı olarak uzaklaştırabilme avantajına sahiptir (Gong, et al., 2018).

2.5.2. Kimyasal İyileştirme

2.5.2.1. Katılaştırma/Sabitlenme Yöntemi

Katılaştırma; Kirlenmiş toprağın sızıntıya maruz kalan yüzey alanını azaltarak kirletici maddelerin geçişini sınırlandırmak için düşük geçirgenliğe sahip malzemelerle kaplanması işlemidir. Mekanik işlemlerle çimento gibi bağlayıcı (katılaştırıcı) reaktifler arasındaki kimyasal reaksiyonla gerçekleştirilir. İstenen değişiklikler genellikle basınç dayanımı artışı, geçirgenlik azalması ve tehlikeli bileşenlerin kapsüllenmesini içerir (Wilk, 2007).

Sabitleme; Kirliliğin topraktan sızmasını, yeraltı suyuna geçmesini azaltan kimyasal reaksiyonları içeren işlemlerdir. Tehlikeli maddeleri kimyasal olarak immobilize eder veya kimyasal bir reaksiyonla çözünürlüklerini azaltır (EPA 2000). Sabitleme için arzu edilen değişiklikler arasında kirlenici maddelerin daha az çözünür, hareketli veya toksik bir forma dönüştürülmesi yer alır (Wilk, 2007).

Katılaştırma/Sabitleme (K/S) teknolojileri arazi içi (in-situ) ve arazi dışı (ex-situ) şeklinde uygulanabilmektedir.

Sabitleme arazi içi (in-situ) uygulama;

Sabitleyici reaktifler kirlenmiş toprak yerindeyken karıştırılabilir. Bu yöntem büyük karıştırıcılar (auger sistemler) ve sondaj kuyuları ile mümkün olur. Gerekli olan kuyu sayısı, karıştırıcı boyutlarına ve kirlenmiş alanın büyüklüğüne bağlıdır. Temizlenen kirlenmiş ortamın su ile teması bir yüzey örtüsü ile kapatılarak engellenir.



Şekil 2.6. Arazi içi (In-Situ) karıştırma işlemi (Barnett, et al., 2009)

Sabitleme arazi dışı (ex-situ) uygulama;

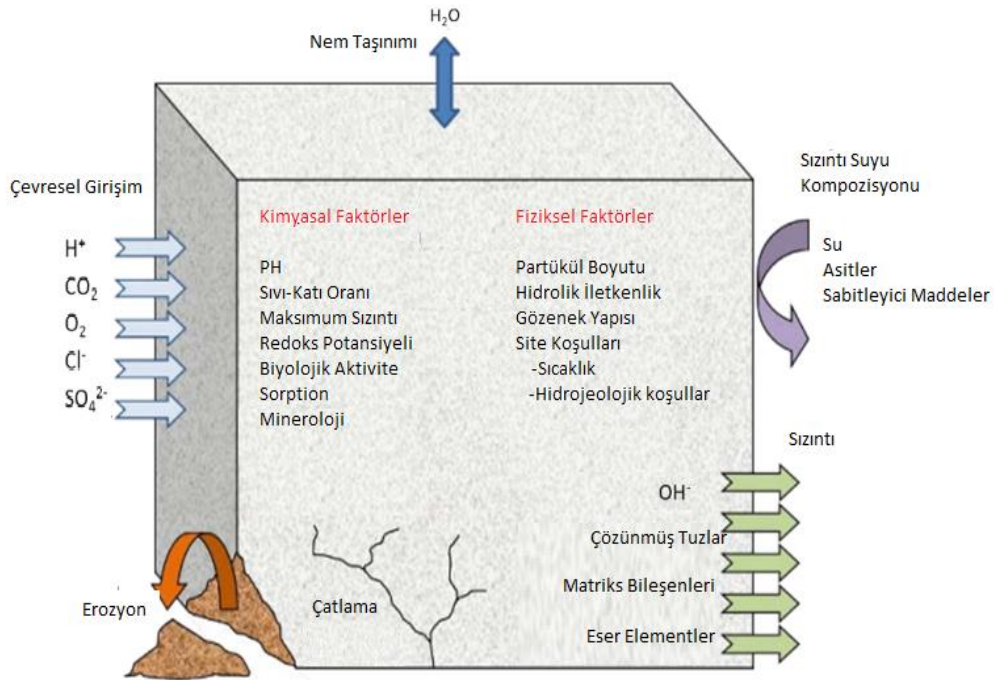
Uygulama kirlenmiş toprağın hacimce az olduğu ve çokta derin olmadığı durumlarda toprak yerinden alınır kum mikserine yüklenir burada reaktifler eklenir. Stabilize edilen toprak hafriyatın doldurulmasında kullanılabilir veya bir düzenli depolama tesisinde bertaraf edilebilir.



Şekil 2.7. Arazi dışı (Ex-Situ) karıştırma işlemi (Barnett, et al., 2009)

2.4.2.1.1. K/S Performansını Etkileyen İç ve Dış Faktörler

K/S işlemleri sırasında arıtma verimini etkileyen birçok etken vardır. Bunlar Şekil 2.8’ de gösterilmiştir. K/S işlemleri sırasında seçilecek reaktif madde, arazi içi veya arazi dışı arıtım olması bu etkenlere göre karar verilmelidir.



Şekil 2.8. K/S Performansını etkileyen faktörler (EPA 2000)

2.4.2.1.2. K/S Uygulama Süresi

Uygulama için gereken süre, aşağıdakiler de dahil olmak üzere bölgeye özgü birçok faktöre bağlıdır:

- Kirlenmenin derinliği ve hacmi,
- Kirlenme dağılımı,
- Karıştırma yöntemi,
- Partikül büyüklüğü, dağılımı ve yoğunluğu dahil olmak üzere yüzey altı toprak özellikleri,
- Yeraltı tesislerinin veya yapıların varlığı,
- Hava koşullarıdır.

2.4.2.2.3. K/S ile Giderilen Kirlenme Türleri

Toprakta birçok kirlenme mevcuttur. K/S İşlemleri kirlenmelerin gideriminde kullanılan bir yöntemdir ancak her kirlenme giderilemeyebilir. Şekil 2.9' da gösterilen kirlenmelerin K/S yöntemi ile giderilme durumları hakkında bilgi vermektedir.

Kirlenme Grubu	Etki
Organik	
Halojenli Uçucular	N
Halojen Olmayan Uçucular	N
Halojenli Semivolatiller	D
Halojen Olmayan Yarı Uçucu ve Uçucu Olmayan	D
Poliklorlu bifeniller	D
Tarım ilacı	D
Dioksinler / Furanlar	P
İnorganik	
Uçucu Olmayan Metaller	D
Radyoaktif Malzemeler	D
D = Gösterilmiş Etkinlik N = Beklenen Etkinlik Yok	P = Potansiyel Olarak Etkili

Şekil 2.9. K/S yöntemi ile kirlenmelerin giderilme durumları (Barnett, et al., 2009)

2.4.2.2.4. Kullanılan Bağlayıcılar

Genel olarak, bağlayıcılar stabilize etmek kirleticileri bağlayıcı içinde immobilize etmek veya katılaştırma amacıyla kirletici madde içeren topraklarla karıştırılır. Bunun için organik ve inorganik bağlayıcılar kullanılır.

İnorganik Maddeler;

- Kireç,
- Kireç taşı,
- Fe, Al ve Mn oksitler,
- Zeolitler,
- Killer ,
- Endüstriyel yan ürünlerdir. (Beringit, kırmızı çamur, şeker köpüğü vb.)

Organik Maddeler;

- Hayvansal gübreler,
- Katı atık kompostu,
- Kompost biyosolitler,
- Turba,
- Leonarditdir.

2.4.2.2.5. K/S Teknolojisinin Avantajları

• Birçok K/S teknolojisi, farklı atıkların karmaşık karışımlarını işlemeyi geçirebilir.

• K/S bazı organik kimyasallarla (örneğin kömür katranları) kirlenmiş toprakların işlenmesinde etkili olabilir.

• Çoğu bağlayıcı madde nispeten ucuzdur.

• Bazı NAPL' ler (Suyla Karışmayan Sıvı Tehlikeli Kimyasal Madde) K/S yöntemi ile ele alınabilir.

• Toprağın iyileşmesine nispeten hızlı bir şekilde ulaşılabilir.

• K/S, arazinin yeniden kullanımının değerlendirilmesini kolaylaştırmak için toprak, atık ve çamurun yapısal özelliklerini iyileştirebilir (dayanım vb.).

• Teknoloji arazi içi (in-situ) veya arazi dışı (ex- situ) şeklinde uygulanabilir.

• Uygulamalar kuru veya ıslak koşullarda uygulanabilir, böylece susuzlaştırma ve atık yönetimi sorunlarını azaltır.

- Basit, hazır olan donanım ve malzemeler kullanılır.
- Kirilenmiş malzemelerin yerinde iyileştirmesi (in situ), saha dışında nakliyesi olmadığında depolama yerine gerek yoktur.
- Çoğu K/S yöntemi düşük seviyede beceri gerektirir (uygulaması kolaydır).
- Sahaya bağlı olarak, K/S yöntemi kazı ve saha dışı imhadan daha uygun maliyetli olabilir.

(AEPI 1998 ve ITRC 2011'den uyarlanmıştır.)

2.4.2.2.6. K/S Teknolojisinin Dezavantajları

- Kirletici maddeler yok edilmez veya uzaklaştırılmaz, uzun süreli idare gerekli olabilir.
- İyileştirilen toprakta meydana gelen hacim artışları ek iyileştirme yöntemleri ve maliyet gerektirebilir.
- İyileştirmeden önce enkaz veya yeraltı engellerinin kaldırılmasını gerektirir.
- Yeraltındaki kirleticilerin heterojen dağılımı, toprağın ve bağlayıcının homojen karışmasına engel olabilir.
- Hassas alanların K/S' si gelecekteki daha kapsamlı restorasyonu engelleyebilir.
- Bazı kirletici maddeler için K/S etkinliği (örneğin, uçucu organikler) test ve tasarım için ek önlemler gerektirebilir.
- Tek başına çimentolu K/S işlemleri, genellikle çözünmeyen hidroksitleri oluşturmayan uçucu organiklerin veya bazı metallerin (örneğin krom (VI)) tedavisinde etkili değildir.
- Fiziksel ortamdaki potansiyel değişikliklerin (örneğin yeraltı suyu akışı) değerlendirilmesi gerekebilir.
- Uçucu organiklerin K/S yöntemi ile kontrolü problemlidir ve yaygın kullanım alanı bulunamamıştır.

(AEPI 1998 ve ITRC 2011'den uyarlanmıştır.)

2.4.2.2.7. K/S Maliyeti

Tüm yerinde teknolojilerde olduğu gibi, uygulama maliyetleri sahaya, kirleticilere ve yer üstü işlemlerinin gerektirdiği şartlara göre değişir. Başlıca maliyet faktörleri şunları içerir:

- Kirilenmiş toprağın alanı ve derinliği,
- Kullanılacak ekipmanlar,

- Eklenmesi gereken reaktif hacmini etkileyen nem içeriği. Nem içeriği arttıkça, yeterli işlem için gerekli olan reaktif miktarı da artar.

- İşlem görmüş toprağın hacmi; Reaktiflerin eklenmesi, toprağın hacminde önemli bir artışa neden olabilir. Bu malzemeyi barındırmak için elden çıkarma veya diğer altyapı ihtiyaçları ile ilgili ek maliyetler ortaya çıkabilir.

2.5.2.2. Toprak Yıkama

Toprak yıkama, su, inorganik asitler, organik asitler, kenetleme maddeleri ve yüzey aktif maddeler gibi çeşitli reaktifler veya özütleyiciler ile ağır metallerin toprak matrisinden süzülmesini ifade eder. Tipik olarak, kirlenmiş toprak kazılır ve metallerin ve toprağın türüne bağlı olarak belirli bir süre için uygun bir özütleme çözeltisi ile karıştırılır. Ekstraktant, ağır metalleri kimyasal çözünme, iyon değişimi, desorpsiyon yoluyla topraktan sıvı faza aktarabilir (Ferraro, et al., 2015). Düzenlemenin izni ile işlenen toprak daha sonra orijinal sitelere doldurulur. Maliyeti bir kenara bırakacak olunursa toprak yıkama, metal kirleticileri topraktan kalıcı olarak uzaklaştırır ve herhangi bir uzun vadeli sorumluluk olmaksızın iyileştirme hedeflerini yerine getirebilen hızlı bir yöntemdir (Park and Son, 2017).

2.5.3. Biyolojik İyileştirme

Biyolojik iyileştirme, kirlenmiş toprağın doğal koşullarını düzeltmek ve yeniden tesis etmek için en çevre dostu seçeneklerden biridir. Toprakta ağır metalleri uzaklaştırmak ve toprak kalitesini iyileştirmek ve toprak işlevini eski haline getirmek için cansız veya canlı, doğal veya genetik olarak tasarlanmış mikroorganizmaları veya bitkileri kullanır (Ye, et al., 2017).

2.5.3.1. Fitoremediasyon

Fitoremediasyon, kirletici maddeleri sabitlemek veya adsorbe etmek, kirleticileri topraktan çıkarmak veya çevresel etkilerini azaltmak ve böylece kirlenmiş toprağı iyileştirmek ve yeniden bitkilendirmek için özel canlı bitkileri kullanan bir teknolojidir. Düşük ila orta seviyelerde ağır metal içeren alanları temizlemek için çevre dostu, çekici, estetik açıdan hoş, enerji açısından verimli ve uygun maliyetli bir teknoloji olarak kabul edilir (Khalid, et al., 2017).

2.5.3.2. Mikrobiyal İyileştirme

Mikrobiyal iyileştirme, toprakta ağır metallerin veya metaloidlerin

adsorpsiyonunu, çökmesini, oksidasyonunu ve indirgenmesini indüklemek için mikroorganizmaların (bakteriler, mantarlar ve algler) kullanılması sürecini ifade eder. Mikroorganizmalar, kontamine bir alana özgü olabilir veya başka bir yerden izole edilebilir. Pratikte, kirlenmiş toprak, sprey sulama veya infiltrasyon galerileri ile seçilen mikroorganizmalarla aşılanır. Kirleticiler toprakta derinse enjeksiyon kuyuları uygulanabilir. Tipik mikrobiyal iyileştirme teknikleri arasında biyosorpsiyon, biyoçökeltme, biyo- ağartma , biyotransformasyon ve biyo- poliatilizasyon bulunur (Gong, et al., 2018).

2.6. Madencilik Faaliyetleri Nedeniyle Bozulan Alanların Yeniden Bitkilendirilmesi ve Rehabilitasyonu

Madencilik açık ocak ve yer altı madenciliği olarak yapılabilmektedir. Bu iki madencilik faaliyeti farklı şekillerde hasara yol açmakta ve geri dönüşü olmayan etkilere yol açabilmektedir. Açık ocak şeklinde madencilik, yüzey ekolojik ortamına zarar verirken, yeraltı madenciliği zemin çökmesi gibi tehlikeleri de beraberinde getirebilmektedir (Hipp, et al., 2015). Ekosistem yapısının, işleyişinin ve hizmetlerinin restorasyonu ile madencilik faaliyetleri nedeniyle bozulan alanların yeniden bitkilendirilmesi ve rehabilitasyonunun son aşamada olması hedeflenmektedir (Clewell and Aronson, 2013; Gibbs and Salmon, 2015). Terk edilmiş maden sahalarının arazi yönetimi için planlama, önceden yapılması gereken yavaş ve uzun vadeli bir süreçtir. Restorasyon ekoloji açısından kapsamlı bir şekilde ele alınmalıdır (Young, 2000). Bitki bilimi, restorasyon ekolojisinin temelini oluşturur. Maden alanlarında bitki örtüsü restorasyonu, ekolojik restorasyonun temelidir. Ekosistem, bozulmuş arazinin ıslahı ile yeniden inşa edilebilir (Dong, et al., 2019).

Maden arazilerinin ıslah çalışmaları yapılırken maden atıklarının rüzgar ve su tarafından aşındırılmayacağı şekilde gerekli çalışmaların yapılması ve arazinin kullanılabilir hale getirilmesi amaçlanmaktadır (Lamb, et al., 2015). Başarılı bir üreme süreci, kendini sürdüren biyofiziksel süreçlerle istikrarlı ve verimli bir ekosistem anlamına gelir. İnsan müdahalesi olmadan bitki büyümesi, organik madde ve besin birikimi gibi süreçler toprak restorasyonu için doğal bir süreçtir. Terkedilmiş madencilik alanlarında bitki örtüsü, sürecin uzunluğu ile doğal olarak yavaş yavaş iyileşecektir (Bradshaw, 1997).

2.6.1. Terkedilmiş Maden Sahalarında Kontrol Tedbirleri

Bölge maden atıklarının topografyasına, hidrolojisine ve hidrojeolojisine bağlı olarak, atıklar, taşımının gerçek itici güçleri olan yağmur ve rüzgar tarafından eğimden aşağı veya çevreye doğru hareket edebilir. Kirleticilerin insan ve çevresel alıcılara taşınması, genellikle iyileştirici önlemler alınmadığında sağlık risklerine neden olur.

Sahada temiz ve kirli suyun hareketini kontrol etmek çok önemlidir. Yüzeysel akış suyunun (örneğin yağmur) hareketi, saptırma hendekleri olarak çalışan drenaj kanallarının yerleştirilmesiyle sahanın yukarı akışına yönlendirilebilir. Böylece, yüksek kontaminasyon potansiyeli olan bozuk maden sahasına veya atık sahasına yüzeysel akış suyunun girişi önlenecektir (Şekil 2.10). Su, atıklarla etkileşime girmeyeceği için kirleticilerin çözünmesi ve taşınması olmayacaktır. Benzer şekilde, saha içinde veya kirletici kaynağın kenarı boyunca akan dere suyunun teması bu şekilde önlenebilir.

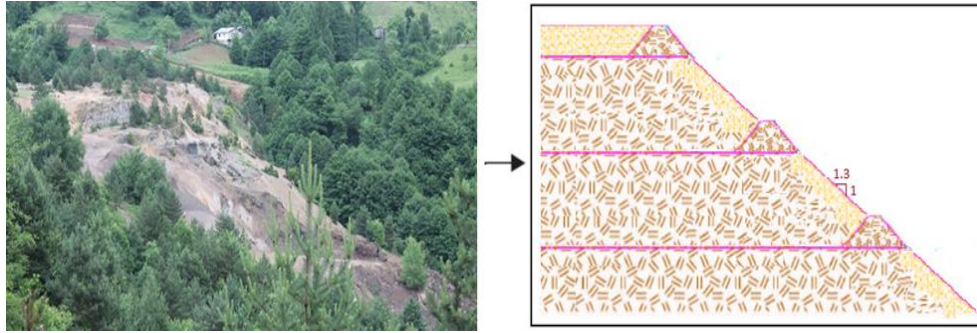


Şekil 2.10. Yüzeysel akış suyunun yönünü değiştirmek (Colorado, 2002'den Harita A ve Harita B; Arman and Özkaraova, 2021)

Bozulan maden sahasına ve/veya atıklara yağın yağmur, hem ince maddelerin göç etmesine hem de atık alanı içinde ve dışına kirleticilerin sızmasına neden olduğundan, asit maden drenaj havuzuna sahip başka bir aşağı eğimli drenaj toplama kanalı inşa edilebilir (Şekil 2.11). Asit maden suyu toplanıp arıtılmazsa kirleticilerin yayılması ve dolayısıyla maruz kalma alanının genişlemesi meydana gelir. Ek bir geleneksel rehabilitasyon önlemi, eğim azaltma ve konturlu oluk açma ile çevre düzenlemesidir. Daha yüksek ağır metal seviyelerine sahip atıklar için, kapiler kırılma ve bitki destek katmanı ile birlikte düşük geçirgenliğe sahip sıkıştırılmış katman içeren üst kapak tavsiye edilir (Şekil 2.12). Bu özel olarak yapılmış kapak, yağış nedeniyle su sızmasını azaltacak ve böylece kirlenmiş suyun atık gövdesine geçişi en aza indirilecektir.



Şekil 2.11. Yüzeş akış suyunun saptırılması ve toplanması (Colorado, 2002'den türetilen Harita C)

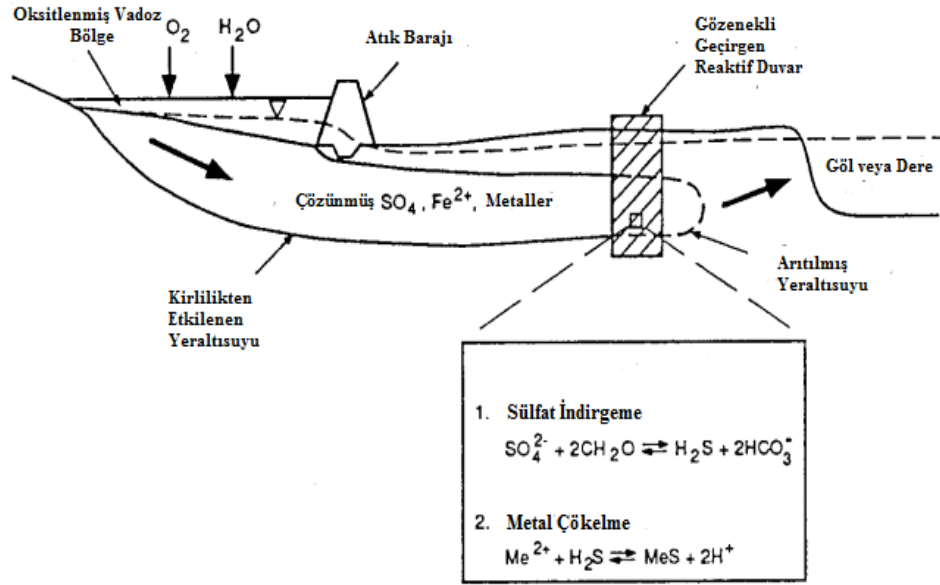


Şekil 2.12. Eğim azaltma ve konturlu oluk açma ile çevre düzenlemesi (Arman and Özkaraova, 2021)

Asit maden drenaj suyunun bileşimi sahanın jeolojik özelliklerine göre değişmektedir. Genel olarak, düşük pH ve yüksek ağır metal konsantrasyonları beklenebilir. Drenaj suyu toplanmadığı takdirde insan ve çevre sağlığı açısından risk devam eder. Asit maden drenaj suyu toplandığında, kirlilik potansiyelini azaltmak için sürdürülebilir su arıtma yöntemleri kullanılabilir. Çeşitli fizikokimyasal ve biyolojik su arıtma teknikleri mevcuttur. Anoksik kireçtaşı tahliyesi pasif ve düşük maliyetli arıtma sistemleri olarak çalışabilirken havalandırma ve kireç ilavesi aktif sistemler olarak daha etkili olabilir. Asit maden drenaj sularının arıtılmasında mikroorganizmaların katılımı mümkündür. Çevrimdışı sülfidojenik biyoreaktörler, aktif sistemler ve aerobik sulak alanlar, paketlenmiş yataklı demir oksidasyon biyoreaktörleri ve geçirgen reaktif bariyerler seçeneklerdir. Atıklardan kirletici çözünmesi ve taşınması önleildiğinde, yeraltı ve yüzey su kaynakları korunacaktır.

Madencilik faaliyetleri sırasında veya kapanıştan sonra asit maden drenajında sızıntı meydana gelebilir ve bu da yeraltı suyu kaynaklarının kirlenmesine neden olabilir. Kirletici duman, akifer sistemlerine daha derine iner ve maruz kalma alanını genişleterek daha da aşağı doğru iner. Böylece kirlenmiş yeraltı suyunun etkisinden kaçınmak için çeşitli müdahaleler yapılabilir. Geçirgen reaktif bariyer sistemleri (PRB'

ler) sürdürülebilir ve düşük maliyetli iyileştirici alternatiflerdir. PRB' ler, doğrudan buluta dik olarak inşa edilen aşağı yönlü reaktif tedavi bölgeleridir (Şekil 2.13). Arıtma bölgesinin geçirgenliği, çevresindeki jeolojik oluşumdan daha yüksek olduğundan, kirlenici dumanın göçü doğal akışıyla gerçekleşir. Dumanın geçişi sırasında arıtma bölgesindeki reaktifler yeraltı suyunu temizler. PRB' ler pasif çalışan kendi kendine sürdürülebilir sistem olarak görülebilir.



Şekil 2.13. Maden drenaj alanındaki geçirgen reaktif bariyer (Waybrant, et al., 2002)

2.7. Literatür Araştırması

Literatürde ağır metal immobilizasyonu ve kirliliğini kontrol etmeye yönelik çeşitli çalışmalar mevcuttur.

Alvarez-Ayuso and Garcia –Sanchez (2003), yapmış olduğu çalışmada madencilik faaliyetleri sonucunda kirlenmiş toprakta kadmiyum ve çinkonun stabilize etmek amacıyla sepiyolit kullanmıştır. Toprağa %4'lük bir sepiyolit dozu uygulandığında, oldukça kirli bir maden toprağının çözünür kadmiyum ve çinko hareketliliğinin azalmasında sırasıyla yaklaşık %69 ve %52 oranında etkili olduğunu söylemiştir.

Kang, et al., (2015), yapılan çalışmada doğal diatomitin ve asit ile modifiye edilmiş diatomitin kirlenmiş toprakta Pb, Cu ve Cd' nin potansiyel toksik elementlerini hareketsiz hale getirilmesi araştırılmıştır. Modifiye edilmiş diatomit, 90 gün boyunca ağırlıkça %2,5 ve %5 oranlarında kirlenmiş topraklarla şartlandırıldığında, doğal diatomite göre Pb, Cu ve Cd'nin hareketsizleştirilmesinde daha etkili olduğu

gözlemlenmiştir. Pb, Cu ve Cd hareketliliğinde sırasıyla %69.7, %49.7 ve %23.7 azalma göstermiştir.

Huang, et al., (2020), çalışmasında ise kirlenmiş toprakta bakır ve kadmiyumun yerinde immobilizasyonu için asetik asit-yumurta kabuğu ile modifiye edilmiş diatomit üzerinde çalışılmıştır. TCLP tarafından ekstrakte edilen kirlenmiş topraktaki mevcut Cu ve Cd konsantrasyonları sırasıyla %74 ve %65 oranında hareketliliğinin azaldığını söylemiştir.

Chen, et al., (2020), Çin’ de yapılan çalışmada Cd ile kirlenmiş toprağı iyileştirmek ve pirinç üretimi kalitesinin artırmak için sepiyoliti kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar; Sepiyolitin, Cd hareketinin birinci yılda % 47-49, ikinci yılda ise% 44-50 oranında etkili bir şekilde azalttığını söylemiş. Arka arkaya iki yıl boyunca sepiyolit uygulaması, Cd hareketinin %75 azaldığını ve güvenli bir seviyeye ulaştığı sonucuna varmıştır.

Garrido, et al., (2005), çalışmada fosfojips, kırmızı çamur, şeker köpüğü ve dolomitin Cd, Cu ve Pb ağır metalleri ile kirlenmiş topraklarda hareketliliklerinin azalmasını uygulanan muameleler ve metal türlerine göre değişkenlik gösterdiğini gözlemlenmiştir. Şeker köpüğü ve dolomitin Cd ve Cu, kırmızı çamur ve fosfojipsin ise Pb’nin hareketliliğini azaltmada daha etkili olduğu sonucuna varmıştır.

Vrınceanu, et al., (2019), Romanya’ daki demir cevheri işleme tesisinden kaynaklı toprakta ağır metal kirliliği meydana gelmiştir. Topraktaki Cd, Pb, ve Zn ağır metallerinin immobilizasyon yoluyla olumsuz etkilerini azaltmak için bentonit, dolomit ve doğal zeolit kullanılmıştır. Dolomit ve bentonitin Cd, Pb ve Zn hareketliliğinin azalmasında yüksek etkiye sahip olduğunu, zeolitın Zn hareketliliğini azaltmada etkili olmadığı daha uzun vadede çalışma yapılarak gözlemlenmesi gerektiğini söylemiştir.

3. MATERYAL METOT

3.1. Maden Sahası Toprağı

Artvin ili sınırlarındaki Kuvarshan (Bakırköy) köyünün yaklaşık 2 km kuzeydedoğusunda bulunan ve yaklaşık 70 yıldır terkedilmiş olan Kuvarshan bakır maden alanından alınan toprak numuneleri ile çalışmalarımız gerçekleştirilmiştir. Kuvarshan madeni, Türkiye'nin en uzun süreli işletilen, en büyük bakır madenlerinden biridir (Demiray, 2017).

Bakır madeni faaliyetlerinin sürdürülmüş olduğu terk edilen bu sahadan alınan toprak numunesinden ICP cihazı ile ağır metal ölçümleri yapılmıştır. Kirilenmiş sahadan alınan toprakta analiz sonucu toprakta yaklaşık 2400 mg/kg Arsenik (As), 150 mg/kg Kadmiyum (Cd), 35 mg/kg Krom (Cr), 6000 mg/kg Bakır (Cu), 625 mg/kg Mangan (Mn), 5 mg/kg Nikel (Ni), 4600 mg/kg Kurşun (Pb) ağır metalleri ölçülmüştür.

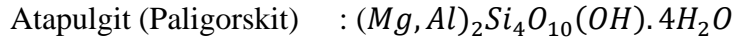
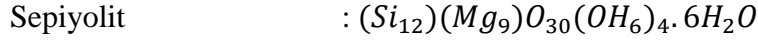


Şekil 3.1. Şartlandırılmış topraklar

3.1.1.1. Sepiyolit

Sepiyolit ve paligorskit, fillosilikat grubuna dahil kil mineralleridir. Bu mineral grubunun tanımına uygun olarak, T_2O_5 (T=Si, Al, Be...) bileşimli, iki yönlü sürekli bir tetrahedral tabaka, buna karşılık diğer tabaka silikatlarından farklı olarak süreksiz oktahedral tabakalardan oluşmaktadır. Bu minerallerin kristal strüktürü, 2:1 fillosilikat strüktürüne ait zincirlerin birbirine bağlanmasıyla meydana gelmektedir. Her bir zincir, diğerine ters ardalanmalı SiO_4 tetrahedronları vasıtasıyla Si-O-Si

bağları ile tutturulmuştur. Zincir şeklindeki bu yapı, X-eksenine paralel uzanır ve Y-ekseni boyunca genişliği, sepiyolitte üç adet bağlı piroksen-tipi zincir genişliği kadardır. Buna göre, 2:1 tabaka yapısı X-ekseni boyunca sürekli, buna karşılık Y-ekseni boyunca kesiklidir. Basit olarak sepiyolit sulu magnezyum silikat, atapulgit (paligorskit) ise sulu magnezyum-alüminyum silikat bileşimli kil mineralleridir. Kimyasal formülleri ise, süstitüsyonları olmaksızın ideal teorik bileşimleri, Nagy-Bradley'e (1955) göre şu şekildedir.



Sepiyolit mineralinin yüzey alanı, dokusu, kristal morfolojisi, porozitesi ve kompozisyonu, bu mineralin teknolojik uygulamalarına baz teşkil eden fizikokimyasal özellikleri ile yakından ilişkilidir. Sepiyolit strüktürü, ısı işlemlere karşı hassastır. Zeolitik ve adsorbe su molekülleri, ısı derecesi arttıkça kaybedilir. Mineral asitle muameleye karşı da duyarlı olup bu işlem sonucu kristal yapısı kısmen tahrip olabilmektedir. Hem ısı hem de asit muameleleri, sepiyolitinin yüzey özellikleri ve porozitesini değiştirebilir. Böylece mineralin en faydalı özelliklerinden (örneğin absorptif, kolloidal ve katalitik özellikler) bazılarını bu işlemlerle değiştirmek mümkün olabilmektedir. Levha yapısına sahip diğer kil minerallerine göre daha nadir bulunmaları, çok özel şartlarda yataklanmalar göstermeleri, dokusal özellikleri, kristal yapılarındaki süreksizliklere bağlı kanallar tarafından sağlanan yüksek özgül yüzey alanları ile absorpsiyon özelliği, porozitesi, kristal morfolojisi ile kompozisyonun bağlı uygun nitelikli fizikokimyasal özellikleri, anılan mineralleri tüm dünyada kıymeti gittikçe artan bir hammadde konumuna getirmişlerdir (MTA). Deneylerde kullanılan sepiyolit Eskişehir'den temin edilmiştir.

3.1.1.2. Diatomit

Diatomit, volkanik aktivitelerin fazla olduğu yörelerde bulunan tatlı ve tuzlu su haznelerinde fotosentez olayının yoğun olarak gerçekleştiği sığ (0-35 m) derinliklerde yaşayan tek hücreli alg türü olan diatome iskeletlerinin yanısıra kil, kum, volkanik kül ve diğer organik kalıntılardan oluşan bir kayadır. Diatome iskeletleri $SiO_2 \cdot nH_2O$ içeriklidir.

Diatomitlerin kimyasal bileşimleri oluştukları ortam koşullarına bağlı olarak değişkenlik gösterir. Sertliği içeriğine uygun olarak 4.5-6 arasında değişir, kırılma

yapısı tanelenebilmesi nedeniyle sertlik 1.5' e kadar düşer. Diatomiti oluşturan diatome iskelet kalıntıları 5-1000 µm boyutları arasında değişim gösterirken ağırlıklı olarak ortalama boyutları 50-100 µm arasındadır; bir inç küpte 40 milyar tane bulunabilir. Diatomitte boşluklu iskeletlere sahip diatomeler ve diatome taneleri arasında kalan boşluklar toplam poroziteyi oluştururlar ve boşluk değeri %95'e kadar çıkabilir. Sahip oldukları boşluk değerlerine bağlı olarak ağırlıklarının üç katına kadar su emebilirler. İçerdiği safsızlıklara bağımlı olarak erime dereceleri 1000-1500° C arasında değişir. Diatomitler çoğu kimyasallara dayanıklıdır, yüksek sıcaklıklarda kuvvetli bazlardan etkilenebilirler. Kimyasal bileşimi nedeniyle hidrofluorik asite dayanımsızdır. İçeriğine bağlı olarak beyazlık derecesi %90'a kadar çıkabilen diatomitler, düşük yoğunlukları, orta dereceli refrakterlikleri, yüksek absorpsiyon kapasiteleri, ufak tane boyutuna ufalanabilirlikleri ve yüksek yüzey alanı değerine sahip olmaları gibi özellikleri ile sanayinin çok değişik alanlarında kullanım olanağı bulurlar (MTA).Deneylerde kullanılan diatomit Ankara'dan temin edilmiştir.

3.2. Metotlar

3.2.1. İmmobilizasyon Çalışması

Kirlenmiş sahadan alınan toprak kurutulup < 2 mm elekten elenmiştir. Sepiyolit ve diatomit inorganik mineralleri ayrı ayrı kirlenmiş toprağa ağırlıkça %0, %1, %2, %5 ve %10 oranında eklenip homojenize karıştırıldıktan sonra %70 toprak neminde olacak şekilde 1 hafta, 2 hafta 4 hafta, 8 hafta ve 12 hafta şartlandırılmaya bırakılmıştır.

3.2.2. Salınım (Ekstraksiyon) Çalışması

Şartlandırma sonrasında kirlenmiş salınım (leaching) deneyleri olan Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP), Synthetic Precipitation Leaching Procedure (SPLP) ve Rhizosphere-based Extraction (RE) yöntemleri uygulanmıştır. Maden sahasından alınmış kirlenmiş toprağın nemlendirilen ve sabitleme amaçlı sepiyolit ve diatomit uygulanmış topraklardan ekstraksiyon sıvılarının etkisiyle salınan ağır metaller ICP-OES cihazındaki ölçümler ile gözlemlenmiştir. ICP-OES ölçümleri Artvin Çoruh Üniversitesi Bilim Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezin'de yapılmıştır.

3.2.2.1. TCLP Yöntemi

Kirlenmiş topraktan ne kadar sızdığına yönelik salınım yöntemi olarak US EPA (1992) 'nın Method 1311 Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)

kullanılmıştır. Yönteme ait uygun ekstraksiyon sıvısı için 10 g toprağa 193 mL distile su eklenerek karıştırıcıda 5 dk karıştırılmıştır. pH 5'den büyük çıkmıştır ve ona uygun ekstraksiyon çözeltisi 5.7 mL CH_3COOH (asetik asit) 1000 mL 'lik balon jode distile su ile hazırlanmıştır.

Ağırlıkça %0, %1, %2, %5 ve %10 oranında sepiyolit ve diatomit içeren 1 hafta, 2 hafta 4 hafta, 8 hafta ve 12 hafta şartlandırılmaya bırakılan topraklar erlene 10 g sırasıyla konulup üzerine 200 mL ekstraksiyon çözeltisi eklenmiştir. Karışım 18 saat süresince 23 ± 2 ° C de çalkalandıktan sonra 10 dk santrifüjlenip şırınga ucu filtreden (0.45 μ m) geçirilerek katı-sıvı faz ayrımı gerçekleştirilmiştir.

TCLP, birçok atık malzemenin farklı metallere kaynaklanan çevresel etkilerini belirlemek amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu test, katı atıkların "zararlı atık" sınıfına ait olup olmadığını belirlemek için tercih edilmektedir (Deveci, 2016).



Şekil 3.2. Ekstraksiyon sıvısı eklenmiş toprakların çalkalanması



Şekil 3.3. Numunelerin santrifüjlenmesi

3.2.2.2. SPLP Yöntemi

US EPA (1994)' nin Method 1312 Synthetic Precipitation Leaching Procedure (SPLP) yöntemi TCLP' ye oldukça benzemektedir seyreltik H_2SO_4/HNO_3 asit karışımı (6 mL H_2SO_4 + 4 mL HNO_3) kullanarak pH'sı 4.2 ± 0.05 ayarlanmış olan distile sudan hazırlanmıştır. Sepiyolit ve diatomit ile şartlandırılan topraklar Erlene 10 g sırasıyla konulup üzerine 200 mL ekstraksiyon çözeltisi eklenmiştir. Karışım 18 saat süresince 23 ± 2 ° C de çalkalandıktan sonra 10 dk santrifüjlenip şırınga ucu filtreden ($0.45 \mu m$) geçirilerek katı-sıvı faz ayrımı gerçekleştirilmiştir.

SPLP ekstraksiyonu asidik yağmur suyu ve su etkisi altında atıklardan zararlı bileşenlerin salınımını öngören testlerdir (Deveci, 2016).

3.2.2.3. Rhizosphere-Based Extraction Yöntemi

Ekstraksiyon çözeltisi toplam 10 mM olacak şekilde sırasıyla 4:2:1:1:1 oranında asetik, laktik, sitrik, malik ve formik asit 1000 mL'lik balon jodede distile su ile hazırlanmıştır. Erlene sepiyolit ve diatomit ile şartlandırılan topraklardan 20 g sırasıyla konulup üzerine 200 mL ekstraksiyon çözeltisi eklenmiştir. Karışım 16 saat süresince 23 ± 2 ° C de çalkalandıktan sonra 10 dk santrifüjlenip şırınga ucu filtreden ($0.45 \mu m$) geçirilerek katı-sıvı faz ayrımı gerçekleştirilmiştir (Feng, et al., 2005).

Rhizosphere-based Extraction solüsyonu bitki köklerinden salınan zayıf organik asitlerin sebep olabileceği ağır metal salınımını olması halinde topraktaki ağır metallerin nasıl davrandığı gözlemlenmek amacıyla çalışılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

4.1. Şartlandırılmamış Maden Sahası Topraklarından TCLP, SPLP ve Rhizosphere-Based Ekstraksiyonu ile Ağır Metal Salınımı

Maden sahasındaki atıklar nedeniyle kirlenmiş topraktan mineral bağlayıcı koymadan salınan ağır metal miktarı şu şekildedir;

- TCLP ekstraksiyonu ile topraktan salınan ağır metal konsantrasyonları 30 mg/kg arsenik (As), 700 mg/kg bakır (Cu), 60 mg/kg mangan (Mn), 450 mg/kg çinko (Zn) seviyelerinde;
- SPLP ekstraksiyonu ile topraktan salınan metal konsantrasyonu 40 mg/kg Cu, 40 mg/kg Zn seviyelerinde;
- Rhizosphere-Based Extraction ekstraksiyonu topraktan salınan 350 mg/kg Cu, 200 mg/kg Zn, 30 mg/kg As seviyelerinde ağır metal salınımı gözlenmiştir.

4.2. Sepiyolit ile Şartlandırılan Topraklarda TCLP, SPLP ve Rhizosphere-Based Extraction Yöntemlerinin İncelenmesi

%0, %1, %2, %5 ve %10 oranında sepiyolit ekleyerek şartlandırmaya bırakılan kirlenmiş topraklardan ağır metal salınım potansiyelleri TCLP, SPLP, Rhizosphere-Based Extraction yöntemlerinin ekstraksiyon solüsyonları ile incelenmiştir.

4.2.1. Sepiyolit - TCLP Yöntemi

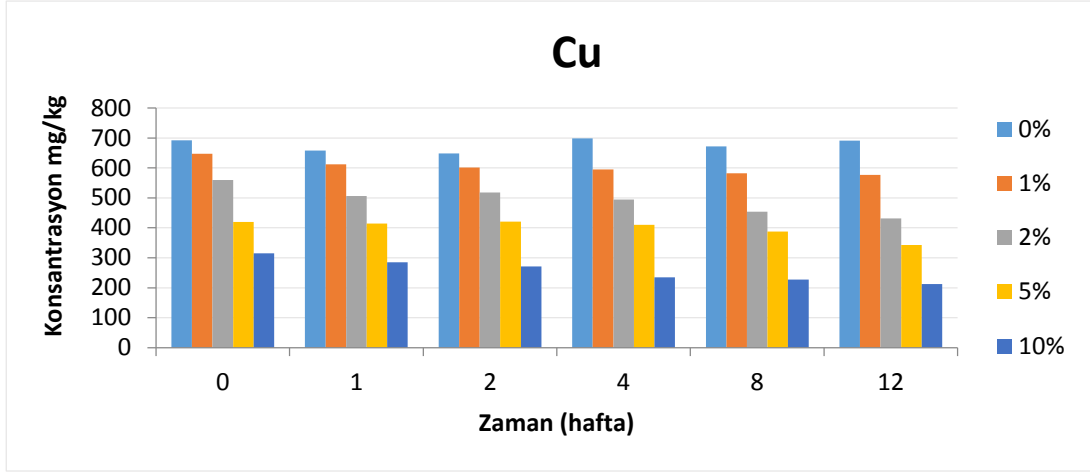
Sepiyolit ile şartlandırma sonrası topraklardan TCLP ekstraksiyonu ile, alınabilen bakır konsantrasyonları ve alıkonma verimleri Şekil 4.1' de görülmektedir. Şartlandırılmamış topraktan TCLP ekstraksiyonu ile yaklaşık 700 mg/kg Cu salınımı olmuştur.

Sonuçlar, %1 sepiyolit eklendiğinde başlangıçta Cu salınımının %6.4 verimle azaldığını ve 3 aylık şartlandırma sonucunda da %16.6 verimle azaldığını göstermektedir. Benzer şekilde sırasıyla %2 sepiyolit eklendiğinde başlangıçta %19 verimle ve 3 ay şartlandırmada %37.6; %5 eklendiğinde başlangıçta %39.3 verimle ve 3 ay şartlandırmada %50.4; %10 eklendiğinde başlangıçta %54.4 verimle ve 3 ay şartlandırmada %69.3 verimle Cu salınımı azalmıştır.

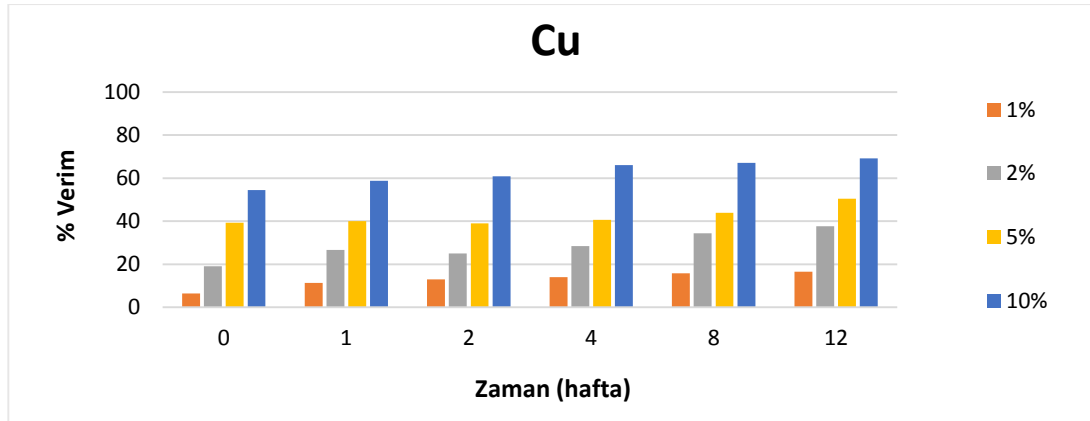
TCLP çalışması ile salınan bakır seviyesinin eklenen sepiyolit yüzdesi ile azaldığı anlaşılmaktadır. Bunun sebebi olarak eklenen sepiyolitinin daha çok yüzey sağlayarak alıkonmayı arttırdığı düşünülmektedir.

Eklenen %10 sepiyolitün bakır salınımını engelleyerek 700 mg/kg' dan 200 mg/kg seviyesine düşürdüğü görülmektedir.

(a)



(b)



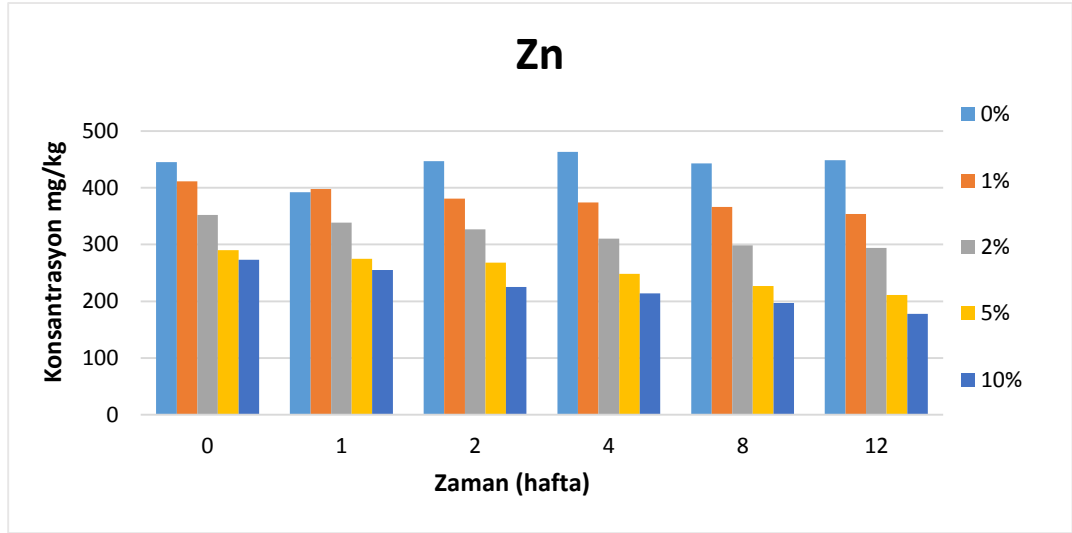
Şekil 4.1. Sepiyolit ile şartlandırılmış topraklarda (a) TCLP ile Cu salınım seviyeleri ve (b) alıkonma verimleri

Sepiyolit ile şartlandırma sonrası topraklardan TCLP ekstraksiyonu ile, alınabilen çinko konsantrasyonları ve alıkonma verimleri Şekil 4.2' de görülmektedir. Şartlandırılmamış topraktan TCLP ekstraksiyonu ile yaklaşık 450 mg/kg Zn salınımı olmuştur. Sonuçlar, %1 sepiyolit eklendiğinde başlangıçta Zn salınımı %8.3 verimle azaldığını ve 3 aylık şartlandırma sonucunda da %21.1 verimle azaldığını göstermektedir. Benzer şekilde sırasıyla %2 sepiyolit eklendiğinde başlangıçta %21.5 verimle ve 3 ay şartlandırmada %34.4; %5 eklendiğinde başlangıçta %35.4 verimle ve 3 ay şartlandırmada %53; %10 eklendiğinde başlangıçta %39 verimle ve 3 ay şartlandırmada %60.3 verimle Zn salınımı azalmıştır.

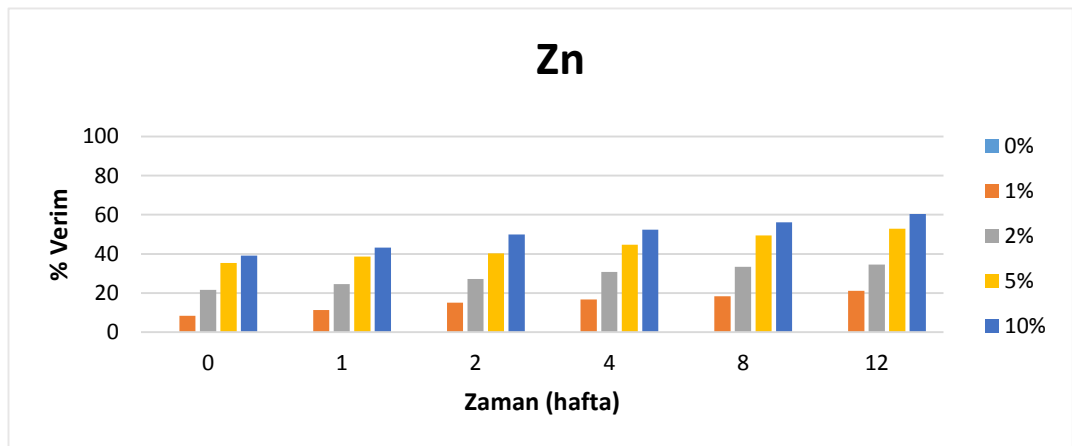
3 ay boyunca sepiyolit ile şartlandırılan toprağın TCLP ekstraksiyonu ile yapılan teste sepiyolit miktarı artmasıyla sepiyolitın çinko metalini tutma kapasitesi arttığı bununla birlikte çinko alıkonarak salınımını büyük bir ölçüde engellediği gözlemlenmektedir. %10 sepiyolit eklendiğinde, 450 mg/kg Zn miktarının 178 mg/kg'a düşerek %60 verim alındığından sepiyolit miktarının fazla tutulması tercih edilebilir.

TCLP ekstraksiyonu eklendiğinde yaklaşık 30 mg/kg As, 60 mg/kg Mn ağır metallerinin topraktan salındığı gözlemlenmiştir fakat sepiyolit ile şartlandırıldığında bu ağır metallerin alıkonmasında sepiyolit olumlu etkileri gözlemlenmemiştir.

(a)



(b)



Şekil 4.2. Sepiyolit ile şartlandırılmış topraklarda (a) TCLP ile Zn salınım seviyeleri ve (b) alıkonma verimleri

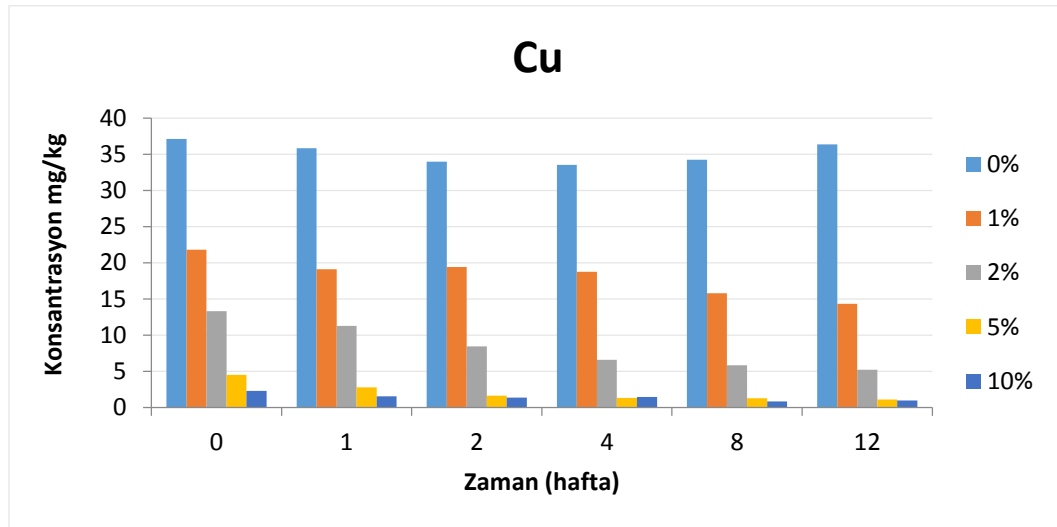
4.2.2. Sepiyolit - SPLP Yöntemi

Şartlandırılmamış topraktan SPLP ekstraksiyonu ile yaklaşık 40 mg/kg Cu, 40 mg/kg Zn ağır metallerinin topraktan salındığı gözlemlenmiştir.

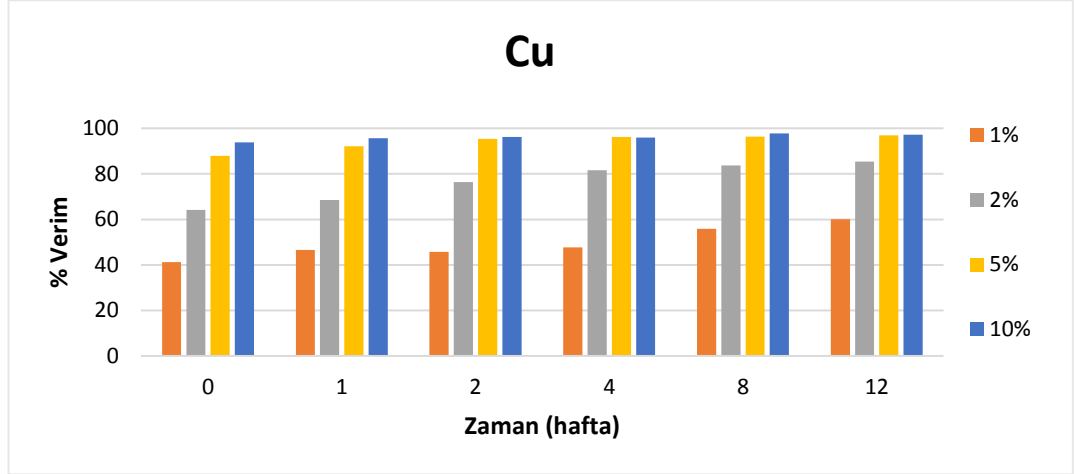
Sepiyolit ile şartlandırma sonrası topraklardan SPLP ekstraksiyonu ile alınabilen bakır konsantrasyonları ve alıkonma verimleri Şekil 4.3' de görülmektedir. Şartlandırılmamış topraktan SPLP ekstraksiyonu ile yaklaşık 40 mg/kg Cu salınımı olmuştur. Sonuçlar, %1 sepiyolit eklendiğinde başlangıçta Cu salınımının %41.2 verimle azaldığını ve 3 aylık şartlandırma sonucunda da %60 verimle azaldığını göstermektedir. Benzer şekilde sırasıyla %2 sepiyolit eklendiğinde başlangıçta %64 verimle ve 3 ay şartlandırmada %85; %5 eklendiğinde başlangıçta %87.8 verimle ve 3 ay şartlandırmada %96; %10 eklendiğinde başlangıçta %93.8 verimle ve 3 ay şartlandırmada %97.3 verimle Cu salınımı azalmıştır.

3 ay boyunca sepiyolit ile şartlandırılan toprağın SPLP ekstraksiyonu ile yapılan teste sepiyolit miktarı artmasıyla sepiyolitın bakır metalini tutma kapasitesi arttığı bununla birlikte bakırın alıkonarak salınımını büyük bir ölçüde engellediği gözlemlenmektedir. %5 sepiyolit eklendiğinde, 40 mg/kg Cu miktarının 1.1 mg/kg a düşerek %96 verim alındığından sepiyolit miktarının artırılması tercih edilmeyebilir.

(a)



(b)

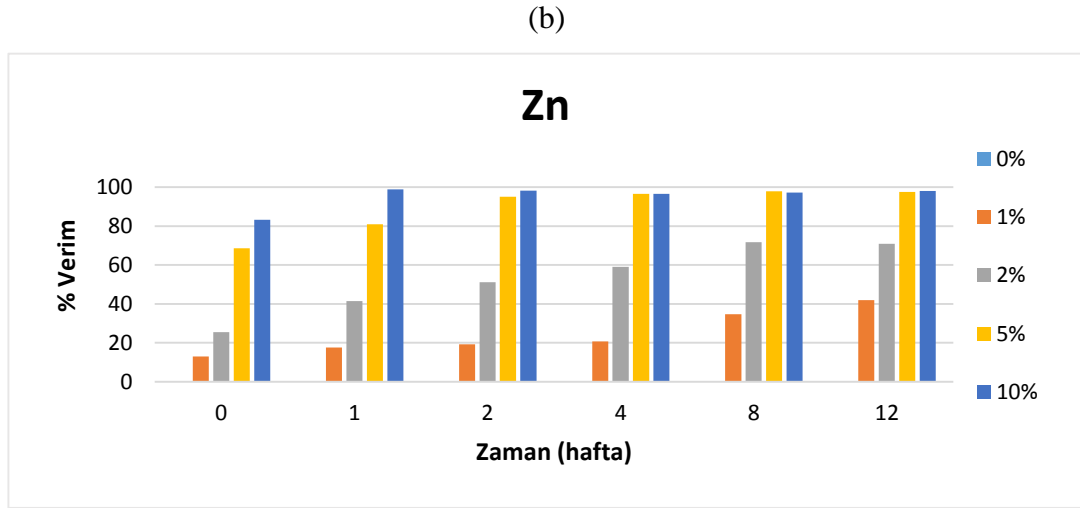
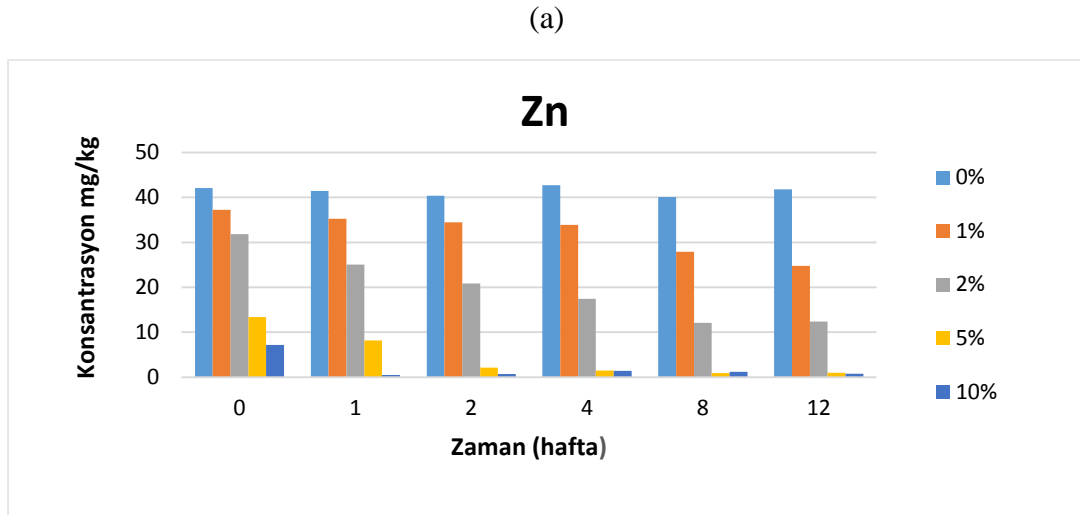


Şekil 4.3. Sepiyolit ile şartlandırılmış topraklarda (a) SPLP ile Cu salınım seviyeleri ve (b) alıkonma verimleri

Sepiyolit ile şartlandırma sonrası topraklardan SPLP ekstraksiyonu ile alınabilen çinko konsantrasyonları ve alıkonma verimleri Şekil 4.4’ de görülmektedir. Şartlandırılmamış topraktan SPLP ekstraksiyonu ile yaklaşık 40 mg/kg Zn salınımı olmuştur.

Sonuçlar, %1 sepiyolit eklendiğinde başlangıçta Zn salınımı %12.8 verimle azaldığını ve 3 aylık şartlandırma sonucunda da %42 verimle azaldığını göstermektedir. Benzer şekilde sırasıyla %2 sepiyolit eklendiğinde başlangıçta %25.5 verimle ve 3 ay şartlandırmada %70; %5 eklendiğinde başlangıçta %68.6 verimle ve 3 ay şartlandırmada %97.6; %10 eklendiğinde başlangıçta %83.2 verimle ve 3 ay şartlandırmada %98.2 verimle Zn salınımı azalmıştır.

3 ay boyunca sepiyolit ile şartlandırılan toprağın SPLP ekstraksiyonu ile yapılan teste sepiyolit miktarı artmasıyla sepiyolitın çinko metalini tutma kapasitesi arttığı bununla birlikte çinko alıkonarak salınımını büyük bir ölçüde engellediği gözlemlenmektedir. %5 sepiyolit eklendiğinde, 40mg/kg Cu miktarının 1.02 mg/kg a düşerek %98 verim alındığından sepiyolit miktarının artırılması tercih edilmeyebilir.



Şekil 4.4. Sepiyolit ile şartlandırılmış topraklarda (a) SPLP ile Zn salınım seviyeleri ve (b) alıkonma verimleri

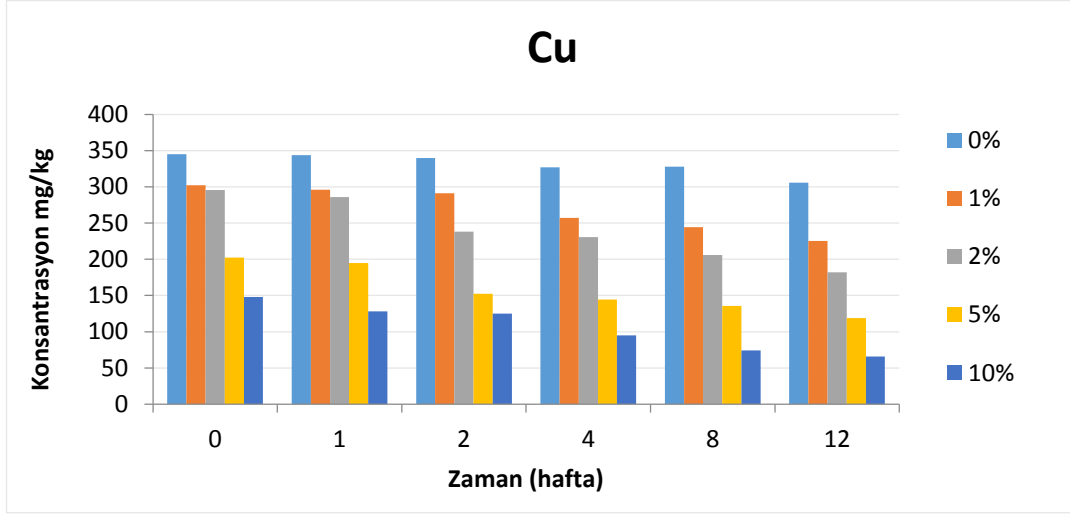
4.2.3. Sepiyolit - Rhizosphere-Based Extraction (RE) Yöntemi

Sepiyolit ile şartlandırma sonrası topraklardan RE ekstraksiyonu ile, alınabilen bakır konsantrasyonları ve alıkonma verimleri Şekil 4.5’ de görülmektedir. Şartlandırılmamış topraktan RE ekstraksiyonu ile yaklaşık 350 mg/kg Cu salınımı olmuştur.

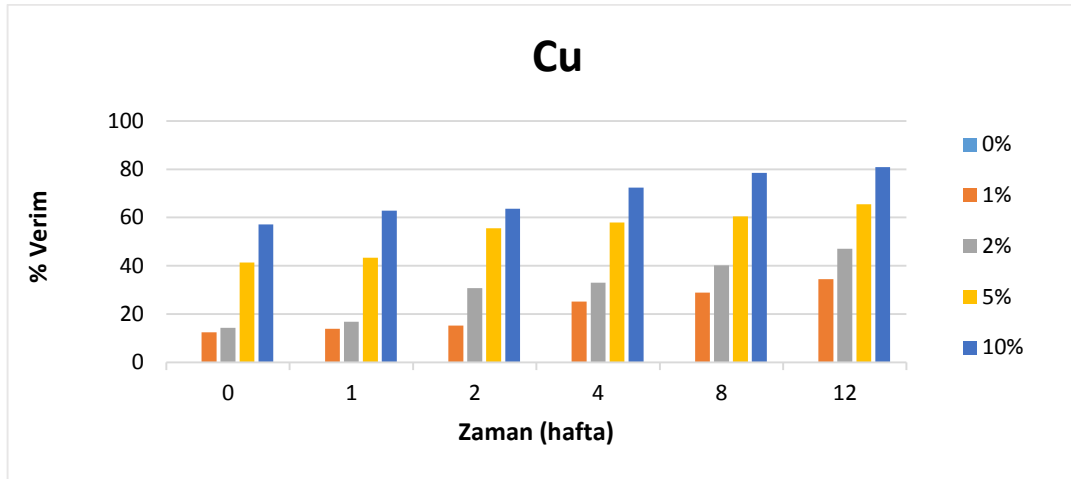
Sonuçlar, %1 sepiyolit eklendiğinde başlangıçta Cu salınımı %12.4 verimle azaldığını ve 3 aylık şartlandırma sonucunda da %34.4 verimle azaldığını göstermektedir. Benzer şekilde sırasıyla %2 sepiyolit eklendiğinde başlangıçta %14.5 verimle ve 3 ay şartlandırmada %47; %5 eklendiğinde başlangıçta %41 verimle ve 3 ay şartlandırmada %65.5; %10 eklendiğinde başlangıçta %57 verimle ve 3 ay şartlandırmada %78 verimle Cu salınımı azalmıştır.

3 ay boyunca sepiyolit ile şartlandırılan toprağın RE ekstraksiyonu ile yapılan teste sepiyolit miktarı artmasıyla sepiyolitın bakır metalini tutma kapasitesi arttığı bununla birlikte bakırın alıkonarak salınımını büyük bir ölçüde engellediği gözlemlenmektedir. %10 sepiyolit eklendiğinde 3 ay şartlandırma sonucunda %78 verim alındığından sepiyolit miktarının fazla konulması tercih edilebilir.

(a)



(b)



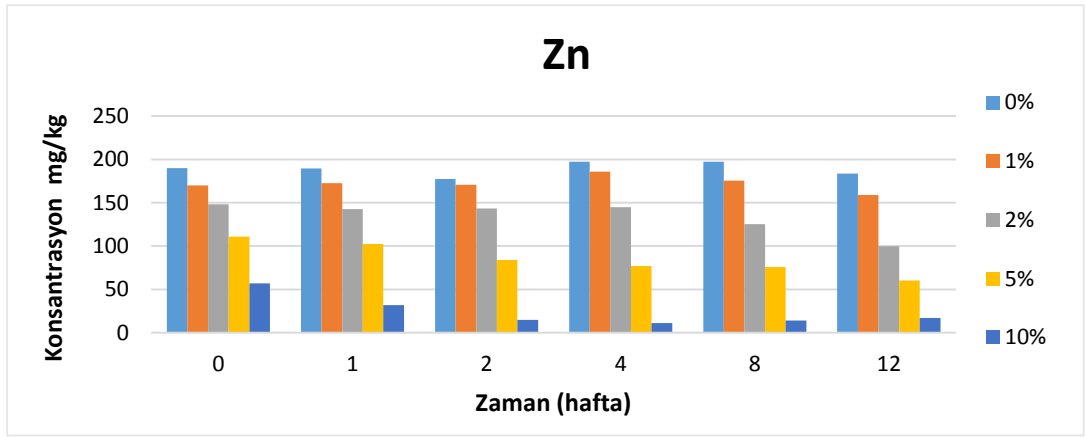
Şekil 4.5. Sepiyolit ile şartlandırılmış topraklarda (a) RE ile Cu salınım seviyeleri ve (b) alıkonma verimleri

Sepiyolit ile şartlandırma sonrası topraktan RE ekstraksiyonu ile alınabilen çinko konsantrasyonları ve alıkonma verimleri Şekil 4.6' da görülmektedir. Şartlandırılmamış topraktan RE ekstraksiyonu ile yaklaşık 200 mg/kg Zn salınımı olmuştur.

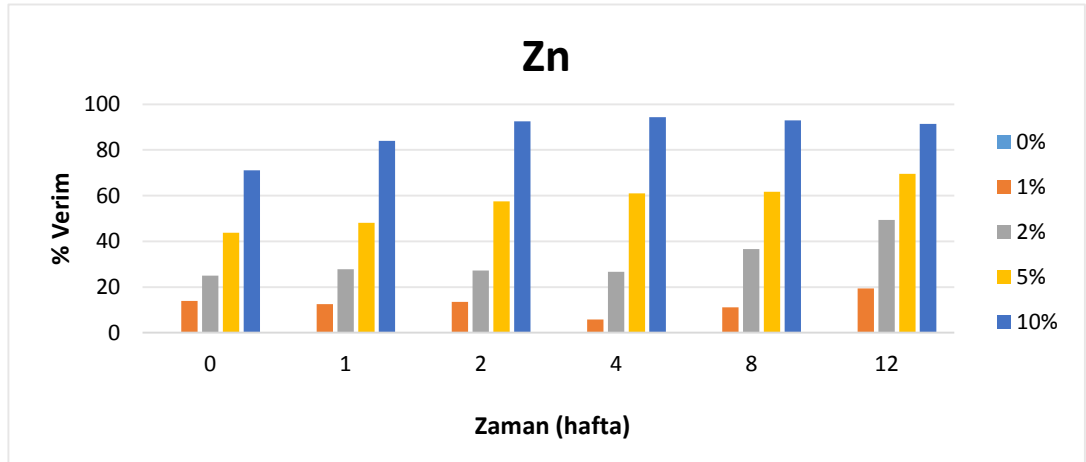
Sonuçlar, %1 sepiyolit eklendiğinde başlangıçta Zn salınımı %13,8 verimle azaldığını ve 3 aylık şartlandırma sonucunda da %19.4 verimle azaldığını göstermektedir. Benzer şekilde sırasıyla %2 sepiyolit eklendiğinde başlangıçta %25 verimle ve 3 ay şartlandırmada %49.4; %5 eklendiğine başlangıçta %43.7 verimle ve 3 ay şartlandırmada %70; %10 eklendiğinde başlangıçta %71 verimle ve 3 ay şartlandırmada %91 verimle Zn salınımı azalmıştır.

3 ay boyunca sepiyolit ile şartlandırılan toprağın RE ekstraksiyonu ile yapılan teste sepiyolit miktarı artmasıyla sepiyolitın çinko metalini tutma kapasitesi arttığı bununla birlikte çinko alıkonarak salınımını büyük bir ölçüde engellediği gözlemlenmektedir. %10 sepiyolit eklendiğinde, 200 mg/kg Zn miktarının 17 mg/kg a düşerek %91 verim alındığından sepiyolit miktarının artırılması tercih edilebilir.

(a)



(b)



Şekil 4.6. Sepiyolit ile şartlandırılmış topraklarda (a) RE ile Zn salınım seviyeleri ve (b) alıkonma verimleri

4.3. Diatomit ile Şartlandırılmış Topraklarda TCLP, SPLP Ve Rhizosphere–Based Extraction Yöntemlerinin İncelenmesi

%0, %1, %2, %5 ve %10 oranında diatomit ekleyerek şartlandırmaya bıraktığımız kirli topraklarda TCLP, SPLP, Rhizosphere-Based Extraction yöntemlerinin ekstraksiyon sınırları eklenerek deneyler gerçekleştirilmiştir.

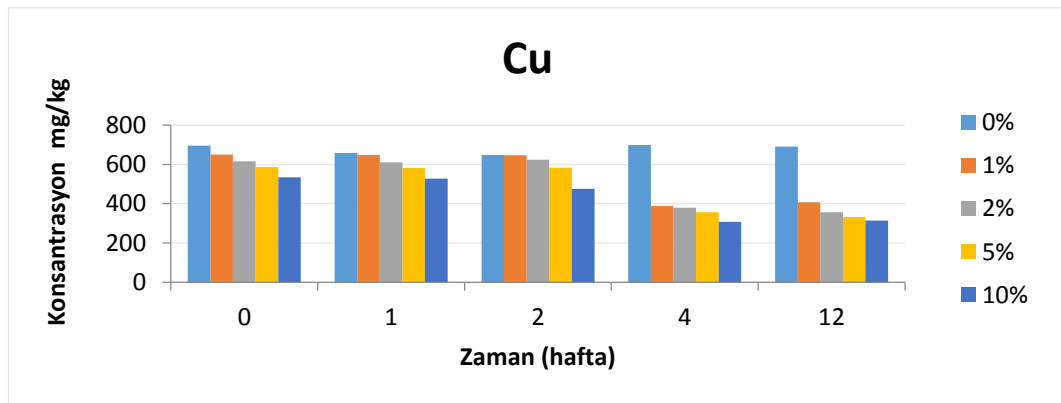
4.3.1. Diatomit - TCLP Yöntemi

Diatomit ile şartlandırma sonrası topraklardan TCLP ekstraksiyonu ile alınabilen bakır konsantrasyonları ve alıkonma verimleri Şekil 4.7' de görülmektedir. Şartlandırılmamış topraktan TCLP ekstraksiyonu ile yaklaşık 700 mg/kg Cu salınımı olmuştur.

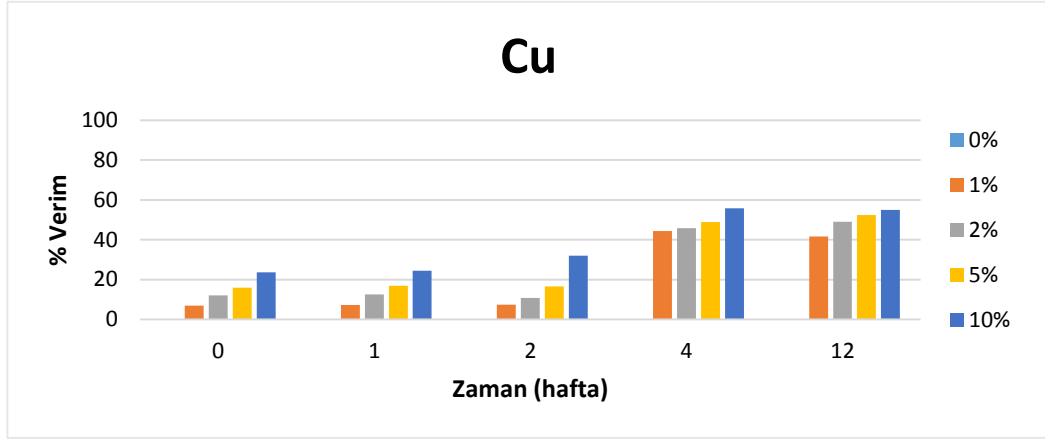
Sonuçlar, %1 diatomit eklendiğinde başlangıçta Cu salınımının %7 verimle azaldığını ve 3 aylık şartlandırma sonucunda da %41.7 verimle azaldığını göstermektedir. Benzer şekilde sırasıyla %2 eklendiğinde başlangıçta %12 verimle ve 3 ay şartlandırmada %49; %5 eklendiğinde başlangıçta %16 verimle ve 3 ay şartlandırmada %52.5; %10 eklendiğinde başlangıçta %23.6 verimle ve 3 ay şartlandırmada %55 verimle Cu salınımı azalmıştır.

3 ay boyunca diatomit ile şartlandırılan toprağın TCLP ekstraksiyonu ile yapılan teste diatomit miktarı artmasıyla bakır metalini tutma kapasitesi arttığı bununla birlikte bakırın alıkonarak salınımını büyük bir ölçüde engellediği gözlemlenmektedir.

(a)



(b)



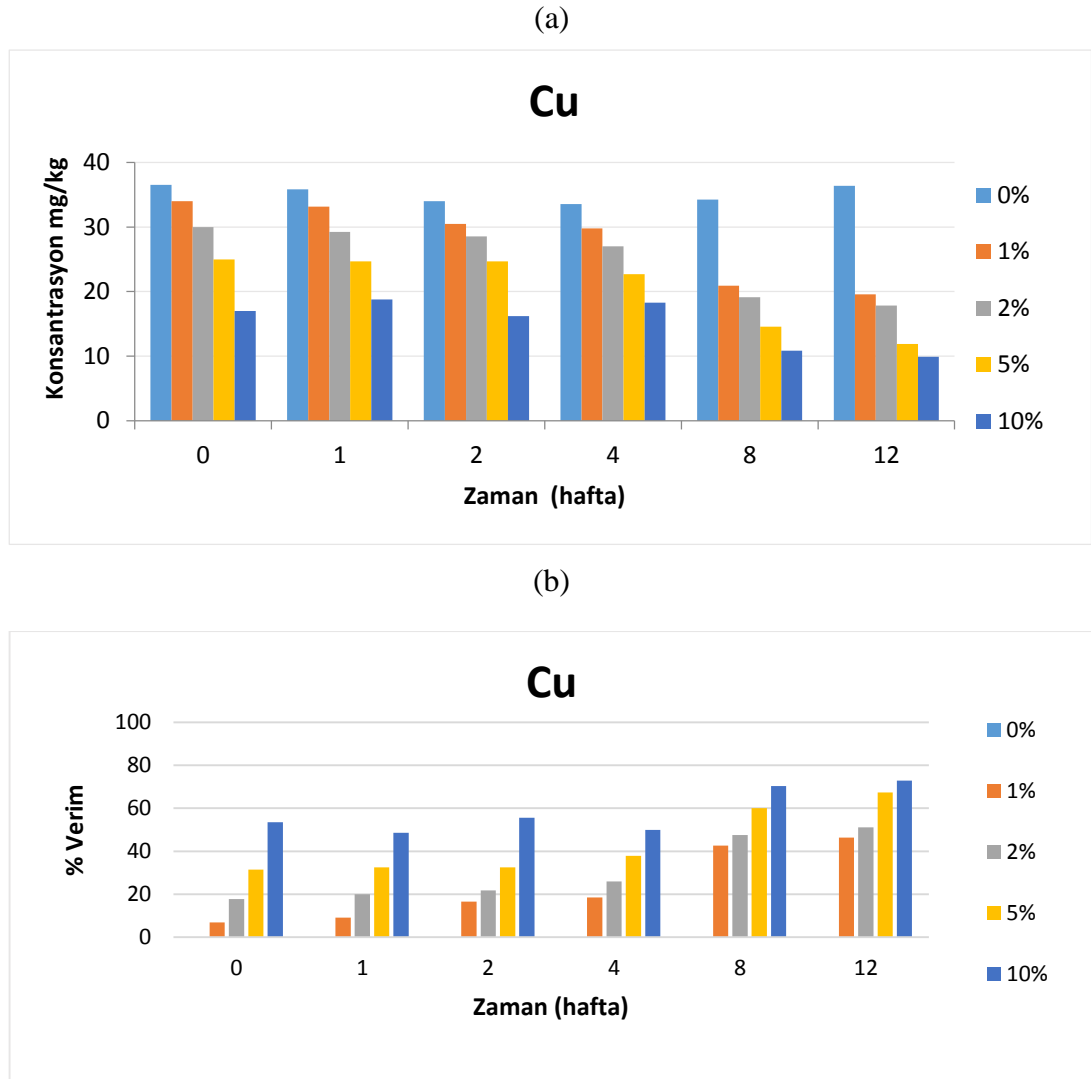
Şekil 4.7. Diatomit ile şartlandırılmış topraklarda (a) TCLP ile Cu salınım seviyeleri ve (b) alıkonma verimleri

4.3.2. Diatomit - SPLP Yöntemi

Diatomit ile şartlandırma sonrası topraklardan SPLP ekstraksiyonu ile, alınabilen bakır konsantrasyonları ve alıkonma verimleri Şekil 4.8 'de görülmektedir. Şartlandırılmamış topraktan SPLP ekstraksiyonu ile yaklaşık 40 mg/kg Cu salınımı olmuştur.

Sonuçlar, %1 diatomit eklendiğinde başlangıçta Cu salınımı %6.8 verimle azaldığını ve 3 aylık şartlandırma sonucunda %46.3 verimle azaldığı göstermektedir. Benzer şekilde sırasıyla %2 diatomit eklendiğinde başlangıçta %17.8 verimle ve 3 ay şartlandırmada %51; %5 eklendiğine başlangıçta %31.5 verimle ve 3 ay şartlandırmada %67; %10 eklendiğinde başlangıçta %53.4 verimle ve 3 ay şartlandırmada %72.8 verimle Cu salınımı azalmıştır.

3 ay boyunca diatomit ile şartlandırılan toprağın SPLP ekstraksiyonu ile yapılan teste diatomit miktarı artmasıyla bakır metalini tutma kapasitesi arttığı bununla birlikte bakırın alıkonarak salınımını büyük bir ölçüde engellediği gözlemlenmektedir.



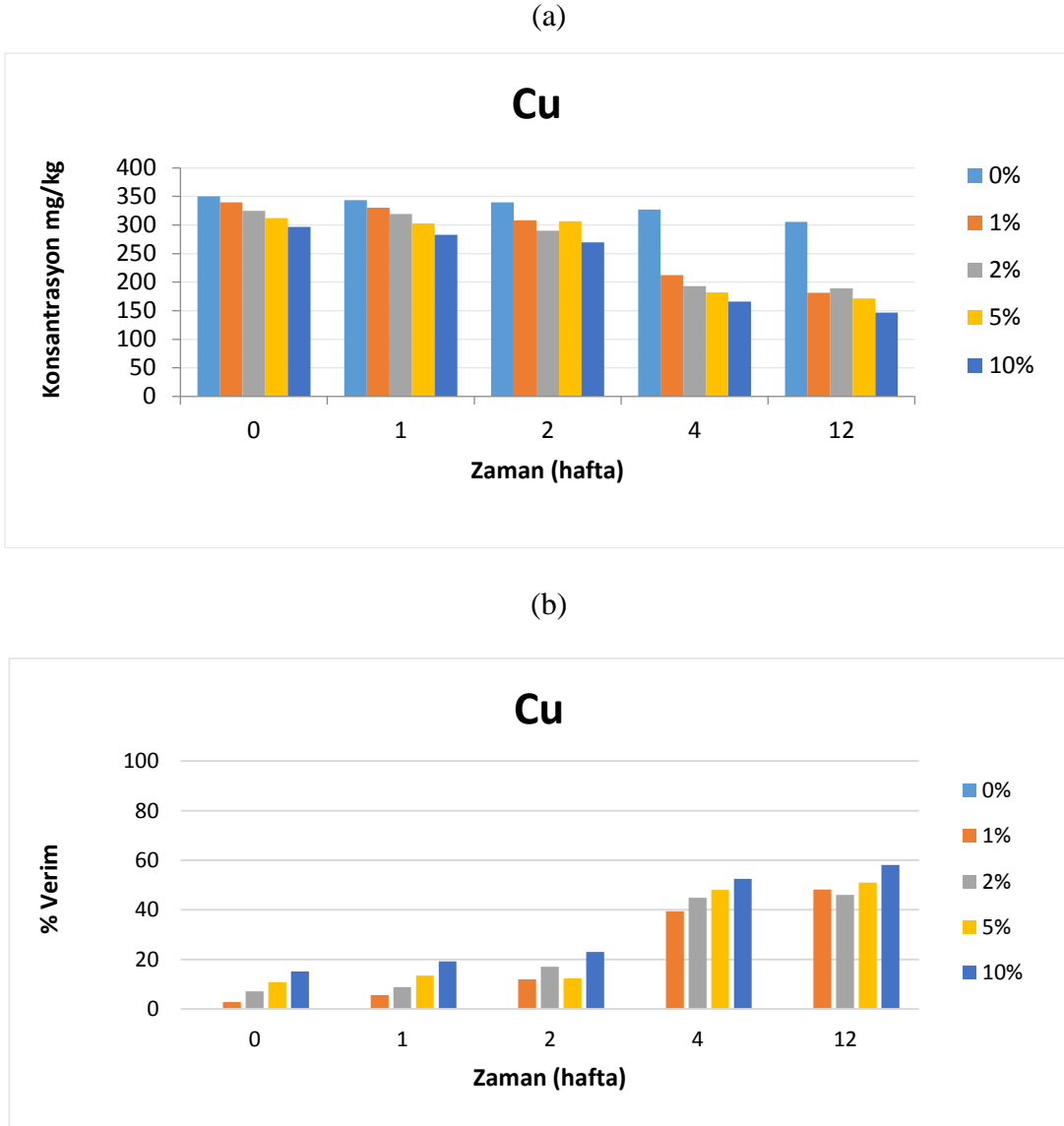
Şekil 4.8. Diatomit ile şartlandırılmış topraklarda (a) SPLP ile Cu salınım seviyeleri ve (b) alıkonma verimleri

4.3.3. Diatomit - Rhizosphere-Based Extraction (RE) Yöntemi

Diatomit ile şartlandırma sonrası topraklardan RE ekstraksiyonu ile alınabilen bakır konsantrasyonları ve alıkonma verimleri Şekil 4.9' da görülmektedir. Şartlandırılmamış topraktan RE ekstraksiyonu ile yaklaşık 350 mg/kg Cu salınımı olmuştur.

Sonuçlar, %1 diatomit eklendiğinde başlangıçta Cu salınımı %2.8 verimle azaldığını ve 3 aylık şartlandırma sonucunda da %48.2 verimle azaldığını göstermektedir. Benzer şekilde sırasıyla %2 diatomit eklendiğinde başlangıçta %7.2 verimle ve 3 ay şartlandırmada %46.2; %5 eklendiğine başlangıçta %10.8 verimle ve 3 ay şartlandırmada %51; %10 eklendiğinde başlangıçta %15.2 verimle ve 3 ay şartlandırmada %58 verimle Cu salınımı azalmıştır.

3 ay boyunca diatomit ile şartlandırılan toprağın RE ekstraksiyonu ile yapılan teste diatomit miktarı artmasıyla bakır metalini tutma kapasitesi arttığı bununla birlikte bakırın alıkonarak salınımını büyük bir ölçüde engellediği gözlemlenmektedir. %10 diatomit eklendiğinde 3 ay şartlandırma sonucunda %58 verim alındığından diatomit miktarının fazla konulması tercih edilebilir görünmektedir.



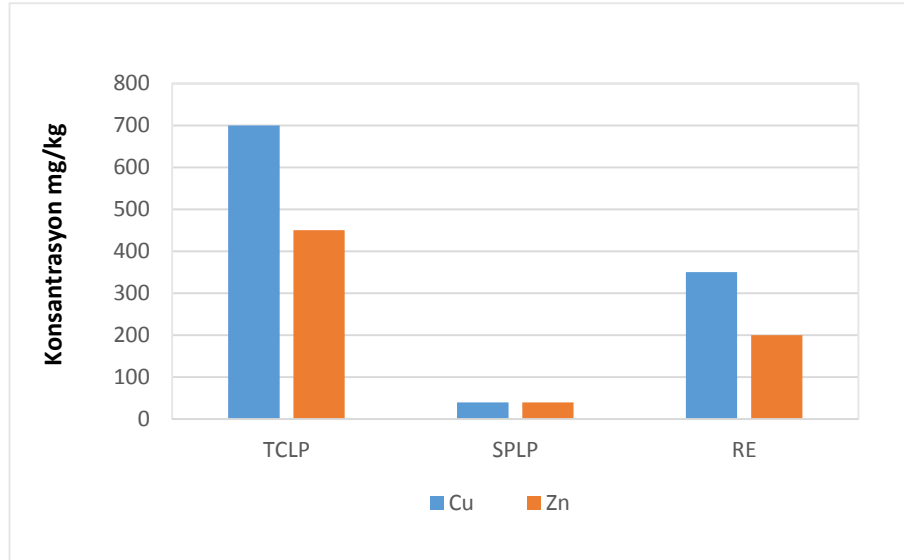
Şekil 4.9. Diatomit ile şartlandırılmış topraklarda (a) RE ile Cu salınım seviyeleri ve (b) alıkonma verimleri

4.4. TCLP, SPLP ve RE Ekstraksiyonlarının Cu/Zn Salınımları Üzerinde Etkisi

Şartlandırılmamış kirli topraktan TCLP, SPLP ve RE ekstraksiyon çözeltileri ile bakır ve çinko ağır metalleri salınımları Şekil 4.10' da gösterilmektedir. Kullanılan üç ekstraksiyon çözeltilisindedeki bakır metalinin çinkoya göre daha fazla salındığı gözlemlenmektedir. Ağır metallerin salınımlar ekstraksiyon sıvılarına göre TCLP>RE>SPLP şeklindedir.

TCLP ekstraksiyonu içinde asetik asit ve RE içinde asetik, laktik, sitrik, malik ve formik organik asitlerinin bulunması ve organik maddenin bakırı bünyesine almasından (MTA, 2016) kaynaklı bakırın çinkoya göre daha fazla salınım yaptığı düşünülmektedir. TCLP ekstraksiyonu RE ekstraksiyonuna göre miktarca daha fazla organik asit bulundurduğundan en fazla TCLP ekstraksiyonunda daha sonra RE ve SPLP ekstraksiyonlarında bakır salınımı olduğu düşünülmektedir.

Çinkonun bakıra göre asitte daha dirençli olduğu bu yüzden ekstraksiyon çözeltilerinin çinkoyu topraktan daha az aldığı düşünülmektedir.



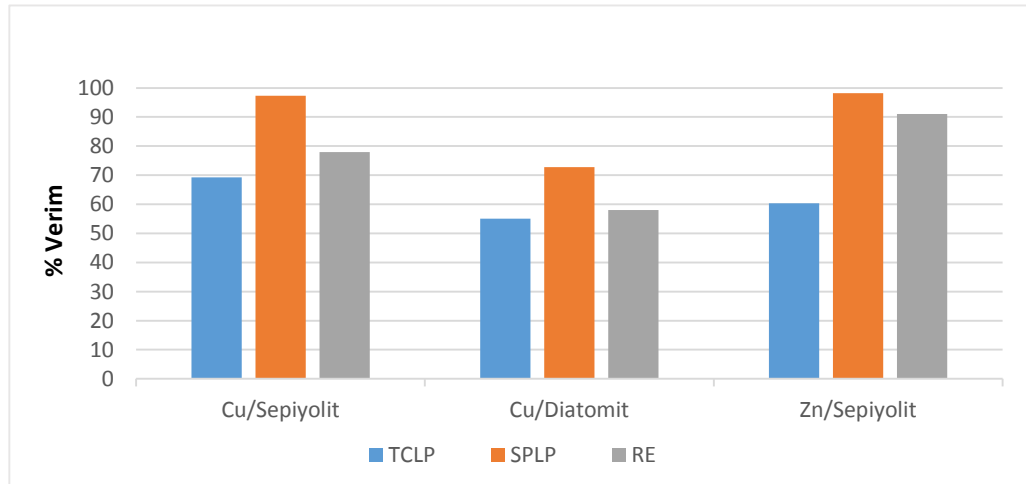
Şekil 4.10. Ekstraksiyon çözeltilisine göre Cu/Zn salınım grafiği

4.5. Sepiyolit ve Diatomitin Cu/Zn Giderim Potansiyellerinin Karşılaştırılması

Kirli topraktan TCLP, SPLP ve RE ekstraksiyon çözeltileri ile bakır ve çinko ağır metalleri salınımları olmuştur. Sepiyolit ve diatomit ile şartlandığımız topraklarda bağlayıcı malzeme miktarı ve şartlandırma süresi arttıkça ağır metal salınımı azaldığı gözlemlendiğinden 3 aylık ve %10 bağlayıcı malzeme ile şartlandırılmış toprak verimleri karşılaştırılmıştır.

Bakır ağır metalinin sepiyolit ve diatomite tutunma yaptığı ve böylece salınımının azaldığı gözlemlenmiştir. Çinko ağır metalinin ise sepiyolite tutunma yaptığı gözlemlenmiştir. Bağlayıcı malzemenin içeriğinin ağır metalleri tutmada etkili olduğu söylenebilmektedir.

Sepiyolit her iki ağır metal için bağlayıcı malzeme olarak kullanılabilir olduğu gözlemlenirken diatomitin bakır için kullanılabilir olduğu gözlemlenmiştir. Sepiyolit diatomite göre ağır metalleri daha yüksek verimde tuttuğu bunun sepiyolit diatomitten daha yüksek özgül yüzey alanına sahip olması ve diatomitte göre deneylerde kullandığımız ekstraksiyon çözeltilisindeki bulunan asitlerden daha az olumsuz etkilendiği düşünülmektedir.



Şekil 4.11. Sepiyolit ve diatomit verimleri karşılaştırması grafiği

5. SONUÇ YORUM

Maden ve metalürjik atıkların çevresel açıdan karakterizasyonu, atıkların potansiyel olarak değerlendirilmesi ve önlemlerin alınması açısından önemlidir. Çevresel koşullarda maden atıklarından ağır metallerin salınımının engellenmemesi sonucunda yeraltı sularının ve yüzeysel suların kirlenmesi riski; bu atıkların depolanmasında ya da bertarafında kısa ve uzun vadede gerekli tedbirlerin alınmasını zorunlu kılar.

Atıkların tanımlanması için TCLP (Toksosite Karakteristiği Süzme Prosedürü), SPLP (Sentetik Yağış Yıkama İşlemi), yaygın olarak kullanılan testlerden bazılarıdır (Townsend, et al., 2003). TCLP testinde katı atığın açık arazide maruz kalabileceği şartları benzetmek için organik asitle hazırlanmış çözelti kullanılmaktadır. SPLP testinde ise iki inorganik asitle hazırlanan çözücü asidik yağmur sularını benzetmek için kullanılmaktadır (Lim et al., 2009). Bu yöntemlere ek olarak Rhizosphere-Based Extraction (RE) yöntemi yani bitki köklerinden salınan zayıf organik asitlerin sebep olabileceği ağır metal salınımları incelenmiştir. Bu yöntemlerden en çok TCLP daha sonra RE ve SPLP çözeltileri ile yapılan deneylerde ağır metallerin topraktan salındığı gözlemlenmiştir. Topraktan salınım yapan metaller bakır ve çinkodur.

TCLP, SPLP ve RE çözeltileri ile salınım gösteren ağır metallerin alıkonulmasında sepiyolit ve diatomit bağlayıcı malzemelerinin etkisi araştırılmıştır.

Sepiyolit SPLP ekstraksiyon çözeltisiyle %97.3 verimle bakırı ve %98.2 verimle çinko ağır metallerinin; TCLP ekstraksiyon çözeltisiyle %69.3 verimle bakırı ve %60.3 verimle çinko ağır metallerinin; RE ekstraksiyon çözeltisiyle %78 verimle bakırı ve %91 verimle çinko ağır metallerinin salınımlarının azaldığı gözlemlenmiştir.

Valle, et al., (2016), yapmış olduğu çalışmada maden toprağını iyileştirmek için %5 oranında sepiyolit kullanmış ve topraktan sızan Zn miktarında %60-70 azalma olduğunu ve sepiyolit bağlayıcı malzeme olarak kullanılabileceğini söylemiştir. Bizde %5 sepiyolit uyguladığımız topraktan Zn salınımında 3 ay şartlandırma sonucunda TCLP ekstraksiyon çözeltisiyle %53, SPLP ekstraksiyon çözeltisiyle %96 ve RE ekstraksiyon çözeltisiyle %97.6 verimle Zn hareketliliğinin kısıtlanarak salınımının engellenebilir olduğu sonucuna varılmaktadır.

Diatomit SPLP ekstraksiyon çözeltisiyle %72.8 verimle bakırı; TCLP ekstraksiyon çözeltisiyle %55 verimle bakırı; RE ekstraksiyon çözeltisiyle %58

verimle bakır ağır metalinin salınımının azaldığı gözlemlenmiştir.

Kang, et al., (2015), yapılan çalışmada doğal diatomitin ve asit ile modifiye edilmiş diatomitin kirlenmiş toprakta Cu elementlerini hareketsiz hale getirilmesi araştırılmıştır. Modifiye edilmiş diatomit, 90 gün boyunca ağırlıkça %2,5 ve %5 oranlarında kirlenmiş topraklarla şartlandırıldığında, doğal diatomite göre Cu hareketsizleştirilmesinde daha etkili olduğu gözlemlenmiştir. Cu hareketliliğinde sırasıyla %49.7 azalma göstermiştir. Bizde %5 diatomit uyguladığımız topraktan Cu salınımında 3 ay şartlandırma sonucunda TCLP ekstraksiyon çözeltisiyle %52.5, SPLP ekstraksiyon çözeltisiyle %67 ve RE ekstraksiyon çözeltisiyle %51 verimle Cu hareketliliğinin kısıtlanarak salınımının engellenebilir olduğu görülmektedir.

Topraktaki ağır metallerin immobilizasyonu için organik ve inorganik olarak bir çok malzeme kullanılmaktadır. Bizim kullanmış olduğumu inorganik malzemelerden sepiyolit ve diatomitin deneyler sonucunlarına göre sepiyolit bakır ve çinko ağır metallerini, diatomit ise bakır ağır metalini tutmada bağlayıcı malzeme olarak kullanılabilir olduğu görünmektedir. Yapılan bir çok çalışmada sepiyolit ham haliyle kullanılırken diatomit çeşitli malzeme ve yöntemlerle modifiye edilerek kullanılmaktadır.

Sepiyolit ve diaomit malzemeleri temini kolay ve uygun fiyatlı kil mineralleridir. 3 ay laboratuvar ortamında gerçekleştirilen bir çalışma olduğundan sahada uygulanmadan önce uzun laboratuvar çalışması yapıp sahada da pilot bir alanda deneme yapılarak ağır metalce kirlenmiş toprakta uygulanabilir.

KAYNAKLAR

- Agboola, O. (2019). The Role Of Membrane Technology In Acid Mine Water Treatment: A Review. *Korean Journal Of Chemical Engineering*, 36(9), 1389-1400.
- Alkış, M.İ. (2011). Türk Şaraplarında Ağır Metallerin Belirlenmesi. *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Ankara.
- Altınbaş, Ü., vd. (2008). Toprak Bilimi, Üçüncü Baskı, Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, 557. *Ege Üniversitesi Basımevi*, İzmir.
- Alvarez-Ayuso, E., and Garcia-Sánchez, A. (2003). Sepiolite as a feasible soil additive for the immobilization of cadmium and zinc. *Science of the Total Environment*, 305(1-3), 1-12.
- Anıl, M. (2014). Parajenezlerinde Sülfürlü Mineraller İçeren Maden Yataklarında Oluşabilecek Asit Kaya (Maden) Drenajlarının Çevresel Etkileri. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 29(1), 1-26.
- Arman, M. and Özkaraoğlu, B. "Cost-Effective Interventions At Abandoned Mining Sites For Ground Water Ater Protection", 3 rd International African Conference On Current Studies, Abomey-Calavi Benin, 27-28 February 2021, ss. 285-293.
- Ashraf, S., et al. (2019). *Ecotoxicology And Environmental Safety* 174 (2019) 714–727.
- Atilla, P. (2009). Mısır'ın Cr (VI) Biriktirme Kapasitesinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- ATSDR, U. (2012). Toxicological Profile For Chromium. In: *US Department Of Health And Human Services, Public Health Service*.
- Ayangbenro, A.S. and Babalola, O.O. (2017) A new strategy for heavy metal polluted environments: a review of microbial biosorbents. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 14 (1), 94
- Ayres, R. U., et al. (2001). Materials And The Global Environment: Waste Mining In The 21st Century. *MRS Bulletin*, 26(6), 477-480.
- Barnett, F., et al. (2009). Teknoloji Performans Değerlendirmesi: Saha İyileştirme İçin Katılma / Stabilizasyon Arıtımının Seçilmesi Ve Kullanılması. EPA 600-R-09-148.
- Başcı, N. (2009). Cr (VI) İyonunun Süs Bitkileri Kullanılarak Toprakta Gideriminin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Boamponsem L.K., et al. (2010). Assessment of atmospheric heavy metal deposition in the Tarkwa gold mining area of Ghana using epiphytic lichens. *NuclInstrum Meth B*. 268, 1492–1501.
- Bradshaw, A. (1997). Restoration Of Mined Lands—Using Natural Processes. *Ecological Engineering*, 8(4), 255-269.
- Carreras, H.A. and Pignata, M.L. (2007). Effects of the heavy metals Cu⁺², Ni⁺², Pb⁺² and Zn⁺² on some physiological parameters of the lichen *Usneaamblyoclada*. *Ecotox Environ Safe*, 67, 59- 66.
- Chen, D., Ye, X., Zhang, Q., Xiao, W., Ni, Z., Yang, L., ... & Huang, M. (2020). The effect of sepiolite application on rice Cd uptake—a two-year field study in southern China. *Journal of Environmental Management*, 254, 109788.
- Clewell, A. and Aronson, J. (2013). The SER Primer And Climate Change. *Ecological Management & Restoration*, 14(3), 182-186.

- Colombo, P., et al. (2003). Inertization And Reuse Of Waste Materials By Vitrification And Fabrication Of Glass-Based Products. *Current Opinion In Solid State And Materials Science*, 7(3), 225-239.
- Çay, S., et al. (2004). Single And Binary Component Adsorption Of Copper (II) And Cadmium (II) From Aqueous Solutions Using Tea-Industry Waste. *Separation And Purification Technology*, 38(3), 273-280.
- Çepel, N. (1997). Toprak Kirliliği Erozyon Ve Çevreye Verdiği Zararlar, Matbaa Teknisyenleri Kollektif Şirketi, İstanbul.
- Dağdeviren, Ş. (2007). Çorlu Ve Civarındaki Topraklarda Ağır Metal Konsantrasyonunun Belirlenmesi ve Sonuçların Yapay Sinir Ağları İle Değerlendirilmesi, T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Bilimleri Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Edirne.
- Demiray, A. (2017). Artvin ili polimetallik maden sahaları örneğinde asit maden drenajı oluşumunu ve çevresel etkilerini kontrol eden jeokimyasal süreçler. Doktora Tezi. Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Jeoloji Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Kocaeli.
- Deveci, H. (2016). Atık Baskılı Devre Kartlarının Ekonomik Potansiyeli Ve Çevresel Karakterizasyonu. *Bilimsel Madencilik Dergisi*, 55(3), 35-44.
- Dong, L., et al. (2019). Some Developments And New Insights Of Environmental Problems And Deep Mining Strategy For Cleaner Production In Mines. *Journal Of Cleaner Production*, 210, 1562-1578.
- DPT. (2001). Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Metal Madenler Alt Komisyonu Bakır-Pirit Çalışma Grubu Raporu, Ankara, DPT: 2627 - ÖİK: 638.
- Duda-Chodak, A. and Blaszczyk, U. (2008). The Impact Of Nickel On Human Health. *Journal Of Elementology*, 13(4), 685-693.
- Durak, Z. (2005). Adana Sofulu Düzensiz Çöp Depolama Alanında Oluşan Çöp Sızıntı Sularının Bitki Yetiştirilmesinde Kullanılması. *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi*.
- EPA. (2000). Solidification/Stabilization Use At Superfund Sites. EPA 542-R-00-010, US Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- Eyaletlerarası Teknoloji Ve Düzenleme Kurulu (ITRC). (2011). Katılma / Stabilizasyon İçin Performans Spesifikasyonlarının Geliştirilmesi.
- Falagan, C., et al. (2017). New Approaches For Extracting And Recovering Metals From Mine Tailings. *Minerals Engineering*, 106, 71-78.
- Fatima H. Ahmed, A. (2018). Heavy Metal Pollution -A Mini Review. *J. Bacteriol. Mycol.* 6 (3), 179–181.
- Fatima, H. and Ahmed, A. (2018) Heavy metal pollution -A mini review. *J. Bacteriol. Mycol.* 6 (3), 179–181.
- Feng, M. H., et al. (2005). A comparison of the rhizosphere-based method with DTPA, EDTA, CaCl₂, and NaNO₃ extraction methods for prediction of bioavailability of metals in soil to barley. *Environmental Pollution*, 137(2), 231-240.
- Feng, Y., et al. (2019). Effects of surface coal mining and land reclamation on soil properties: A review. *Earth-Science Reviews*, 191, 12-25.
- Ferraro, A., et al. (2015). Application Of An Electrochemical Treatment For EDOS Soil Washing Solution Regeneration And Reuse In A Multi-Step Soil Washing Process: Case Of A Cu Contaminated Soil. *Journal Of Environmental Management*, 163, 62-69.
- Fosmire, G. J. (1990). Zinc Toxicity. *The American Journal Of Clinical Nutrition*, 51(2), 225-227.

- Garrido, F., Illera, V., & Garcia-Gonzalez, M. T. (2005). Effect of the addition of gypsum-and lime-rich industrial by-products on Cd, Cu and Pb availability and leachability in metal-spiked acid soils. *Applied Geochemistry*, 20(2), 397-408.
- Gibbs, H. K. and Salmon, J. M. (2015). Mapping The World's Degraded Lands. *Applied Geography*, 57, 12-21.
- Gong, Y., et al. (2018). An Overview Of Field-Scale Studies On Remediation Of Soil Contaminated With Heavy Metals And Metalloids: Technical Progress Over The Last Decade. *Water Research*, 147, 440-460.
- Guala, S. D., et al. (2010). The Dynamics Of Heavy Metals In Plant–Soil Interactions. *Ecological Modelling*, 221(8), 1148-1152.
- Güler, Ç. ve Çobanoğlu, Z. (1997). Toprak Kirliliği. *TC Sağlık Bakanlığı Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi*, 40.
- Güven, A., vd. (2004). İTÜ. Metallerin Çevresel Etkileri-III. *Metallurji Dergisi*, 138, 64-71.
- Habashi, F. (1997). *Handbook Of Extractive Metallurgy*. Wiley-VCH.
- Hipp, A. L., et al. (2015). Phylogeny In The Service Of Ecological Restoration.
- Huang, C., Huang, H., & Qin, P. (2020). In-situ immobilization of copper and cadmium in contaminated soil using acetic acid-eggshell modified diatomite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 103931.
- Jan, A. T., et al. (2015). Heavy Metals And Human Health: Mechanistic Insight Into Toxicity And Counter Defense System Of Antioxidants. *International Journal Of Molecular Sciences*, 16(12), 29592-29630.
- Kalve, S., et al. (2011). Arsenic And Chromium Hyperaccumulation By An Ecotype Of *Pteris Vittata*—Prospective For Phytoextraction From Contaminated Water And Soil. *Current Science*, 888-894.
- Kantarci, M. D. (2000). Toprak İlimi [Soil Science]. *Istanbul Universitesi Yayin*, (4261).
- Kara, Y. (2005). Bioaccumulation Of Cu, Zn And Ni From The Wastewater By Treated *Nasturtium Officinale*. *International Journal Of Environmental Science & Technology*, 2(1), 63-67.
- Karaçağıl, D. (2013). İstanbul’da Belirlenmiş Sahil Şeritlerinde Toprak Kalitesi Ve Ağır Metal Kirliliği. Bahçeşehir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 4(8),S.11-12, İstanbul.
- Khalid, S., et al. (2017). A Comparison Of Technologies For Remediation Of Heavy Metal Contaminated Soils. *Journal Of Geochemical Exploration*, 182, 247-268.
- Kocaer, F. O. ve Başkaya, H.S. (2003). Metallerle Kirlenmiş Toprakların Temizlenmesinde Uygulanan Teknolojiler. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 8, Sayı 1.
- Köseoğlu, C. (2007). *Atık Çamurun İyileştirilebilmesi İçin Bitkisel Arıtım’ın (Fitoremediyasyon) Kullanım Olanaklarının Araştırılması* (Doctoral Dissertation, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Adana).
- Krystofova, O., et al. (2009). Sunflower Plants As Bioindicators Of Environmental Pollution With Lead (II) İons. *Sensors*, 9(7), 5040-5058.
- Lamb, D., et al. (2015). Widening Gap Between Expectations And Practice In A Ustralian Minesite Rehabilitation. *Ecological Management & Restoration*, 16(3), 186-195.

- Lim, M., et al. (2009). Leachability of Arsenic and Heavy Metals from Mine Tailings of Abandoned Metal Mines. *International Journal Environment Research, Public Health*, 6, 2865-2879.
- Lombi, E., et al. (1998). Soil Contamination, Risk Reduction And Remediation. *Land Contamination & Reclamation*, 6(4), 183-197.
- Mallampati, S. R., et al. (2015). Dynamic Immobilization Of Simulated Radionuclide ¹³³Cs In Soil By Thermal Treatment/Vitrification With Nanometallic Ca/Cao Composites. *Journal Of Environmental Radioactivity*, 139, 118-124.
- Marrugo-Negrete, J., et al. (2017). Assessment of heavy metal pollution, spatial distribution and origin in agricultural soils along the Sinú River Basin, Colombia. *Environmental research*, 154, 380-388.
- Michalke, B. and Fernsebner, K. (2014). New Insights Into Manganese Toxicity And Speciation. *Journal Of Trace Elements In Medicine And Biology*, 28(2), 106-116.
- MTA. (2016). Türkiye ve Dünyada Bakır. Erişim: 01 Aralık 2021, <https://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/bilgi-merkezi/meden-serisi/Bakir.pdf>
- MTA. Diatomit. Erişim: 01 Aralık 2021, <https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/diatomit>
- MTA. Sepiyolit. Erişim: 01 Aralık 2021, <https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/sepiyolit>
- MTA. Türkiye Bakır Yatakları. Erişim: 01 Aralık 2021, https://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/bilgi-merkezi/turkiyede-madencilik/images/meden_yataklari/b_h/bakir.jpg
- Nagy, B. and Bradley, W.F. (1955). The Structural Scheme of Sepiolite, *Am. Mineral.*, 40, 885-892. O'Driscoll, M., 1992, European Cat Litter, *Industrial Minerals*, August, 46-65.
- Nejad, Z. D., et al. (2018). Remediation Of Soils Contaminated With Heavy Metals With An Emphasis On Immobilization Technology. *Environmental Geochemistry And Health*, 40(3), 927-953.
- Okudan, M. (2009). Kobalt Ve Molibden İçeren Kullanılmış Hidrodesülfürizasyon (HDS) Katalizör Atıklarına Asidik Ve Alkali Liç Uygulaması. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 6, S.9-13, Isparta, 2009.
- Ordu Çevre Politikası Enstitüsü (AEPI). (1998). Tehlikeli Atıklarla Kirlenmiş Alanların Restorasyonu İçin Katılaştırma Teknolojileri. Erişim: 01 Aralık 2021, <https://clu-in.org/download/remed/Army%20solidification-technologies-contam.pdf>
- Oyewo, O. A., et al. (2018). Current Methods For The Remediation Of Acid Mine Drainage Including Continuous Removal Of Metals From Wastewater And Mine Dump. *In Bio-Geotechnologies For Mine Site Rehabilitation* (Pp. 103-114). Elsevier.
- Özbek, Z. (2010). Topraktaki Ağır Metaller İçin Sınır Değerlerin Uygulanabilirliğinin Araştırılması (Doctoral Dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Özbolet, G. ve Tuli, A. (2016). Ağır Metal Toksisitesinin İnsan Sağlığına Etkileri. *Arşiv Kaynak Tarama Dergisi*, 25(4), 502-521.
- Özkan, G. (2009). Endüstriyel Bölge Komşuluğunda Kıyısız Kırsal Alandaki Hava Kalitesi; Muallimköy 'De Partikül Maddede Ve Topraktaki Ağır Metal Kirliliği. *Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Yüksek Lisans Tezi, 9, S.12-22, Gebze, 2009.
- Park, B., and Son, Y. (2017). Ultrasonic And Mechanical Soil Washing Processes For The Removal Of Heavy Metals From Soils. *Ultrasonics Sonochemistry*, 35, 640-645.
- Reddy, K. R., et al. (2001). Assessment Of Electrokinetic Removal Of Heavy Metals From Soils By Sequential Extraction Analysis. *Journal Of Hazardous Materials*, 84(2-3), 279-296.

- Saygılı, R. (2006). Türkiye Maden Haritası. Erişim: 01 Aralık 2021, <http://cografyaharita.com/haritalarim/4fturkiye-maden-haritasi.png>
- Sezer, A. O. (2016). *Devlet Ormanlarında Verilen Maden İzinlerinin Hukuksal Açıdan İncelenmesi (Eskişehir Orman Bölge Müdürlüğü Örneği)* (Master's Thesis, Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- State Of Colorado. (2002). Best Practices In Abandoned Mine Land Reclamation: The Remediation Of Past Mining Activities, Department Of Natural Resources, Colorado Division Of Minerals And Geology, Denver, [Www.Mining.State.Co.Us/Bmp.Pdf](http://www.Mining.State.Co.Us/Bmp.Pdf)
- T.C. Çevre Ve Şehircilik Bakanlığı, Kirlenmiş Saha Temizleme/İyileştirme Teknolojileri Kılavuzu. (2017). Erişim: 01 Aralık 2021, <https://webdosya.csb.gov.tr/db/cygm/icerikler/k-rlenm-s-saha-tem-zleme-iy-lest-rme-20180201151418.pdf>
- Tayibi, H., et al. (2009). Environmental Impact And Management Of Phosphogypsum. *Journal Of Environmental Management*, 90(8), 2377-2386.
- Toprak Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği (TKKY). (2005). Çevre Ve Orman Bakanlığı, 31.05.2005 Tarih Ve 25831 Sayılı Resmî Gazete.
- Toröz, İ. (2009). Çevre Ve Orman Bakanlığı, Çevre Eğitimi Ders Notları.
- Townsend, T., et al. (2003). A Guide to the Use of Leaching Tests in Solid Waste Management Decision Making, The Florida Center for Solid and Hazardous Waste Management, University of Florida Gainesville, Report 03-01, Florida.
- Tunçok, Y. (2008). İçme Suyunda Ağır Metaller Ve İnsan Sağlığına Etkileri, Dokuz Eylül Üniv. *Farmakoloji ABD*, 38s.
- Turnlund, J. R., et al. (2005). Long-Term High Copper İntake: Effects On Copper Absorption, Retention, And Homeostasis İn Men. *The American Journal Of Clinical Nutrition*, 81(4), 822-828.
- Türkoğlu, B. (2006). Toprak Kirlenmesi Ve Kirlenmiş Toprakların İslahı. *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi*, 134.
- Valle, P., et al. (2016). Assessment of the use of sepiolite amendment to restore heavy metal polluted mine soil. *Geoderma*, 280, 57-66.
- Wikipedi. (2021). Maden Atıkları. Erişim: 01 Aralık 2021, https://tr.wikipedia.org/wiki/Maden_at%C4%B1klar%C4%B1#cite_note-Taylor-3
- Vrînceanu, N. O., et al. (2019). Assessment of using bentonite, dolomite, natural zeolite and manure for the immobilization of heavy metals in a contaminated soil: the Copşa Mică case study (Romania). *Catena*, 176, 336-342.
- Waybrant, K. R., et al. (2002). Treatment Of Mine Drainage Using Permeable Reactive Barriers: Column Experiments. *Environmental Science & Technology*, 36(6), 1349-1356.
- Wilk, C. (2007). Toprak, Sediment Ve Atıklardaki Organik Tehlikeli Bileşenlerin Katılma / Stabilizasyon İşleminin Prensipleri Ve Kullanımı. Atık Yönetimi '07 Konferansı, 25 Şubat-1 Mart 2007, Tucson, Arizona.
- Ye, S., et al. (2017). Co-Occurrence And Interactions Of Pollutants, And Their Impacts On Soil Remediation—A Review. *Critical Reviews İn Environmental Science And Technology*, 47(16), 1528-1553.
- Ye, X., Kang, S., Wang, H., Li, H., Zhang, Y., Wang, G., & Zhao, H. (2015). Modified natural diatomite and its enhanced immobilization of lead, copper and cadmium in simulated contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 289, 210-218.

Young, T. P. (2000). Restoration Ecology And Conservation Biology. *Biological Conservation*, 92(1), 73-83.

ÖZ GEÇMİŞ

Merve Arman, Samsun Sema Cengiz Büberci Anadolu Meslek Lisesi'ni bitirdikten sonra Ondokuz Mayıs Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği bölümünden 2016 yılında mezun oldu. 2018 yılında OMÜ Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans programına girdi ve halen devam etmektedir.

İletişim Bilgileri

ORCID ID <https://orcid.org/0000-0003-4136-1198>