

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



TRABZON



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**YERALTI MADENCİLİĞİNDE UYGULANAN SÜLFÜRLÜ ATIKLARDAN HAZIRLANAN
ÇİMENTOLU MACUN DOLGUNUN YERALTINDAKİ JEOKİMYASAL DAVRANIŞININ
BELİRLENMESİ: TEMSİLİ BİR METOD YAKLAŞIMI**

Mürsel ORAK

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünce
"DOKTOR (MADEN MÜHENDİSLİĞİ)"
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 15 / 02 / 2024

Tezin Savunma Tarihi : 25 / 03 / 2024

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Bayram ERÇIKDI

Trabzon 2024

ÖNSÖZ

Bu çalışma Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı'nda "Yeraltı Madenciliğinde Uygulanan Sülfürlü Atıklardan Hazırlanan Çimentolu Macun Dolgunun Yeraltındaki Jeokimyasal Davranışının Belirlenmesi: Temsili Bir Metod Yaklaşımı" başlıklı Doktora Tezi olarak hazırlanmıştır. Deneysel çalışmalar TÜBİTAK 1001 Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı 120M534 No'lu proje kapsamında KTÜ Maden Mühendisliği Bölümü, ENCON ve ACME Laboratuvarları'nda gerçekleştirilmiştir. Verilen destekten ötürü TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Doktora eğitimim boyunca bana yol gösteren, tez yönetimimi üstlenen, her konuda bilgi ve tecrübesini paylaşan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Bayram ERÇIKDI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Bu tezi yapmama imkân veren, laboratuvar çalışmalarımda bilgi ve tecrübelerinden sıklıkla yararlandığım proje yürütücümüz Sayın Doç. Dr. Ferdi CİHANGİR'e, çalışmalarım boyunca katkılarından dolayı Dr. Öğr. Üyesi Esra HATİPOĞLU TEMİZEL'e ve Sayın Prof. Dr. Ayhan KESİMAL hocama çok teşekkür ediyorum.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen değerli meslektaşlarım Arş. Gör. Dr. Ercüment KOÇ ve Arş. Gör. Taha Y. DEVECİ'ye, Teknisyen İsmail USTA ve Teknisyen Ahmet BORAN'a, bana sürekli destek olan arkadaşlarım Arş. Gör. Ozan İbrahim E. BAĞRIYANIK ve Alperen T. ÇİFTÇİ'ye çok teşekkür ediyorum.

Tez çalışmamı, varlıklarına her zaman şükrettiğim bana desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen anneme, babama, ablama, erkek kardeşim ve kız kardeşime ithaf ediyorum.

Mürsel ORAK

Trabzon, 2024

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

“Doktora Tezi” olarak sunduğum “Sülfürlü Atıklardan Hazırlanan Çimentolu Macun Dolgunun Yeraltındaki Jeokimyasal Davranışının Belirlenmesi: Temsili Bir Metod Yaklaşımı” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Bayram ERÇIKDI’nın sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 25/03/2024

Mürsel ORAK

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VIII
SUMMARY	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
TABLolar DİZİNİ.....	XII
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XIV
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş	1
1.2. Tezin Gerekçesi	3
1.3. Tezin Özgün Değeri.....	5
1.4. Tezin Amacı.....	6
1.5. Atıkların Çevresel Karakterizasyonu ve Asit Maden Drenajı Potansiyeli	8
1.6. Statik ve Kinetik Testler	8
1.7. Çimentolu Macun Dolgu	11
1.8. Macun Dolgunun Su Kalitesine Etkisi.....	16
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	30
2.1. Giriş	30
2.2. Malzeme Temini	30
2.3. Malzeme Karakterizasyonu	31
2.4. Kimyasal ve Mineralojik Analizler.....	31
2.5. Jeokimyasal Analizler.....	31
2.6. Numune Hazırlama ve Mekanik Testler	32

2.7. Mikroyapı Analizleri (MIP ile poroziteli yapı analizi).....	33
2.8. Statik Testler	34
2.9. Kinetik Nem Hücresi Testi	37
3. BULGULAR VE TARTIŞMALAR.....	39
3.1. Malzeme Karakterizasyon	39
3.2. Jeokimyasal Analizler.....	40
3.3. Dolgu Dizaynı ve Hücrelere ÇMD'nin Yerleştirilmesi	41
3.4. Dayanım Testleri.....	42
3.5. Statik Testler	42
3.6. Kinetik Testler	43
3.6.1. Ağır Metal Salınımına Yönelik Uygulanan Kinetik Test Prosedürlerinin İstatistiksel Açıdan Değerlendirilmesi.....	50
3.7. ÇMD için Numune Kalınlığının Etkisi.....	54
3.7.1. Çevresel Değerlendirme	56
3.7.2. İstatistiksel Değerlendirme.....	57
3.8. ÇMD için Sıvı/Katı Oranının (Yıkama Suyu) Etkisi.....	58
3.8.1. Çevresel Değerlendirme	61
3.8.2. İstatistiksel Değerlendirme (Oksijenli Ortam)	62
3.9. Salınımların Su Kalitesine Etkisi (Genel Değerlendirme).....	63
3.10. Salınımların İstatistiksel Değerlendirmesi (Genel Değerlendirme).....	64
3.11. Kimyasal ve Kükürt Analizleri	64
3.12. Mineralojik Analizlerin Gerçekleştirilmesi (XRD)	65
3.13. Mikroyapı (MIP) Analizleri.....	71
3.13.1. Numune Yüksekliğine Bağlı (katı/sıvı=1) Porozite Özelliklerinin Değerlendirilmesi	72
3.13.2. Sıvı /Katı Oranına Bağlı Porozite Özelliklerinin Değerlendirilmesi.....	73
3.13.3. Kinetik Testlere Tabi Tutulan ÇMD Numunelerinin Porozite Özelliklerinin Genel Olarak Değerlendirilmesi.....	75
4. SONUÇLAR.....	76
5. ÖNERİLER	78

6. KAYNAKLAR.....	79
-------------------	----

ÖZGEÇMİŞ



Doktora Tezi

ÖZET

YERALTI MADENCİLİĞİNDE UYGULANAN SÜLFÜRLÜ ATIKLARDAN HAZIRLANAN ÇİMENTOLU MACUN DOLGUNUN YERALTINDAKİ JEOKİMYASAL DAVRANIŞININ BELİRLENMESİ: TEMSİLİ BİR METOD YAKLAŞIMI

Mürsel ORAK

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Bayram ERÇİKDI
2024, 88 Sayfa

Bu çalışmada, sülfür içeren cevher zenginleştirme tesisi atığından üretilen çimentolu macun dolgu (ÇMD) malzemesinin çevresel etkilerini değerlendirmek amacıyla atık ve katı ÇMD numuneleri üzerinde kimyasal, fiziksel ve sülfür analizleri, statik modifiye asit baz hesabı (ABH), farklı konfigürasyonlarda (A ve B prosesleri ile farklı hücre koşullarında) kinetik nem hücresi testleri (NHT), XRD çekimi ve mineralojik analizler ile civalı porozimetre (MIP) analizleri yapılmıştır. Bu tez çalışması kinetik nem hücresi içinde üretilen ÇMD numuneleri üzerinde iki ayrı prosedürde (A ve B) NHT yapılan ilk çalışmadır. Çalışma kapsamında atık ve ÇMD numunelerinin asit maden drenajı potansiyelleri ve ağır metal salınımları araştırılmıştır. Bu kapsamda 41 hafta boyunca numunelerin oksidasyon ve metal salınım karakteristikleri araştırılmıştır. 41. hafta sonunda ÇMD numunelerine ait pH değerleri bazik seviyelerde seyretmiştir. Atık numunesine ait pH değerlerinin 7. haftadan itibaren asidik karakter kazandığı ve 20. haftadan itibaren $\text{pH} < 3$ olduğu görülmüştür. Farklı sıvı/katı oranı koşullarında ÇMD numuneleri benzer metal salınımına ve AMD potansiyeline sahiptir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlara göre nem hücresi içinde ÇMD tasarımları ve kinetik analiz koşulları uygulandığı takdirde ÇMD'nin çevresel etkileri daha sağlıklı ve doğru değerlendirilebilecektir.

Anahtar Kelimeler: Sülfürlü atık, Asit maden drenajı, Çimentolu Macun dolgu, Statik test, Kinetik test, Kinetik nem hücresi testi.

PhD. Thesis

SUMMARY

DETERMINATION OF THE UNDERGROUND GEOCHEMICAL BEHAVIOR OF CEMENT PASTE BACKFILL PREPARED FROM SULPHIDE WASTES APPLIED IN UNDERGROUND MINING: A REPRESENTATIVE METHOD APPROACH

Mürsel ORAK

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Science
Mining Engineering Graduate Program
Supervisor: Prof. Dr. Bayram ERÇIKDI
2024, 88 Pages

In this project study, in order to evaluate the environmental impact of cementitious paste backfill (CPB) material produced from sulphide rich tailings, chemical-, physical- and sulfur analyses, static modified acid base account (ABA) and kinetic humidity cell tests (HCT) in two different procedures (A and B processes at different conditions), XRD and mineralogical analyses and, mercury intrusion porosimetry (MIP) tests were carried out on the tailings and CPB samples (CPBs). This thesis study is the first study where the CPBs were produced in kinetic humidity cells and kinetic tests were performed to investigate the AMD potential in accordance with two different procedures (A and B). With the experimental studies, AMD formation potentials and heavy metal releases of tailings and CPBs were investigated. In this context, oxidation and metal release characteristics of the CPBs were investigated for 41 weeks. The pH values of the CPBs were at basic levels at the end of the week 41. On the other hand, CPBs reached at neutral levels ($\sim$ pH7) after the 7th week. pH values of the tailings sample were observed to gain acidic character ($<$ pH 3) after the 20th week. The results showed that if the CPB design in the humidity cells and kinetic analysis conditions recommended in the results section of this study are applied, the environmental effects of CPB can be evaluated more accurately.

Key Words: Sulphidic mill tailings, Acid mine drainage, Cemented paste backfill, Kinetic test, Static test, Kinetic humidity cell test.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1. Terkedilmiş Aldermac bakır çinko madeninde AMD oluşumu (Erçikdi vd., 2017).....	1
Şekil 2. Çimentolu macun dolguda 360 günlük kür süresinde oksidasyonun numunenin iç kısımlarına ilerlemesi (Erçikdi vd., 2010, Cihangir vd. 2012).....	12
Şekil 3. Çayeli Bakır İşletmeleri macun dolgu tesisi akım şeması (Erçikdi vd., 2017).....	14
Şekil 4. ÇBİ’de macun dolgu uygulaması öncesi (1996-1999) ve sonrası (2000-2017) yeraltı suyu kuyularından alınan suların özelliklerindeki değişim (Erçikdi vd., 2017).....	15
Şekil 5. Madencilik faaliyetleri esnasında daha alt seviyelere inen suyun maden kapandıktan sonra tekrar doğal yeraltı su seviyesine yükselmesini gösteren model (Bull ve Fall, 2020).....	17
Şekil 6. Bütün (monolitik) numunelerin tank liçi testi şematik gösterimi (US EPA 1315-1)	17
Şekil 7. Çimentolu macun dolgunun yeraltı sularına etkisine yönelik deneysel çalışma (Jiano vd., 2011, Yılmaz vd., 2021).....	19
Şekil 8. ASTM D5744’e göre gerçekleştirilen standart nem hücreli kinetik test yöntemi şematik gösterimi (Wet, 2012’den yararlanılarak modifiye edilmiştir)	21
Şekil 9. ASTM C 1308-08’e göre macun dolgunun su kalitesine etkisinin değerlendirilmesi (Moran vd., 2013).....	22
Şekil 10. Standart nem hücreli kinetik teste tabi tutulan %2 ve %4 bağlayıcı içeren macun dolgu numunelerinin 11 hafta sonundaki ayrışma görünüşleri (Seipel vd., 2017).....	25
Şekil 11. Atık malzemelerin varillerden boşaltılması ve homojenleştirilmesi.....	30
Şekil 12. pH ölçümleri (a), sülfat analizi (b)	32
Şekil 13. Macun dolgu numunelerinin hazırlanması	33
Şekil 14. Tek eksenli dayanım testlerinin (UCS) gerçekleştirilmesi.....	33
Şekil 15. MIP cihazı poroziteli yapı analizi	34
Şekil 16. Gerçekleştirilen kinetik nem hücresi testi (41 haftalık)	38
Şekil 17. Atık malzeme ve çimentonun tane boyut dağılımı analizleri.....	40
Şekil 18. Macun dolgu numunelerinin hazırlanması (a), kinetik nem testi süzüntü çalışmaları (b), hücreye yerleştirilmiş numune (c)	41

Şekil 19. Kinetik test süresince alınan süzüntü sularının pH, EC ve sülfat analizi sonuçları	45
Şekil 20. Kinetik test sonrası süzüntüden elde edilen Al salınım değerleri	47
Şekil 21. Kinetik test sonrası süzüntüden elde edilen Cu salınım değerleri.....	48
Şekil 22. Kinetik test sonrası süzüntüden elde edilen Ca salınım değerleri.....	48
Şekil 23. Kinetik test sonrası süzüntüden elde edilen K salınım değerleri.....	48
Şekil 24. Kinetik test sonrası süzüntüden elde edilen Na salınım değerleri.....	49
Şekil 25. Kinetik test sonrası süzüntüden elde edilen Na salınım değerleri.....	49
Şekil 26. Al salınımlarının atık olduğu durumda (a) ve olmadığı durumda (b) karşılaştırılması	53
Şekil 27. Özdeş numunelerin kinetik test öncesi XRD analizleri (“1A-2B”, “3A-4B”, “5A-6B”, “7A-8B” numuneleri özdeşdir)	67
Şekil 28. Numunelerin kinetik test sonu XRD sonuçları	68
Şekil 29. Numune yüksekliğinin kinetik testler sonunda mikroyapıya etkisi	73
Şekil 30. Numune yüksekliğine bağlı porozite parametrelerinin kinetik testler sonunda değişimi	73
Şekil 31. Sıvı /katı oranına bağlı porozite özellikleri	74

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1. AMD oluşturma potansiyeli açısından yaygın kullanılan sınıflandırma kriterleri (Benzaazoua vd., 2004).....	10
Tablo 2. ÇBİ’de yıllara göre yeraltı üretim boşluklarına yerleştirilen macun dolgu miktarı.....	15
Tablo 3. Macun dolgu numunelerinde 30 haftalık nem hücreli kinetik test sonrası meydana gelen değişimler (Verburg vd., 2000).....	23
Tablo 4. Bazı referans nötralizan minerallerin göreceli tepkime hızları (Morin & Hutt, 2001)	35
Tablo 5. Statik test sonuçlarına göre AMD potansiyelinin farklı araştırmacılar tarafından yorumlanması (White vd., 1997; Benzaazoua vd., 2004).....	36
Tablo 6. Atık malzeme ve çimentonun bazı temel fiziksel özellikleri	39
Tablo 7. Jeokimyasal analiz sonuçları.....	40
Tablo 8. Tek eksenli basınç dayanımı sonuçları.....	42
Tablo 9. Atık ve ÇMD numunelerinin statik test değerleri	42
Tablo 10. Statik/kinetik testler, mineralojik ve kimyasal karakterizasyon testleri ve jeomekanik ve mikroyapı analizleri için hazırlanan ÇMD boyut ve dizaynları.....	44
Tablo 11. Kinetik test çalışması için izlenen prosedürler.....	44
Tablo 12. Al salınımı için numune kalınlığı ve atığın normalite ve homojenlik testleri (atık olduğu durumda).....	51
Tablo 13. Numune kalınlığına yönelik Al için Kruskal-Wallis sıralamalı tek yönlü varyans analizi (atıklı).....	51
Tablo 14. Numune kalınlığının Al salınımı bakımından değerlendirilmesi (atıklı: (a); atıksız (b)).....	52
Tablo 15. Al salınımı için numune kalınlığına yönelik normalite ve homojenlik testleri (atık olmadığı)	52
Tablo 16. Numune kalınlığına yönelik 1-4. gruplar Al için Kruskal-Wallis H analizi (atık olmadığı)	53
Tablo 17. Haftalık çözeltilerdeki ortalama metalik konsantrasyonların TS 266 ve SKY kriterlerine göre değerlendirilmesi	56
Tablo 18. Haftalık çözeltilerdeki ortalama metalik konsantrasyonların TS 266 ve SKY kriterlerine göre değerlendirilmesi	61
Tablo 19. Haftalık çözeltilerdeki ortalama metalik konsantrasyonların TS 266 ve SKY kriterlerine göre değerlendirilmesi	63

Tablo 20. Atık ve ÇMD numunelerinin temel kimyasal analiz sonuçlarının kıyaslanması.....	64
Tablo 21. Atık ve ÇMD numunelerinin kinetik test sonundaki toplam ve sülfat kükürt değerleri (Kinetik test öncesi: Ö, Kinetik test sonrası:S)	65
Tablo 22. 28 günlük küresi sonunda testler öncesinde ÇMD numunelerinin porozite parametreleri	72



SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ABA	: Acid base accounting
ABH	: Asit baz hesabı
AKD/AMD	: Asit kaya drenajı / asit maden drenajı
AMD	: Acid mine drainage
AP	: Asit üretme potansiyeli
ASTM	: American Society for Testing and Materials
AÜP	: Asit üretim potansiyeli
BCR	: British Columbia Research
CPB	: Cemented paste backfill
ÇMD	: Çimentolu macun dolgu
EC	: Electrical conductivity
EN	: European
EPA	: U.S. Environmental Protection Agency
HCT	: Humidity cell test
KTÜ	: Karadeniz Teknik Üniversitesi
NHT	: Nem hücresi testi
NNO	: Net nötralizasyon oranı
NNP	: Net nötralizasyon potansiyeli
NP	: Nötralizasyon potansiyeli
PÇ	: Portland çimento
pH	: Potansiyel hidrojen

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Flotasyon gibi cevher zenginleştirme yöntemleri, düşük tenörlü cevherlerin değerlendirilmesine olanak sağlar; ancak, beraberinde bertaraf edilmesi gereken önemli miktarda (tipik olarak beslenen cevherin %90-98'i) tesis atığı açığa çıkar. Bu nedenle zenginleştirme projelerini, esas olarak bir “atık yönetimi” projesi olarak da değerlendirmek gerekir. Tesis atıklarının depolanması, duraylılığı ve emniyeti, su ve toprak kalitesi üzerindeki etkileri önemli çevresel sorunlardır (Çetiner vd., 2006). Atık içerisinde bulunan sülfürlü minerallerin su ve oksijen varlığında oksidasyona uğraması asit maden drenajı (AMD) oluşumuna (Şekil 1), pH'nın düşmesine ve atık içerisindeki zararlı ağır metallerin çözünmesine neden olarak yeraltı ve yüzey sularının kirlenmesine neden olabilmektedir (Çiftçi & Akçıl, 2006; Çetiner vd., 2006; Akçıl & Koldaş, 2006). AMD, yüksek asidite (pH 2-3) ve yüksek konsantrasyonda demir (Fe), manganez (Mn), alüminyum (Al), çinko (Zn), bakır (Cu), Nikel (Ni), kurşun (Pb), kadmiyum (Cd), arsenik (As) vb. gibi metalleri ve sülfatları içermektedir (Kuyucak, 2002; Çiftçi & Akçıl, 2006; Akçıl & Koldaş, 2006). Sülfürlü minerallerin reaktivitesi; mineral tipine, minerallerin özgül yüzey alanına, tane boyut dağılımına, ortamın pH ve oksijen miktarına bağlıdır (Hassani & Archibald, 1998; Ergüler vd., 2014).



Şekil 1. Terkedilmiş Aldermac bakır çinko madeninde AMD oluşumu (Erçikdi vd., 2017)

Artan çevresel ve yasal kısıtlamalar cevher zenginleştirme sonucu açığa çıkan sülfürlü atıkların emniyetli ve güvenli bir şekilde yönetilmesini zorunlu kılmaktadır. 2015 yılında Resmi Gazetede yayınlanan atık yönetimi yönetmeliğinde belirtilen EK-4 atık listesine göre,

sülfürlü cevherlerin işlenmesinden kaynaklanan asit üretici maden atıkları tehlikeli atık sınıfında yer almaktadırlar (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2015). Aynı yıl Resmi Gazetede yayınlanan maden atıkları yönetmeliğinde belirtilen EK-3 maden atıklarının karakterizasyonu kriterlerine göre, maden atığının inert kabul edilebilmesi için sülfür miktarı en fazla %0,1 olmalıdır. Bununla birlikte sülfür miktarı %0,1 ile %1 arasında ise, nötürleştirme potansiyeli (NP) ile asit üretme potansiyeli (AP) arasındaki oran (NP/AP) şeklinde tanımlanan statik teste dayalı olarak belirtilen değerin 3'ten büyük olması gerekir. Maden atığının sülfür miktarı %1'den fazla ise, inert atık olarak değerlendirilmez (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2015). Dolayısıyla özellikle sülfür içeren madencilik atıklarının asit üretme potansiyellerinin belirlenmesi gerek mevzuatlar bakımından gerekse çevre dostu madencilik faaliyetlerinin sürdürülebilmesi bakımından büyük önem taşımaktadır (Karapınar, 2009).

Günümüzde madencilik faaliyetleri sonucu açığa çıkan cevher zenginleştirme atıkları (sülfürlü vb.), bir miktar çimento (%2-10) ilave edilerek macun dolgu olarak yeraltı üretim boşluklarında depolanmaktadır. Çimentolu macun dolgu; cevher zenginleştirme sonucu açığa çıkan ince taneli atık, bağlayıcı ve suyun karışımı sonucu oluşan bir mühendislik ürünüdür. Cevher zenginleştirme sonucu açığa çıkan atıkların yarısına yakını macun dolgu olarak yeraltı üretim boşluklarına yerleştirilebilmektedir. Yeraltı madenciliğinde cevher üretimi sonucu oluşan boşlukların macun dolgu ile doldurulması uygulaması, son yıllarda hem ülkemizde hem de dünyada giderek artmaktadır. Yumlu (2020), günümüzde dünyada en az 400 yeraltı macun dolgu operasyonun olduğu ve 100'e yakın tesisin proje, inşaat ve kurulum aşamasında olduğunu, Avrupa'da ise yaklaşık 17 macun dolgu tesisin aktif olarak faaliyette ve 16 tesisin de kurulum ve inşaat aşamasında olduğunu belirtmiştir.

Maden Atıkları Yönetmeliği kapsamında madencilik faaliyetleri sonucunda oluşan yeraltı galerilerinin, macun dolgu ile doldurulabilmesi için, atıkların asit maden drenajı ve uzun vadede metal liçi oluşturma potansiyelinin belirlenmesi ve işletmeciler tarafından bu duruma yönelik tüm önlemlerin alındığının ortaya konulması için statik ve kinetik testlerin yapılması gerektiği belirtilmektedir.

Macun dolgu dizayn ve tasarımında en önemli parametreler dolgunun dayanım ve duraylılığı, akışkanlığı, maliyeti ve yeraltı su kalitesine etkisidir. Her madenin jeolojik, hidrojeolojik, kayaç, atık vb. özellikleri farklı olduğundan, macun dolgu teknolojisini uygulayacak her bir maden için gerekli teknik koşullar laboratuvar ve yerinde jeoteknik (dayanım testleri vb.) ve jeokimyasal (statik ve kinetik testler, liç testleri vb.) deneysel

alışmalarla belirlenmelidir. Ülkemizde 1999 yılından beri endüstriyel anlamda birkaç yeraltı madeninde (Çayeli Bakır, Tüprag Efemçukuru, Etibakır Küre vb.) macun dolgu uygulaması mevcuttur ve ülkemizde bu teknolojiyi uygulayan/uygulayacak işletmelere bilimsel bilgi ve teknik altyapı oluşturma açısından üniversitelerde bu konuda kapsamlı deneysel çalışmalar sürdürölmektedir. Özellikle sülfür içeriği yüksek atıklardan hazırlanan macun dolgunun dayanım, duraylılık, reolojik ve maliyet özelliklerine yönelik farklı bağlayıcıların (imento tipi, mineral ve kimyasal katkıları) ve atık özelliklerinin (tane boyut dağılımı vb.) dolgu performansına etkisine yönelik çok sayıda deneysel çalışma gerçekleştirilmiştir (Yılmaz, 2003; Erıkdı, 2009; Cihangir 2011; Baki, 2013; Yılmaz, 2019). Ancak, macun dolgunun yeraltı su kalitesine etkisi göz ardı edilmektedir.

Bu tez kapsamında, sülfür içeriği yüksek atıklardan hazırlanan macun dolgunun yeraltındaki jeokimyasal davranışı statik ve kinetik testlerle kapsamlı bir şekilde incelenmiş ve yeraltı su kalitesine etkisi araştırılmıştır. Hazırlanan macun dolgulardan yapılan testlerle asit maden drenajı (AMD) oluşumu ve ağır metal salınımını belirlenmeye çalışılmıştır. Macun dolgu yeraltında bütün halde olduğu için deneysel çalışmalar kinetik nem hücrelerinin içinde yeraltı koşullarını yansıtacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

1.2. Tezin Gerekesi

Madencilikte flotasyon işlemleri sonucu oluşan ince boyutlu atıklar, cevher özelliklerine göre bünyelerinde sülfürlü mineraller ve ağır metaller içerebilmektedir. Atıklar, ya atık barajlarında veya madeni alınmış yeraltı boşluklarında çimentolu macun dolgu (ÇMD) olarak depolanmaktadır. ÇMD; flotasyon atıkları, bağlayıcı ve su karışımıyla hazırlanan bir malzemedir. ÇMD, imento sayesinde sertleşerek uygun yeraltı çalışma koşulları sağlamaktadır (Erıkdı vd., 2009). Aynı zamanda imento hidratasyon ürünleri hem ağır metalleri hapsedmekte hem de dolgunun geçirimliliğini düşürerek (Cihangir & Akyol, 2018) sıvı transferi ve olası ağır metal mobilitesini azaltmakta/engellemektedir. ÇMD, maden tesis atıklarının yaklaşık %50-60'ının yeraltında depolanmasına imkan sağlamaktadır. Böylece yeraltı boşluklarının çimentolu kaya dolgu olarak doldurulabilmesi için yeryüzünden ilave taşocağı malzemesi ihtiyacını ortadan kaldırmaktadır. Dolayısıyla, teknik, ekonomik ve çevresel açıdan birçok avantaj sağladığı için dünya genelinde maden operatörleri bu yöntem (ÇMD) artan bir eğilim göstermektedir. Bu özelliklerinden dolayı ÇMD, Avrupa Birliği Komisyonu değerlendirme raporlarında en iyi teknikler arasında

gösterilmekte (European Commission, 2009), ancak; uzun dönemdeki jeokimyasal davranışının izlenmesi gerektiği belirtilmektedir (Erçikdi vd., 2017).

Macun dolgu karışımındaki çimento, normal şartlarda baziklik sağlamak ve asidik maden suyu oluşumunu engelleyerek azaltmaktadır. Ancak, Erçikdi vd. (2010) ve Cihangir vd. (2012,2015) yapmış oldukları çalışmalarda %5 oranında çimento içeren macun dolgu numunelerinde 360 günlük kür süresi sonunda pH değerinin 6'nın altına düştüğünü ve oksidasyonun çimento içeren numunenin iç kısmına doğru ilerlediğini saptamışlardır. Benzer şekilde, Tariq & Nehdi (2007)'nin yaptığı çalışmada sülfürlü atıklardan (%52.3 pirit içeriğine sahip) hazırladığı çimentolu macun dolgu numunelerinin pH değerinin 360 günlük kür süresi sonunda 12'den 4'lere düştüğü, bu tür atıklardan üretilen ÇMD'de agresif ortamlara karşı dirençli sülfata dayanıklı çimento kullanımında ise 6'lara düştüğü görülmüştür. Macun dolguda nem ve oksijen varlığında sülfürlü minerallerin bozunması sonucu oluşan asit, bağlayıcı maddelerin hidrasyon ürünleri olan C-S-H, portlandit ve sülfaloüminatlar tarafından nötrale edilir. Böylece dolgu bünyesindeki bağlayıcı fazlar azalır. Nötralizasyon reaksiyonları, alkali hidratlar ortamdaki tüketilinceye kadar devam etmektedir. $pH < 9$ olduğu durumda macun dolgu bünyesinde bulunan bütün hidratların çözüldüğünü ve dolgu ortamında; geride sadece jips, demir, silikon ve alüminyum hidroksitlerin kaldığını belirtmiştir (Benzaazouza vd., 1999). Dolayısıyla sülfürlü atıkların stabilizasyonunda uygun olmayan ÇMD dizaynlarında ve çimento miktarlarında hem duraylılık hem de jeokimyasal problemler yaşanabileceği görülmektedir.

Ülkemizdeki bakır, kurşun, çinko gibi metalik madenler genellikle sülfürlü madenlerdir. Bu cevherlerin zenginleştirilmesi ile oluşan sülfürlü atıklardan uygun olmayan dizaynlarda hazırlanan ÇMD uzun dönemler boyunca ortalama ~%40 boşluk ve ~%20 nem içerebildiği için oksidasyona uğradığında asit maden drenajına (AMD) sebep olabilmektedir. AMD, atık içerisinde bulunan ağır ve toksik metallerin (Pb, Zn, Cu vb.) çözünerek yeraltı/yerüstü sularına karışmasına neden olabilmektedir. Sülfürlü atıklardan uygun dizaynlarda hazırlanmayan ÇMD'ye yönelik yapılan bilimsel çalışmalar, pH değerlerinin uzun dönemde (360 gün) 5'lere düştüğünü göstermiştir (Cihangir vd., 2012; Kesimal vd., 2010, 2012; Cihangir vd., 2018). AMD, sülfürlü minerallerin reaktivitesi; mineral tipine, minerallerin inceliğine, tane boyutuna, ortamdaki hava miktarına bağlıdır (Hassani & Archibald, 1998; Ergüler vd., 2014). AMD, çevre suların pH'ını düşürmekte ve ayrıca Fe, Mn, Al, Pb, Cu, Zn, As, Co, Cd gibi ağır metallerin salınımı neticesinde toprak ve su

kaynaklarının kirlenmesine ve ciddi çevresel problemlere yol açabilmektedir. Asit oluşumu ve yüksek ağır metal konsantrasyonları, su ortamı ekosistemini etkilemekte, besin zincirine bağlı olarak da insan sağlığı etkilenebilmektedir (Kuyucak, 2002; Çiftçi & Akçıl, 2006; Çetiner vd., 2006; Akçıl & Koldaş, 2006; Lei vd., 2010).

Atıkların uygun olmayan şekilde depolanmaları durumunda yerüstü/yeraltı su kalitesine etkisi son yıllarda çevresel açıdan öne çıkan en önemli konular arasındadır. Şimşek vd. (2013), bir Pb-Zn madenine ait atık yığınlarından süzülen suyun pH'ının 1.91-2.27 aralığında, sülfat iyonu konsantrasyonu 11634 mg/L seviyesinde ve önemli oranda arsenik (As), bakır (Cu), kurşun (Pb) çinko (Zn), demir (Fe) gibi zararlı ağır metal iyonları içerdiğini belirlemiştir. Bu araştırmada ayrıca, AMD'nin yüzey sularına karıştığı noktalardaki su örneklerinde yapılan kimyasal analizlerde insan ve çevre sağlığını tehdit edecek düzeyde ağır metal içeriği saptanmıştır. Lei vd. (2010), Avustralya'da yaptıkları bir çalışmada pirit ve kalkopirit minerali içeren sülfürlü atıkların depolandığı atık depolama sahasının çevresinden aldıkları yeraltı su örneklerinin pH değerlerini 3-5 arasında değiştiğini belirlemişlerdir. Ayrıca, bu su örneklerinin içerisinde kobalt (Co), bakır (Cu), çinko (Zn), kadmiyum (Cd) ve nikel (Ni) gibi zararlı ağır metallerin bulunduğunu tespit etmişlerdir.

Bu tür çevresel problemleri önleyebilmek için sülfürlü atıkların, çevresel karakterizasyonunun yapılması ve uygun şekilde depolanmasının sağlanması gerekmektedir. Bu tez kapsamında atıkların yeraltındaki davranışları simüle edilerek incelenmiş, AMD oluşumu ve metal salınımlarına yönelik çevresel karakterizasyonu yapılan testlerle belirlenmiştir.

1.3. Tezin Özgün Değeri

Metal madencilik sektöründe cevher hazırlama ve zenginleştirme sonucu oluşan sülfürlü atıklar yeraltı boşluklarında çimentolu macun dolgu (ÇMD) olarak güvenli bir şekilde depolanmaktadır. Bu atıkların yeraltı üretim boşluklarında oksidasyona maruz kalması durumunda farklı konsantrasyonlarda ağır metal salınımlarının gerçekleşebileceği bilinmektedir. Bu yüzden çevresel açıdan tehlikeli maden atıklarının uygun şekilde depolanmasına yönelik sürekli yeni çalışmalar yapılmaktadır.

ÇMD'nin olası potansiyel çevresel etkilerinin belirlenmesine yönelik daha güvenilir ve gerçeğe yakın sonuçlara ulaşabilmek için sülfürlü malzemelerin orta (20 hafta) ve uzun

(≥ 40 hafta) dönemde AMD potansiyelinin kinetik nem hücresi testiyle ASTM D5744-13'e göre belirlenmesi gerektiği ifade edilmektedir (Benzaazua vd., 2004). ASTM D5744-13, sülfürlü ince boyutlu malzemeler ($-150 \mu\text{m}$) için geçerli olup tesis atıklarından hazırlanan dolgu malzemeleri için geçerli değildir. Yapılan araştırmalar sonucunda daha gerçekçi ve uygulanabilir sonuçlara ulaşmak için bu testlerin geliştirilmesi gerektiği belirtilmiştir. Uygulayıcılar mevcut durumda tek standart deney olan “kinetik nem hücresi deneyi (ASTM D5744-13)” ile sülfürlü atık ve sülfürlü malzemeler üzerinde araştırmalarını yaparken saha koşullarını yansıtacak şekilde “kinetik nem hücresi deneyi” üzerinde sahaya özgü modifikasyonlar yapmaktadırlar (PD CEN/TR 16363:2012; Bouzahzah vd., 2015).

Yukarıda belirtildiği üzere standartların ÇMD'nin yeraltında in-situ (yerinde) uygulama koşullarında zamana bağlı jeokimyasal davranışının tahmini için uygun değildir. Dolayısıyla, saha koşullarını ve ÇMD'nin yeraltındaki jeokimyasal davranışını yansıtacak temsili bir tahmin protokolü/metodunun belirlenmesi gerekmektedir. Dünyada ve ülkemizde de ÇMD'nin zamana bağlı AMD ve ağır metal salınımı potansiyelinin belirlenmesine yönelik mevcut bir yöntem/standart bulunmadığı için son zamanlarda mevcut ÇMD uygulayan ve uygulamayı planlayan firmalar ülkemiz atık yönetmelikleri mevzuatları gereğince izin problemleriyle karşılaştıklarından madencilik çalışmaları oldukça olumsuz etkilenmektedir.

Yapılan literatür taramalarına göre daha önceki çalışmalardan farklı olarak, sülfür içeren cevher zenginleştirme tesisi atığından üretilen ÇMD'nin çevresel etkilerinin daha sağlıklı ve doğru değerlendirilmesi, ÇMD'nin yeraltında in-situ (yerinde) uygulama koşullarında zamana bağlı jeokimyasal davranışının tahmin edilmesi ve kinetik nem hücresi içinde üretilen ÇMD numuneleri üzerinde iki ayrı prosedürde (A ve B) NHT yapılan ilk çalışma olması, tezin özgünlüğünü belirtmektedir.

1.4. Tezin Amacı

Mevcut ASTM C1308-08 ve ASTM D 5744-13 standartları ÇMD'nin yeraltında in-situ (yerinde) koşullarda zamana bağlı jeokimyasal davranışının belirlenmesi için uygun değildir. Ayrıca, ülkemizde de ÇMD'nin zamana bağlı AMD ve ağır metal salınımı potansiyelinin statik ve kinetik testlerle belirlenmesine yönelik mevcut bir standart/yöntem/prosedür bulunmamaktadır. Ülkemizde mevcut durumda üç madencilik firması ÇMD'yi uygulamaktadır (Erçikdi vd., 2017a). Ancak, son zamanlarda mevcut ÇMD

uygulayan ve uygulamak isteyen firmalar, atık yönetmelikleri mevzuatları gereğince ÇMD'nin yeraltındaki davranışı ve çevresel etkileri tam olarak bilinmediğinden izin problemleriyle karşılaşmakta ve madencilik çalışmaları olumsuz etkilenmektedir. Dolayısıyla, ÇMD'nin jeokimyasal davranışının yeraltı koşullarını yansıtacak şekilde daha temsili test koşulları ve parametreler ile belirlenmesi gereklilik arz etmektedir. Bu çalışmanın çıkış noktası da burasıdır.

Ülkemizde “Maden Atıkları Yönetmeliği” nde sülfür (S^{-2}) içeriğine göre atıkların statik ve kinetik testlerle AMD ve zamana bağlı ağır metal salınımı potansiyellerinin belirlenmesi gerekliliği belirtilmektedir. Bu testler, ülkemizde faaliyet gösteren firmalarca genelde yurt dışı bağlantılı firmalara veya doğrudan yurtdışındaki laboratuvarlara yaptırılmaktadır.

Bu tezin başlıca amacı; sülfürlü atıklardan doğrudan kinetik nem hücreleri içinde üretilcek ÇMD malzemelerinin asit üretimi (pH), ağır metal ve sülfat iyonu salınımının zamana bağlı değişiminin araştırılmasıdır. Başka bir ifadeyle; yeraltı madencilik çalışmaları esnasında farklı havalandırma ve yeraltı koşullarına maruz kalan ÇMD bloklarının jeokimyasal açıdan çevresel etkilerinin olup olmadığının belirlenmesine yönelik yeraltı koşullarını yansıtacak temsili bir test prosedürünün ortaya konulmasıdır. Böylece katı ÇMD'nin yeraltı sularına olası potansiyel etkilerinin olup olmadığının ortaya konulması ve bu konuda yurt dışına bağımlılık potansiyelinin azaltılması/ortadan kaldırılması amaçlanmaktadır.

Bu tez çalışmasının amacı için ulaşılması gereken hedefler aşağıdaki gibidir:

1. ÇMD hazırlamada kullanılacak sülfürlü ince boyutlu normal atıkların AMD potansiyelinin statik testlerle belirlenmesi.
2. ÇMD hazırlamada kullanılacak sülfürlü atıkların (çimento içermeyen) kinetik nem hücresi (humidity cell) testi ile ASTM D5744-13 standardında belirlenen havalandırma/nemlendirme koşullarında (3 gün kuru hava + 3 gün nemli hava + 7. gün süzüntü suyu analizi) zamana bağlı jeokimyasal özelliklerinin değişiminin belirlenmesi (1 seri).
3. %7 Cem I 42.5R-SR5 içeriğinde kinetik nem hücresi (HCT:humidity cell) içinde üretilcek ÇMD malzemelerinin (sülfürlü atık+çimento+su) 1/1, 1/2 ve 1/4 katı-sıvı oranlarında HCT testleri (8 seri). 1/1 sabit katı-sıvı oranında hücre+numune boyutu (4 seri:A,B), 1/2 ve 1/4 katı-sıvı oranlarında numune boyutu (4 seri:A,B) esas

alınarak HCT testi ile modifiye A prosedürüne göre ASTM D5744-13 standardında belirtilen iklimlendirme koşullarında ve B prosedürüne göre jeokimyasal özelliklerinin değişimlerinin belirlenmesi (41 hafta).

Bu hedefler doğrultusunda, yeraltına yerleştirilen katı formdaki ÇMD'nin farklı koşullara (numune boyutu, katı sıvı oranı, havalandırma koşulları vb.) bağlı olarak AMD oluşumu ve ağır metal salınımı açısından potansiyel çevresel etkilerinin ortaya konulması amaçlanmaktadır.

1.5. Atıkların Çevresel Karakterizasyonu ve Asit Maden Drenajı Potansiyeli

Maden atıkları asit üretmesi ve ağır metal salınımı nedeniyle Atık Yönetimi Yönetmeliği ve Maden Atıkları Yönetmeliğine göre tehlikeli atık olarak sınıflandırılmaktadır (Aka, 2020). Madenlerde cevher hazırlama ve zenginleştirme işlemleri sonucunda oluşan atıklar yeraltı üretim boşluklarında çimentolu macun dolgu (ÇMD) şeklinde veya atık barajlarında depolanmaktadır. Sülfürlü (özellikle pirit, pirotin ve kalkopirit) atıklar, hava (oksijen) ve nem (su) içeren ortamlarda, oksitleyici koşullara maruz kalması nedeniyle asit maden drenajı (AMD) oluşturabilmektedir (Akaryalı vd., 2018). AMD, çevre suların pH'ını düşürmekte, EC, SO₄ ve Pb-Zn-Fe-Cu-Al-As gibi metal konsantrasyonlarında artışa sebep olmaktadır. Böylece ağır metallerin salınımına (AMS) yol açarak ciddi çevresel problemlere neden olabilmektedir. Dolayısıyla, atıkların karakterizasyonu ve uygun şekilde depolanmaları sağlanmalıdır (Cihangir vd., 2023). Sülfürlü atıkların çevresel karakterizasyonu ve AMD potansiyelinin belirlenmesinde genellikle statik ve kinetik testler kullanılmaktadır (Koç, 2022).

1.6. Statik ve Kinetik Testler

Statik testler, atığın asit maden drenajı (AMD) oluşturup oluşturmadığını belirlemede ilk adımdır. Bir atığın nötrleştirme potansiyeli (NP), asit üretme potansiyelini (AP) aştığında, atığın güvenli bir şekilde bertaraf edilebileceğini gösterir. Tam tersi durumda, yüksek AP ve düşük NP, potansiyel olarak asit üretme eğiliminde olduğunu işaret etmektedir. Bu durumda, asit oluşumunu önlemek veya etkisini azaltmak için özel bertaraf yöntemleri gereklidir (Lawrence & Scheske, 1997). Statik testler, cevher hazırlama ve zenginleştirme süreçlerinin ardından oluşan atıkların AMD potansiyelini belirlemek için yaygın olarak kullanılan hızlı,

kolay ve ekonomik yöntemlerdir. Bu testlerde, atığın AP'si genellikle numunenin toplam sülfür (1) veya sülfür sülfür içeriği hesaplanarak tespit edilir (Cihangir vd., 2023; Koç vd., 2023; Koç, 2022).

$$\text{Toplam \%S} = \text{Sülfür sülfür \%S}^{2-} + \text{Sülfat sülfür \%SO}_4 \quad (1)$$

Sülfürlü atıkların AMD oluşturma potansiyeli ve uzun dönemde zararlı ağır metal salınımı değerlendirmesi statik ve kinetik testlerle yapılmaktadır. Statik testler, AMD üretim potansiyelinin belirlenmesinde ilk basamaktır, statik testler yardımıyla malzemenin asit üretme potansiyeli hakkında ön bilgi elde edilmektedir. Elde edilen veriler doğrultusunda ilgili malzeme için daha detaylı araştırmalara (kinetik test) devam edilip edilmeyeceği, ya da ne şekilde devam edileceği konusunda fikir elde edinilebilir. Kinetik testler ise statik testlerin tamamlayıcı aşaması olarak düşünülebilir. Statik testlerden elde edilen bulguların kesinleştirilmesi ve AMD üretim mekanizmasının daha detaylı bir şekilde belirlenebilmesi açısından kinetik testlerin yapılması kritik öneme sahiptir (EPA, 1994; Yörükoğlu & Karadeniz, 2003; Ergüler, 2012).

Statik testler genellikle Lawrence ve Wang (1997) tarafından önerilen Modifiye ABA veya EN 15875'e göre yapılmaktadır. Bu yöntemde, atığın kimyasal/mineralojik analizi sonucunda belirlenen piritik kükürt (S^{2-}) miktarı 31,25 katsayısı ile çarpılarak Asit Üretim Potansiyeli (AP) hesaplanmaktadır. Nötralizasyon Potansiyeli (NP) ise genellikle "karbonat (fizz)" testi (karbonatın asitle reaksiyonunda çıkan fişirdama sesi esas alınır) adı verilen bir yöntemle ölçülmektedir. "Karbonat oranı (fizz rating)" testinde, öğütülmüş veya toz halindeki 0,5 veya 1 gr numuneye %25'lik HCl çözeltisi damlatılarak karbonat oranı, normal deneyde ilave edilmesi gereken HCl miktarı (ml) ve normalitesi belirlenir. Daha sonra, önceden belirlenmiş HCl normalitesi (0.1-0.5 N) ve miktarı (20-80 ml) ile geçmiş 0.25 mm'nin altındaki 2 gr numune 24 saat boyunca karıştırılır. Karışım, gaz çıkışı durana kadar ısıtılır ve soğumaya bırakılır. Tepkime süresince harcanan asit miktarını belirlemek için soğutulan karışım, NaOH kullanılarak pH 8,3'e kadar titre edilir ve örnek tarafından nötrale edilen asit miktarından NP bulunur. AP ve NP belirlendikten sonra, her iki parametre arasındaki ilişkiye bağlı olarak Net Nötralizasyon Potansiyeli (NNP) ve Net Nötralizasyon Oranı (NNO) hesaplanarak atığın AMD oluşturma potansiyeli, Tablo 1'e göre değerlendirilir.

Tablo 1. AMD oluşturma potansiyeli açısından yaygın kullanılan sınıflandırma kriterleri (Benzaazoua vd., 2004)

AMD Potansiyeli	Net Nötralizasyon Potansiyeli NNP: NP - AP	Net Nötralizasyon Oranı NNO: NP/AP
Asit üretir	< -20 kg CaCO ₃ /ton	< 1,0
Mümkün (belirsiz!)	>-20, <+20 kg CaCO ₃ /ton	2.5>NNO <1
Üretmez	> +20 kg CaCO ₃ /ton	> 2,5

Kolon ve kinetik nem hücresi test yöntemleri en yaygın kullanılan metotlardır. Nem hücreli kinetik test sisteminin başlıca avantajı kolon testine kıyasla daha az malzemeyle deneysel çalışmaların gerçekleştirilmesidir. Bununla birlikte kinetik nem hücresi testleri genellikle 40 haftayı aşmaktadır (Barnes vd., 2015). Ancak Benzaazoua vd. (2004), orta ve uzun dönemde atıkların AMD potansiyelinin belirlenmesinde kinetik nem hücresi test yönteminin kolon testlerine göre güvenilirlik açısından daha fazla tercih edilmesi gerektiğini belirtmektedir. Kinetik nem hücresi test yöntemi ASTM D5744-13'e göre gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemde, -150 µm boyutundaki 1 kg numune öncelikle nem hücresinde 3 gün boyunca kuru havaya (nem içeriğı <%10), daha sonra da 3 gün boyunca nemli havaya (nem içeriğı >%90) maruz bırakılır. 7. günde belirli bir süre (~4 saat) saf su içinde bekletilerek filtreden geçirilen sıvının jeokimyasal analizi yapılır. Bu test yönteminde; atık malzeme yapay olarak oksidasyona uğratılır ve oluşan asidite (pH, sülfat), nötralizasyon (Mn, Mg, Ca, Na, Si, Al ve K gibi) ve ağır metal salınımı (Cu, Fe, Zn, Cd vb.) değerlendirilir. Sülfürlü minerallerin (pirit, galen vb.) oksidasyonu ile asit ve sülfat oluşurken, atık içerisinde bulunan silikat ve karbonat minerallerinin çözünmesi sonucu nötralizasyon ürünleri de meydana gelir. Elde edilen verilerden oksidasyon (pH, sülfat), nötralizasyon (Ca+Mg+Mn) eğrisi çizilerek AMD oluşumunun uzun dönemde su kalitesine potansiyel etkisi değerlendirilir.

Ülkemizde çevresel açıdan tehlikeli katı atıkların ve maden atıklarının depolanmasına yönelik sürekli yeni çalışmalar ve düzenlemeler yapılmaktadır. Maden Atıkları Yönetmeliğinde (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2015) maden atık malzemelerinin jeokimyasal özelliklerine ve sülfür (S⁻²) içeriğine bağlı olarak statik ve kinetik testlerle AMD ve zamana bağlı ağır metal salınımı potansiyelinin belirlenmesi gerektiği belirtilmektedir.

Atık Yönetimi Yönetmeliğine (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2015) göre de %1’den fazla sülfür içeren maden atıklarının inert atık olarak değerlendirilemeyeceği ifade edilmektedir. Bu yüzden sülfürlü maden atıklarının AMD ve metal liçi potansiyellerinin statik ve kinetik testlerle belirlenmesi mevzuatlara göre gereklilik arz etmektedir (Karapınar, 2011).

1.7. Çimentolu Macun Dolgu

İlk olarak 1980 yılında Almanya’nın Bad Grund madeninde kullanılan ve başarısından dolayı dünyada giderek yaygınlaşan “macun dolgu teknolojisi”, tesis atıklarının yeraltı üretim boşluklarında emniyetli bir şekilde depolanmasına olanak sağlamaktadır. Atıkların yeraltında macun dolgu olarak depolanabilirliği; atıkların karakterizasyonuna, reolojik ve ekonomik koşullara, atığın depolanacağı çevre koşullarına, kısa ve uzun dönemli dayanım ve duraylılık koşullarına ve yeraltı su kalitesine etkisine vb. bağlıdır (Landriault, 2001; Grice, 1998).

Uygun bir atık yönetimi yöntemi olan macun dolgu, yüksek yoğunluklu cevher zenginleştirme tesis atığı (tane boyut dağılımı ve özgül ağırlığına bağlı olarak %75–85 katı oranında), dolgunun dayanım kazanımı ve duraylılığı için bağlayıcı madde ile dolgunun yeraltı üretim boşluklarına istenen kıvamda taşınması ve bağlayıcının hidrasyonunu sağlamak amacıyla ilave edilen karışım suyundan oluşan bir mühendislik ürünüdür (Erçikdi vd., 2012). Macun dolgu yöntemi çevresel açıdan önemli avantajlara sahiptir: i) Atıkların tipik olarak %50-55’inin yeraltında macun dolgu olarak depolanmasına olanak sağlayarak atık depolama ve rehabilitasyon maliyetlerini azaltır, ii) proses suyunun geri kazanımına olanak sağlar, AMD üretme potansiyeli olan maden atıklarının geçirgenliği düşük ($\geq 10^{-7}$ m/sn) çimentolu bir matriks içerisine hapsedilmesini sağlar, iii) geçirimsizliğinin düşük, doygunluk derecesinin yüksek olması hem yeraltı suyunun dolgu içerisine nüfuz etmesini ve sızıntı suyu oluşumunu, oksijenin dolgu içerisine difüzyonu ve buna bağlı olarak ortamdaki AMD üretme potansiyeline sahip minerallerin oksidasyonunu, dolayısıyla asit maden drenajı (AMD) oluşumunu büyük ölçüde engeller, vi) çimento ilavesi atıkların (AMD açısından) nötralizasyon kapasitesini artırır.

Macun dolguya ilave edilen çimento, normal şartlarda baziklik sağlayarak AMD oluşumunu engelleyerek azaltmaktadır. Ancak, Erçikdi vd., 2010 ve Cihangir vd., 2012-2015 yapmış oldukları çalışmalarda %5 oranında çimento içeren macun dolgu numunelerinde 360 günlük kür süresi sonunda pH değerinin 6’nın altına düştüğünü

belirlemişler ve oksidasyonun çimento içeren numunenin iç kısmına doğru ilerlediğini saptamışlardır (Şekil 2). Benzer şekilde, Tarig & Nehdi (2007) %52,3 pirit içeren atıklardan hazırladığı çimentolu macun dolgu numunelerinin pH değerinin 12'den 360 günlük kür süresi sonunda 4'e kadar düştüğü, bu tür atıklara karşı dirençli sülfata dayanıklı çimento kullanımında dahi 6'lara kadar düştüğünü belirtmiş ve çimentonun tek başına macun dolguda yüksek sülfür içeriğine sahip atıkların nötralizasyonunda yeterli olmadığını ortaya koymuştur.



Şekil 2. Çimentolu macun dolguda 360 günlük kür süresinde oksidasyonun numunenin iç kısımlarına ilerlemesi (Erçikdi vd., 2010, Cihangir vd. 2012)

Yapılan bazı çalışmaların CaO , Ca(OH)_2 , CaCO_3 ve $(\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2)$ gibi Ca içeriği yüksek endüstriyel artıkların (C sınıfı uçucu kül ve mermer artığı vb.) sülfürlü atıkların/toprakların nötralizasyonunu sağlayarak çevreye zararlı ağır metal salınımını azalttığı ya da engellediği ortaya koymuştur (Xenidis vd., 2002; Fernandez-Caliani & Barba-Brioso, 2010; Genty vd., 2012; Quispe vd., 2013; Tozsın vd., 2014, 2015; Erçikdi vd., 2015; Yılmaz vd., 2018, 2020).

Macun dolgunun bazı önemli avantajları şunlardır (Erçikdi vd., 2017; Yumlu, 2020):

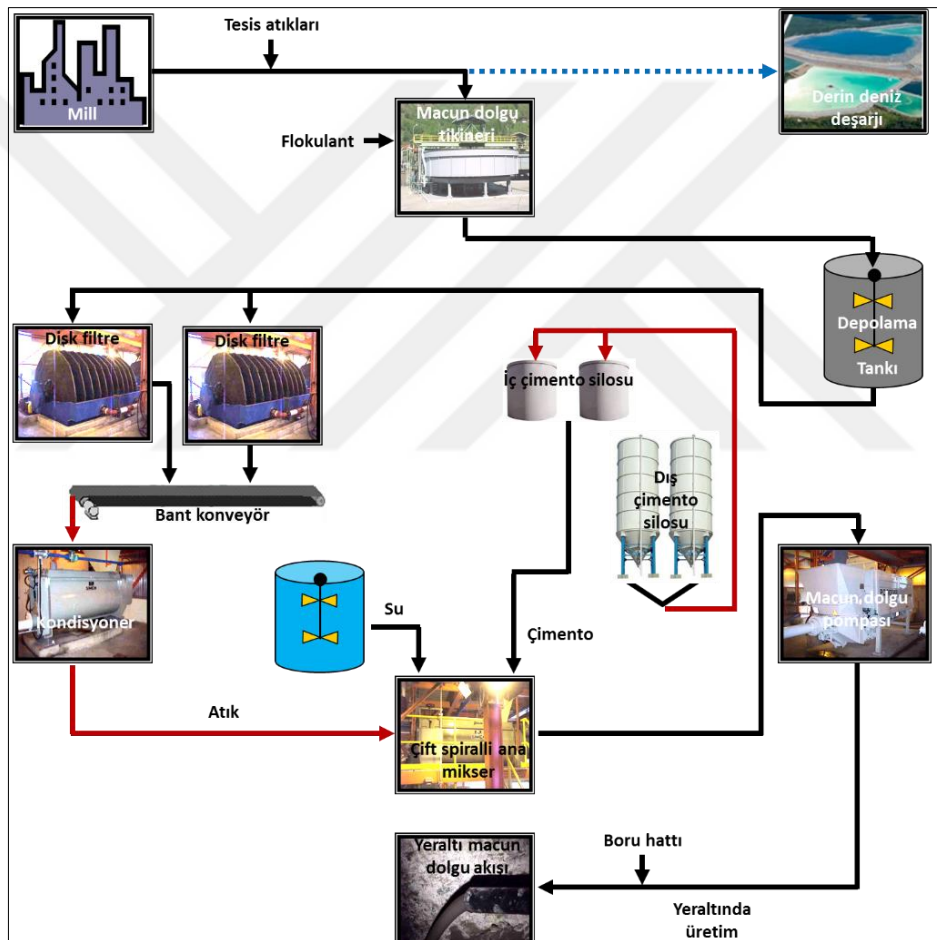
- Yeraltı Depolama: Tesis atıklarının %50-55'i yeraltında depolanabilir. Bu durum, yerüstü atık depolama ve rehabilitasyon maliyetlerini azaltarak ekonomik bir avantaj sağlar.
- Ayırışma ve Boşluk Oluşumu Önleme: Macun dolgunun taşınması ve yerleştirilmesi sırasında ayırışma oluşmaz. Bu özellik, yeraltı üretim boşluklarının tamamının doldurulmasına imkan tanır ve porozite ile boşluk oluşumunu engelleyerek tavan oturumalarının önüne geçer, böylece emniyetli çalışma koşulları oluşturur.
- Su Geri Kazanımı: Zenginleştirme işlemleri sırasında ilave edilen kimyasalların bulunduğu proses suyunun yaklaşık %60-90'ı susuzlandırma işlemleri ile geri kazanılabilir. Bu, su tasarrufunu teşvik eder ve çevresel etkiyi azaltır.

- Düşük Geçirirnililik ve Yüksek Doygunluk: Macun dolgunun geçirirnililiğı düşük, doygunluk derecesi yüksektir. Bu özellik, sızıntı suyu oluşumunu büyük ölçüde azaltır ve yeraltı suyunun dolgu içerisinde geçişini engeller.
- AMD Oluşum Riskini Azaltma: Oksijenin dolgu içerisinde difüzyonu ve buna bağılı olarak ortamdaki AMD üretme potansiyeline sahip minerallerin oksidasyonu, dolayısıyla AMD oluşum riskini azaltır.
- Boru Hattı ile Taşıma: Dolgunun yeraltına boru hattı ile taşınması, klasik taşıma sistemlerinin (konveyör ve mobil ekipmanlar) yol açtığı problemleri (tahkimatın zarar görmesi, trafik problemleri vb.) azaltır. Bu yöntem, daha etkili ve sorunsuz bir taşıma süreci sağlar.
- Hızlı İşlem ve Yüksek Dayanım: Dolgu işleminin hızlı olması ve aynı çimento oranında hidrolik dolguya kıyasla daha yüksek dayanım kazanımı, madencilik işlemlerinin (üretim döngü süresi) kısaltmasına katkıda bulunur. Bu, işlemlerin daha verimli ve ekonomik bir şekilde gerçekleştirilmesini sağlar.
- Geçirimsizlik ve Nötralizasyon Potansiyeli: Dolguya ilave edilen çimento, dayanım kazanımının yanında dolgunun geçirimsizliğini artırarak ve nötralizasyon potansiyelini yükselterek AMD oluşumunu engeller. Bu, çevresel etkileri azaltarak sürdürülebilir bir madencilik uygulamasına katkı sağlar.
- Topukların Kazanımı ve Platform Oluşturma: Dolgu, topukların kazanımını sağlar, verimliliğı artırır ve aynı zamanda tahkimat işlevi görerek çalışanlar ve ekipmanlar için güvenli bir çalışma platformu oluşturur.

Yeraltı madenciliğinde çimentolu macun dolgu kullanımı, özellikle Kanada ve Avustralya'da yaygın bir uygulamadır. Bu teknoloji, özellikle son 30 yılda büyük gelişme kaydetmiş olup, dünya genelinde birçok aktif macun dolgu tesisi bulunmaktadır. Dünyada ki çimentolu macun dolgu tesislerinin kapasitelerinin 12 ila 200 m³/saat arasında değıştığı, aktif olarak çalışan 400 adet tesisin yanı sıra 100 civarında tesisin ise proje, inşaat ve kurulum aşamasında olduğu ifade edilmektedir (Yumlu, 2020). Bu durum, çimentolu macun dolgu teknolojisinin madencilik sektöründe geniş bir kabul gördüğünü ve daha fazla tesisin planlandığını göstermektedir. Ülkemizde ise macun dolgu teknolojisi ilk defa 1999 yılında Çayeli Bakır İşletmeleri'nde uygulanmaya başlanmış ve halen devam etmektedir. ÇBİ macun dolgu tesisi, saatte 45 m³ (90 ton/saat) dolgu üretme kapasitesine sahiptir ve yılda yaklaşık 250000 m³ macun dolgu yerleştirilmektedir (

Tablo 2).

Atıklar, ağırlıkça %50-60 katı içeren tesis atıkları, 4" çapında borular aracılığıyla macun dolgu tesisine iletilmektedir. Atıklar, önce 16 m çapındaki macun dolgu tikinerinde koyulaştırılarak depolama tankına nakledilmekte ve burada homojenleştirilmektedir. Homojenleştirilen atıklar, iki adet vakumlu disk filtre kullanılarak susuzlaştırılmaktadır ve bu süreçte oluşan filtre keki ağırlıkça %80-82 katı içeriğe sahiptir. Ardından, filtre kekine kondisyoner tankında su ve mikserde bağlayıcı ilavesi yapılarak homojen bir karışım elde edilmekte ve bu karışım 5" çapındaki borular ve Putzmeister pompa kullanılarak yeraltı üretim boşluklarına nakledilmektedir (Şekil 3).



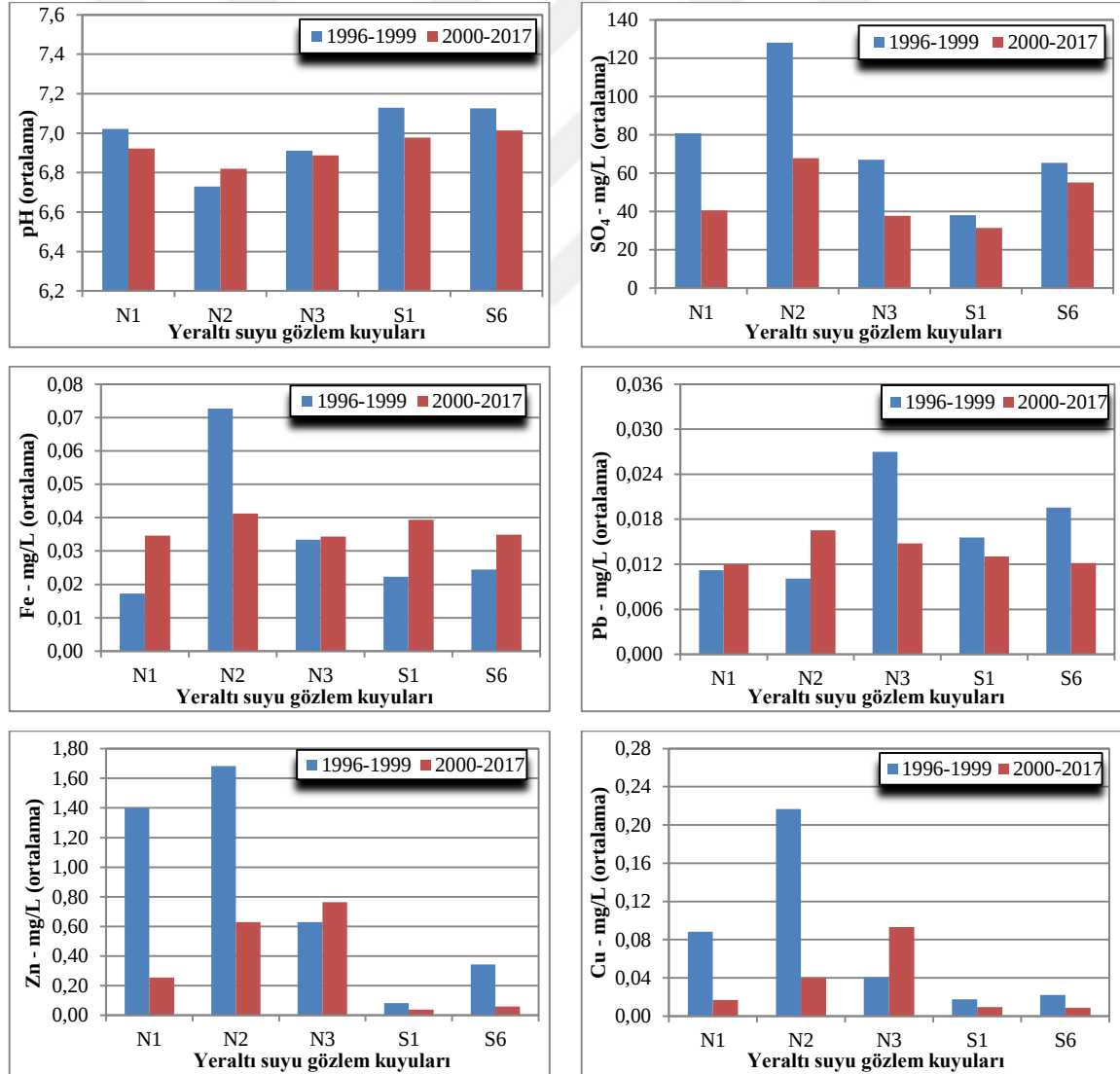
Şekil 3. Çayeli Bakır İşletmeleri macun dolgu tesisi akım şeması (Erçikdi vd., 2017)

ÇBİ laboratuvarlarında macun dolgu uygulamasından önce (1996-1999) ve macun dolgu uygulamasından sonra (2000-2017 yılları arası) periyodik olarak (aylık) macun dolgu uygulamasının etki alanı içerisindeki yeraltı suyu gözlem kuyularından (N1, N2, N3, S1 ve S6) alınan su örnekleri ÇBİ personeli tarafından kimyasal analize tabi tutulmaktadır. Analiz sonuçları (pH, Cu, Zn, Pb, Fe, SO₄-2) değerlendirilmiş ve macun dolgu uygulaması öncesi

ve sonrasında su kalitesindeki değişim incelenmiştir (Erçıkı vd., 2017). Yapılan değerlendirmede, ÇBİ'nin kendi yapmış olduğu su analizleri sonucuna göre macun dolgunun yeraltı suyu kalitesine belirgin bir olumsuz etkisinin olmadığı belirtilmiştir (Şekil 4).

Tablo 2. ÇBİ'de yıllara göre yeraltı üretim boşluklarına yerleştirilen macun dolgu miktarı

Yıl	2000	2003	2004	2005	2006	2007	2008
Miktar (m³)	74.291	183.366	153.560	130.498	142.298	160.420	188.219
Yıl	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Miktar (m³)	236.305	261.112	213.780	231.832	262.054	250.480	220.820



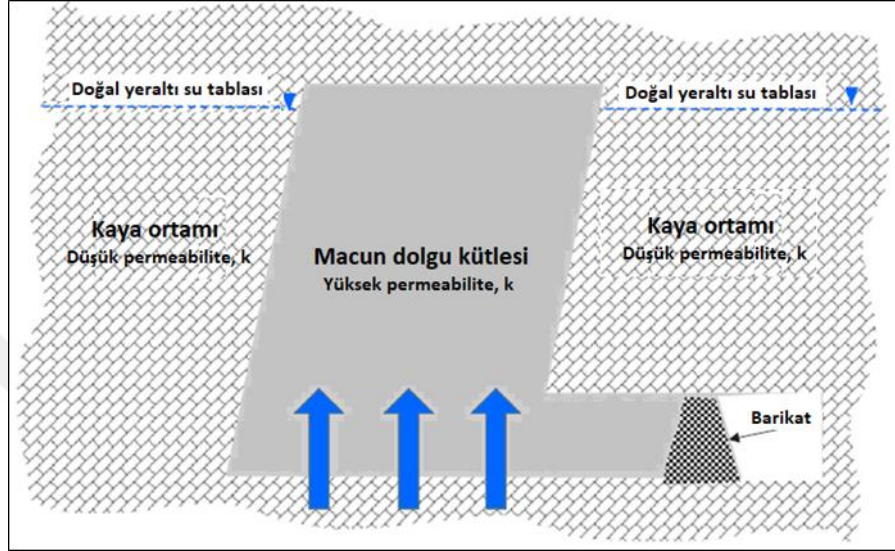
Şekil 4. ÇBİ'de macun dolgu uygulaması öncesi (1996-1999) ve sonrası (2000-2017) yeraltı suyu kuyularından alınan suların özelliklerindeki değişim (Erçıkı vd., 2017)

1.8. Macun Dolgunun Su Kalitesine Etkisi

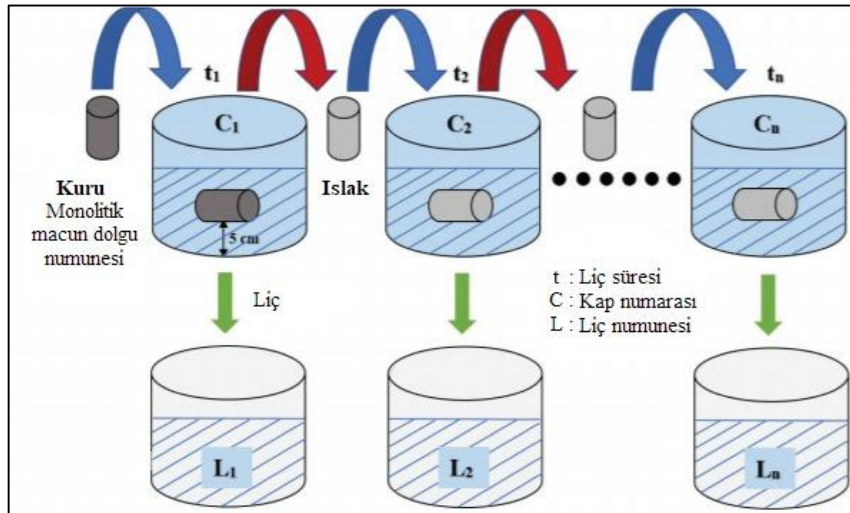
Cevher zenginleştirme atıklarının yeraltı üretim boşluklarında macun dolgu şeklinde depolanması durumunda dolgunun yeraltı su kalitesine etkisi, göz önüne alınması gereken en önemli parametrelerden birisidir. Macun dolgu hazırlamak için kullanılan maden atıkları mineralojik açıdan sülfürlü mineralleri (pirit, FeS_2 ; arsenopirit, FeAsS vb.) veya arsenik (As) içeren loellingit (FeAs_2) mineralini içerebilmektedir. Yeraltı üretim boşluklarına yerleştirilen macun dolgu genellikle yerinde doymuş durumda olmasına karşın, doymuş olmayan koşulların oluşması durumunda atık içerisindeki sülfürlü minerallerin oksidasyonu sonucu asit maden drenajı (AMD) oluşumu ve ağır metallerin suya salınımı riski oluşabilir. Ayrıca atık, sülfürlü mineral içermese bile bünyesinde bulunabilen arseniğin (As) sulara karışma potansiyeli bulunmaktadır. Bunların yanında dizayn ve tasarımı doğru yapılmamış macun dolgu (yetersiz ve atığa uygun olmayan bağlayıcı kullanımı vb.) bu tür çevresel riskleri daha kompleks hale getirebilir. Macun dolgunun su kalitesine etkisine yönelik yapılan araştırma ve deneysel çalışmalar, genelde iki farklı mekanizma dikkate alınarak sürdürülmektedir.

Birinci mekanizmada, madencilik faaliyetleri esnasında yeraltında karşılaşılan suların genellikle pompalarla yerüstüne drene edildiği, bunun yeraltı su seviyesini yapay olarak düşürdüğünü ancak, madencilik faaliyetleri tamamlandıktan sonra drenaj işlemlerinin devam etmeyeceği ve üretim faaliyetleri esnasında yapay olarak daha alt seviyelere inen yeraltı suyunun maden kapatma sonrası zamanla doğal yeraltı su tablası seviyesine yükseleceği dikkate alınmaktadır (MEND, 2006; Schafer, 2016; Bull & Fall, 2020; Yılmaz vd., 2021). Bull ve Fall (2020), madencilik faaliyetleri esnasında daha alt seviyelere inen yeraltı suyu tablasının doğal su seviyesine gelmek için yan kayaya (kırık ve çatlak içermeyen) göre daha geçirimli olan macun dolgunun içerisinden geçerek doğal yeraltı su tablası seviyesine yükseleceğini, bu durumda, macun dolgu içerisindeki ağır metallerin veya kirleticilerin suya salınma riskinin bulunduğunu ifade etmişlerdir (Şekil 5). Bu nedenle birçok araştırmacı macun dolgunun su altında kalması durumunda oluşabilecek potansiyel riskleri (ağır metal salınımı vb.) belirlemek amacıyla genellikle tank liçi testleri (ASTM C 1308-08, US EPA 1315-1, EA NEN 7375) gerçekleştirmektedir (Şekil 6). Suyun dolgu içerisinden geçişi, macun dolgu içerisindeki atıkların tane boyut dağılımına, mineralojik

yapıya, yoğunluğa, doygunluk derecesine, geçirimsizliğe, bağlayıcı oranı ve kimyasına, atık bünyesinde bulunan suyun kimyasına (SO_4^{2-} içeriği), çatlak oluşumuna, ayrışmaya, dolgu ile ana kaya arasındaki boşlukların durumuna, dolgunun yerleştirildiği yeraltı koşullarına ve dolguyu çevreleyen ana kayanın karakteristik özelliklerine bağlıdır (MEND, 2006).



Şekil 5. Madencilik faaliyetleri esnasında daha alt seviyelere inen suyun maden kapandıktan sonra tekrar doğal yeraltı su seviyesine yükselmesini gösteren model (Bull ve Fall, 2020)



Şekil 6. Bütün (monolitik) numunelerin tank liçi testi şematik gösterimi (US EPA 1315-1)

Schafer (2016), AMD üretme potansiyeli bulunmayan sülfür içeriği düşük ancak arsenik ve antimon içeriği yüksek 2 farklı altın atığından hazırlanan macun dolgunun jeokimyasal davranışını değerlendirmek amacıyla yaptığı çalışmalar sonucu; i) jeokimyasal

teste tabi tutulacak macun dolgunun mutlaka öncelikle kür alması gerektiğini, ii) macun dolgu numunelerinin öğütülmüş ya da kırılmış halde teste tabi tutulmalarının jeokimyasal özellikleri değiştirdiğini ve iii) geleneksel statik ve kinetik test yöntemlerinin macun dolgudan gerçekleşen potansiyel kimyasal salınımı yeterince yansıtmadığını ifade etmiştir. Yazar ayrıca, kimyasal salınım açısından macun dolgunun uzun dönem çevresel performansını değerlendirmede bütün (monolitik) numune kullanımının yeraltı (in-situ) koşulları daha iyi yansıttığını ve en iyi test yönteminin de dinamik tank liç testi (US EPA 1315-1) olduğunu belirtmiştir.

Coussy vd. (2011), arseniğin (As) macun dolgudaki davranışını değerlendirmek için arsenopirit atığı ve farklı bağlayıcılar (Portland çimentosu, Portland Çimentosu + uçucu kül, Portland çimentosu + yüksek fırın cürufu) kullanarak hazırladığı macun dolgu numunelerini dinamik tank liç testine tabi tutmuştur. Macun dolgu örneklerinden elde edilen süzüntü sularının pH değerlerinin test süresince alkali seviyede ($\text{pH} = 10,4-11,9$) kaldığını, yüksek pH değerlerinin As salınımını kolaylaştırdığını ve uçucu kül içeren macun dolgu örneklerinden daha fazla As salınımı gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Yılmaz vd. (2021a) asit üretme potansiyeline sahip atıkları ($\text{S}^{2-} = \%15,82$) kullanarak Portland çimentosuyla hazırladıkları monolitik macun dolgu numunelerini (dayanım >1.0 MPa) 360 gün boyunca tank liç testine tabi tutmuşlar ve belirli liç sürelerinde (30, 60, 90, 180, 270 ve 360 gün) aldıkları süzüntü sularında pH, Ec, SO_4^{2-} , Ca, Mg, Mn, Cu, Zn, Co, As, Ni, Pb, Cr, Mo ve Cd analizleri gerçekleştirmişlerdir (Şekil 7a). Araştırmacılar, atığa $\%10$ oranında nötralizasyon potansiyeline sahip yüksek fırın cürufu veya C sınıfı uçucu kül ikamesiyle hazırlanan numunelerin (dayanım >4.0 MPa) $\%100$ atık malzeme kullanılarak hazırlanan macun dolgu numunelerine kıyasla metal salınımını azalttığını, ancak, arsenik (As) salınımını engelleyemediğini ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) içme suyu standartlarında izin verilen limitten daha yüksek konsantrasyonda bir salınım gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Jiao vd. (2011), 5 adet kübik macun dolgu (atık+cüruf+bağlayıcı+su) numunesini saf su içerisinde bekleterek belirli periyotlarda (8, 30, 45, 60 ve 75 gün) dolgudan suya ağır metal (As, Pb, Cd ve Zn) salınımı gözlemlemiştir. Araştırmacılar sülfür içeriği $\%2$ olan atıklardan hazırlanan macun dolgunun yeraltı su kalitesine olumsuz bir etkisinin olmadığını ve bu teknolojinin yeraltı madenlerinde uygulanabileceğini belirtmişlerdir (Şekil 7b).

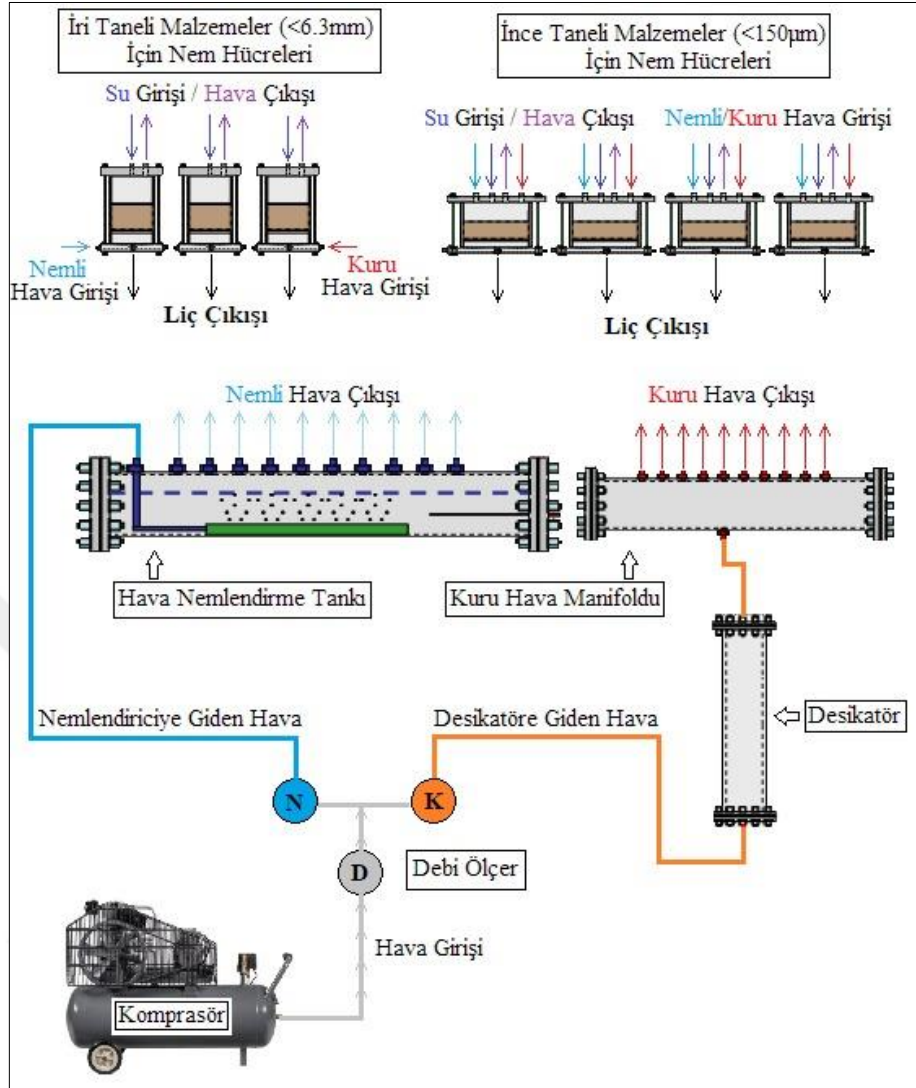


Şekil 7. Çimentolu macun dolgunun yeraltı sularına etkisine yönelik deneysel çalışma (Jiano vd., 2011, Yılmaz vd., 2021)

Hamberg vd. (2018), düşük dayanımlı macun dolgunun (0.2 MPa) su kalitesine etkisini değerlendirmek amacıyla tank liçi testi gerçekleştirmiş ve yüksek oranda Cu salınımı nedeniyle düşük dayanımlı macun dolgunun yeraltı sularını kirletme potansiyeline sahip olduğunu belirtmiştir. Yazarlar maden kapatma sonrası yeraltındaki macun dolgunun içerisinde bulunan sülfürlü minerallerin oksidasyona uğrayabileceğini, bunu engellemek için hızlı dolum (rapid flooding) yapılması gerektiğini ve macun dolgunun yüksek dayanıma (>0.2 MPa) sahip olması gerektiğini ifade etmişlerdir. Bull & Fall (2020), macun dolgunun su kalitesine etkisini belirlemek amacıyla ASTM C 1308-08'e göre yaptığı liç çalışmasında, normal Portland çimentosu ile hazırlanan macun dolgu numunelerinden suya daha az As salınımının gerçekleştiğini, buna karşın, bağlayıcı olarak %50 oranında cüruf içeren numunelerde salınımın yüksek olduğunu, macun dolgudan suya As salınımında en önemli etken faktörlerin ortamın kür sıcaklığı, çimento hidrasyon hızı, pozolanik reaksiyon ve permeabilitenin olduğunu belirtmişlerdir.

İkinci mekanizma, yeraltı üretim boşluklarına yerleştirilen macun dolgunun madencilik faaliyetleri tamamlandıktan sonra tamamının su altında kalmasının uzun bir süre alacağı, yeraltı suyu tablasının yükselmesinin yavaş olacağı, bu süreçte macun dolgu içerisinde suya doygunluğu düşük zonların oluşabileceği ve bunun, macun dolgu içerisinde bulunan sülfürlü minerallerin oksidasyonuna neden olarak pH'ın düşmesine ve ağır metal salınımına neden olabileceği belirtilmiştir (Chapman vd., 2003; Benzaazoua vd., 2004; MEND, 2006; Seipel vd., 2017; Hamberg, 2018). Bu nedenle macun dolgunun ağır metal salınımını ve dolayısıyla su kalitesine etkisini belirlemek için kinetik testler gerçekleştirilmektedir. Kolon ve nem hücreli kinetik test yöntemleri en yaygın kullanılan

metotlardır. Nem hücreli kinetik test sisteminin başlıca avantajı nispeten kısa süreli olması (test süresi genellikle 20 – 52 hafta arasında değişmektedir) ve kolon testine kıyasla daha az malzemeyle deneysel çalışmaların gerçekleştirilmesidir. Benzaazoua vd. (2004), orta ve uzun vadede asit oluşum potansiyelinin belirlenmesinde nem hücreli kinetik test sisteminin kolon sistemine kıyasla daha fazla tercih edilmesi gerektiğini belirtmiştir. Verburg (2001) de nem hücreli kinetik test yönteminin kolon test sistemine kıyasla standardize bir yöntem olduğunu ifade etmiştir. Nem hücreli kinetik test yöntemi standart veya su altı (flooded) koşullarda gerçekleştirilmektedir. Standart nem hücreli kinetik test yöntemi esasen atığın/macun dolgunun yapay olarak oksidasyona uğratılması ve oksidasyon sonucu oluşan oksidasyon (pH , SO_4^{-2}), nötralizasyon (Ca , Mn , Mg , Na , Si , Al ve K gibi) ve zararlı ağır metal salınımının (Fe , Cu , Zn , Cd vb.) değerlendirilmesi işlemidir. Bu yöntemde, $-150\ \mu\text{m}$ boyutundaki 1 kg numune öncelikle nem hücresinde 3 gün boyunca kuru havaya (nem içeriği $< \%10$), daha sonra 3 gün boyunca nemli havaya (nem içeriği $> \%90$) maruz bırakılır ve 7. günde saf su içinde bekletilerek filtreden geçirilir (ASTM D5744) (Şekil 8). Elde edilen süzüntü daha sonra jeokimyasal analize tabi tutulur. Sülfürlü minerallerin (pirit, galen vb.) oksidasyonu ile birlikte hem asit ve sülfat oluşmakta hem de atık içerisinde bulunan silikat ve karbonat minerallerinin (daha etkindir) çözünmesi sonucu nötralizasyon ürünleri oluşmaktadır. Elde edilen verilerden oksidasyon (SO_4^{-2}) - nötralizasyon ($\text{Ca}+\text{Mg}+\text{Mn}$) eğrisi çizilerek AMD oluşumunun uzun dönemde su kalitesine potansiyel etkisi değerlendirilmektedir.



Şekil 8. ASTM D5744'e göre gerçekleştirilen standart nem hücreli kinetik test yöntemi şematik gösterimi (Wet, 2012'den yararlanılarak modifiye edilmiştir)

Su altı (flooded) koşullarda gerçekleştirilen nem hücreli kinetik test yönteminde ise, nem hücresine yerleştirilen numune, ağırlıkça katı/sıvı oranı 2 olacak şekilde 6 gün boyunca saf su içerisinde bekletilir ve 7. günde elde edilen süzüntü suyu kimyasal analize tabi tutulur.

Moran vd., (2013), yeraltı üretim boşluklarına yerleştirilen macun dolgunun su kalitesine etkisini belirlemek için yapılan nem hücreli kinetik testlerin ASTM D5744 standardına göre yapıldığını, bu standarda göre yapılan deneyde numuneyi ince boyuta (-150 µm) indirgemek gerektiğini, ince boyutlu macun dolguda yüzey alanı artışı nedeniyle oksidasyon oranı ve metal salınımlarının artacağını, bu durumun ise yeraltında bütün (monolitik) halde bulunan macun dolguyu temsil etmediğini belirterek macun dolgunun su kalitesine etkisinin değerlendirilmesinde deney yönteminde bütün (monolitik) haldeki

numuneyi dikkate alan ASTM C 1308-08 standardının uygulanmasını önermiştir (Şekil 9). Benzer şekilde Schafer (2016) da geleneksel statik ve kinetik testlerin çimentolu macun dolgudan potansiyel kimyasal salınımları yeterince yansıtmadığını, bütün haldeki macun dolgu numunelerinin parçalanarak deneye tabi tutulmasının jeokimyasal özellikleri değiştirdiğini, madencilik faaliyetleri sonrası su altında kalacak olan macun dolgunun çevresel açıdan jeokimyasal özelliklerini değerlendirmek için deneylerde bütün haldeki (monolitik) macun dolgu numunelerinin kullanılmasını ve dinamik tank liçi testinin (US EPA 1315-1, ASTM C 1308-08) uygulanmasını tavsiye etmiştir.



Şekil 9. ASTM C 1308-08'e göre macun dolgunun su kalitesine etkisinin değerlendirilmesi (Moran vd., 2013)

Verburg vd., (2000), %36,4 oranında sülfür (S^{-2}) içeriğine ve 28 günde 2,1 MPa dayanıma sahip bütün (monolitik) ve granüle macun dolgu numunelerini su altı (flooded) ve normal oksidasyon koşullarında 30 haftalık nem hücreli kinetik teste tabi tutmuş ve elde edilen süzüntülerde pH, sülfat (SO_4^{-2}) kalsiyum (Ca) ölçümleri yapmıştır. Yazarlar ayrıca kinetik test öncesi ve sonrasında mineralojik (XRD) analiz, statik test ve permeabilite testleri gerçekleştirerek kinetik test sürecinin macun dolgunun mineralojik ve kimyasal yapısındaki değişime olan etkisini incelemişlerdir. 3 gün kuru ve 3 gün nemli hava verilerek oksidasyona tabi tutulan bütün ve granüle macun dolgu numunelerinde belirgin şekilde sülfür (S^{-2}) miktarının azaldığı, dolgu içerisindeki kalsit mineralinin çözüldüğü, süzüntü sularındaki pH

değerlerinin 2,3 ile 4,5 arasında değiştiği gözlenmiştir. Verburg vd. (2000) yeterli mekanik dayanıma sahip olmalarına karşın oksidasyona bırakılan bütün ve granüle haldeki çimentolu macun dolgu numunelerinin AMD oluşumunun gerçekleştiği, buna karşın, su altında bırakılan numunelerde AMD oluşumunun gerçekleşmediği belirtilmiştir. Ayrıca kinetik teste tabi tutulan macun dolgu numunelerinin granüle ya da bütün (monolitik) halde bulunmasının, AMD oluşumu açısından belirgin bir etkisinin olmadığı, buna karşın, yeraltında bütün halde bulunan macun dolgunun oksidasyona maruz kalması durumunda geçirimsizliğinin 20 kat arttığı ortaya konmuştur (Tablo 3).

Tablo 3. Macun dolgu numunelerinde 30 haftalık nem hücreli kinetik test sonrası meydana gelen değişimler (Verburg vd., 2000)

	Test Öncesi		Test Sonrası		
		Granüle Oksidasyona maruz	Granüle Su altı (Flooded)	Monolitik Oksidasyona maruz	Monolitik Su altı (Flooded)
Parametreler					
S ⁻² (%)	36,4	28,7	30,2	27,0	28,7
SO ₄ ⁻² (%)	<0,7	0,82	0,19	2,19	0,65
AP (kg CaCO ₃ /ton)	1138	897	944	844	897
NP (kg CaCO ₃ /ton)	45	<0,1	18	<0,1	19
NP/AP	0,04	<0,0001	0,02	<0,0001	0,02
Pirit (%)	67	55	67	48	50
Kuvars (%)	18	31	25	33	34
Kalsit (%)	4		<3		<3
Nem (%)	18,0			19,0	19,0
Permeabilite (cm/s)	9,2x10 ⁻⁷			2,0x10 ⁻⁵	1,1x10 ⁻⁶

Chapmen vd., (2003), yeraltı üretim boşluklarına yerleştirilen macun dolgunun zamanla su altında kalacağını ve su altında kaldıktan sonra dolgu içerisinde bulunan sülfürlü minerallerin oksidasyonunun ve AMD üretme potansiyellerinin sınırlanacağı/stabil kalacağı, üretim faaliyetleri esnasında ise yeraltı su seviyesinin daha alt seviyelere ineceği ve macun dolgunun otuz yıla kadar yeraltı su tablasının üzerinde kalabileceğini, bu süreçte oksijenin macun dolgu içerisine difüzyonu sonucu AMD oluşumu ve ağır metallerin çözünmesinin söz konusu olabileceğini ifade etmişlerdir. Madencilik faaliyetleri sonrası yeraltı su

tablasının doğal seviyesine gelmeye başlamasıyla birlikte de dolgu içerisinde çözünen metallerin ve oluşan oksidasyon ürünlerinin (H^+ , SO_4^{2-}) yeraltı suyuna salınma riskinin bulunduğunu belirtmişlerdir. Araştırmacılar yeraltı suyu kirliliği potansiyelini değerlendirmek amacıyla kübik macun dolgu numuneleri üzerinde bir dizi kinetik kolon test çalışması gerçekleştirmiştir. Sadece pirit içeren atıklarda ($S^{2-} = \%40$) 10 haftada oluşan asidik koşulların ($pH < 3$) ortama $\%5$ çimento ilave edilmesi (macun dolgu) durumunda en az bir yıl sonra gerçekleştiği ($pH < 3$), atığa çimento ilave edilmesinin macun dolgudaki oksidasyon oranını atığa kıyasla yarı yarıya azalttığı ve bunun oksijenin macun dolgu bünyesine difüzyonunun sınırlanmasından kaynaklandığı, 107 hafta sonunda macun dolgu numunelerindeki oksidasyon derinliğinin ortalama 1 mm civarında olduğunu, oluşan ikincil minerallerin (alçıtaşı, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$) macun dolgunun yüzeyinde oluşan kabuk içerisinde toplandığını ve bunun da oksijenin dolgu içerisine girişini sınırlandırarak oksidasyon oranını azaltacağını belirtmişlerdir.

Devos & Verburg (2006), sülfür içeriği düşük çimentolu macun dolgunun yeraltı koşullarında oksidasyona uğramasa bile yüksek alkali koşullarda alüminyum (Al), krom (Cr) ve molibdenin (Mo) mobilitesinin yüksek olduğunu, bu nedenle macun dolgunun yeraltı suyunu kirliletme potansiyelinin değerlendirilmesi gerektiğini belirtmiştir. Bu amaçla nötralizasyon potansiyeli yüksek ($NP = 287-310 \text{ kg } CaCO_3/\text{ton}$), sülfür (S^{2-}) içeriği çok düşük ($< \%0,3$) olan atıklardan $\%2,5$ çimento oranında hazırladığı bütün haldeki macun dolgu numunelerini 21 haftalık modifiye kinetik teste tabi tutmuştur. Standart kinetik testten farklı olarak, yeraltında nemli koşullar mevcut olduğundan numuneleri 6 gün boyunca nemli havaya tabi tutmuştur. Elde ettiği sonuçlardan, başlangıçta 11'den yüksek olan pH değerinin, 5. haftadan sonra test bitimine kadar 8,5-9,5 arasında stabil kaldığını belirtmiştir. Dolgu bünyesindeki alkali koşullara bağlı olarak Al, Cr ve Mo salınımı da ilk birkaç haftalık kinetik test sürecinde daha hızlı bir azalma eğilimi göstermiştir. Su altı (flooded) koşullarda yaptığı nem hücreli kinetik test çalışmasında ise pH değerinin tüm kinetik test süresince 10,3'ten daha yüksek kaldığını belirtmiştir. Araştırmacılar ayrıca macun dolgunun su kalitesine etkisinin oldukça kompleks bir durum olduğunu, sadece kinetik test sonuçlarına göre yorumlanmaması gerektiğini, dolgunun su altında kaldıktan sonra yeraltı suyu ile etkileşim koşullarının ve dolgunun permeabilitesinin önemli olduğunu ifade etmişlerdir.

Seipel vd., (2017), yeraltı üretim boşluklarına yerleştirilen macun dolgunun yeraltında bütün halde bulunduğunu ve madencilik faaliyetleri esnasında oksidasyona uğrayabileceğini; bu nedenle macun dolgunun su kalitesine etkisinin değerlendirilmesinde

bütün haldeki macun dolgu numunelerinin standart nem hücreli kinetik teste tabi tutulması gerektiğini ifade etmiştir. Araştırmacılar sülfür (S^{2-}) içeriği %17-30 arasında değişen asit üretme potansiyeline sahip (NP/AP = 0,01-0,1) atıkları kullanarak %2 ve %4 bağlayıcı oranında macun dolgu numuneleri hazırlamışlar ve 28 günlük kür süresi sonunda numuneleri standart nem hücreli kinetik teste tabi tutmuşlardır. Çimento içermeyen sülfürlü atıklar için de aynı test çalışması gerçekleştirilmiş ve AMD oluşumu ve ağır metal salınımları karşılaştırılmıştır. 28 hafta süren test çalışması sonunda çimento içermeyen atıkların pH değerinin 1,89'a kadar indiği, çimentolu numunelerin pH değerinin ise 2,67-2,87 kadar düştüğü saptanmıştır. Çimentonun hidratasyonu sonucu oluşan C-S-H jellerinin reaktif tanelerin yüzeyini kaplayarak sülfürlü atıkların oksidasyonunu kısmen azalttığı ancak oksidasyonu engelleyemediği ifade edilmiştir. %2 ve %4 bağlayıcı içeren macun dolgu numunelerinin sırasıyla 3. ve 10. haftalarda nem hücrelerinde bütünlüğünü kaybetmeye başladığı ve numunelerde meydana gelen ayrışma/parçalanma nedeniyle oksidasyonun şiddetinin arttığı ve çimento içermeyen atıktan elde edilen sonuçlara yakın sonuçlar elde edildiği belirtilmiştir (Şekil 10). Düşük pH değerlerine bağlı olarak 28 hafta boyunca atık malzemeden Sb, As, Cr, Cu, Pb, Ni ve Tl, %2 bağlayıcı içeren macun dolgudan As, Cr, Cu ve Ni ve %4 bağlayıcı içeren macun dolgudan Cu ve Ni salınımları, o bölgedeki içme suyu kriterlerinde izin verilen sınır değerlerden daha yüksek oranda gerçekleşmiştir.



Şekil 10. Standart nem hücreli kinetik teste tabi tutulan %2 ve %4 bağlayıcı içeren macun dolgu numunelerinin 11 hafta sonundaki ayrışma görüntüleri (Seipel vd., 2017)

Schafer (2016), bütün haldeki macun dolgunun dış yüzeyinin atmosferik ortama maruz kalmasıyla birlikte karbon dioksit (CO_2) ve çimentonun hidratasyonu sonucu oluşan portlanditin $\text{Ca}(\text{OH})_2$ reaksiyona girerek kalsit (CaCO_3) oluşturacağını ve bu nedenle ortamın 11-12 olan pH değerinin 3-4 birim azalarak 8-9'lara düşeceğini, bu nedenle bütün haldeki macun dolgu numunelerinde ölçülecek pH değerlerinin nötr seviyelerde olacağını ve bunun karbonatlaşmanın bir göstergesi olduğunu ifade etmiştir. Kırılmış macun dolgu numunelerinde ölçülen pH değerlerinin ise numunenin iç yüzeyindeki çimentolu yapıyı temsil edeceğini belirtmiştir. Araştırmacı düşük sülfür (%0,2) içeriğine sahip atıklardan hazırlanan macun dolgudan yeraltı suyuna potansiyel arsenik salınımını değerlendirmek amacıyla yaptığı standart nem hücreli kinetik test çalışmasında, bütün (monolitik) ve kırılmış (<5 mm) haldeki macun dolgu numunelerinin pH değerinin birbirlerine yakın ($\text{pH}=7,2-8,2$) olduğunu, bütün numunelerdeki arsenik (As) salınımlarının kırılmış numunelere kıyasla 4-14 kat azaldığını ortaya koymuştur.

Benzaazoua vd. (2004), piritik kükürt (S^{-2}) içeriği %4,23-10,44 arasında değişen 5 farklı atık malzemesi kullanarak yapmış olduğu kinetik testlerde (hem nem hücreli hem de kolon testini uygulamıştır) pH değerinin 1 yıl boyunca 7'nin altına düşmediğini belirtmiştir. Yazarlar bunun atık içerisinde yeterli miktarda bulunan karbonat minerallerinin (kalsit ve dolomit gibi) oksidasyon sonucu oluşan asiti tüketerek ortamda baziklik sağlamasından kaynaklandığını belirtmişlerdir.

Yang vd. (2020), çimentolu macun dolgunun kısa dönemde su kalitesine etkisini belirlemek amacıyla kobalt (Co^{+2}), çinko (Zn^{+2}), kurşun (Pb^{+2}), arsenik (As^{+5}) ve kadmiyum (Cd^{+2}) gibi ağır metalleri içeren bakır atıklarını kullanarak hazırladığı (atık:çimento oranı=12) monolitik macun dolgu numunelerini EA NEN 7375'e göre tank liçi testine tabi tutmuş ve süzüntülerin 10, 30, 50, 70, 90 ve 120 günlük periyotlarda su analizini gerçekleştirmiştir. Elde ettiği sonuçlardan suya en yüksek salınımın sırasıyla Zn (0,56 mg/L), Pb (0,11 mg/L) ve As (0,11 mg/L) metallerinde gerçekleştiği, buna karşın Co ve Cd salınımlarının ise sınır (eşik) değerin altında olduğu gözlenmiştir.

Yazarlar macun dolgunun uzun dönemde yeraltı suyu kalitesine etkisini değerlendirmek amacıyla da yaklaşık 6 yıl önce yeraltı üretim boşluklarına yerleştirilmiş ve 0,3-0,5 MPa dayanıma sahip macun dolgu kütlesinin bulunduğu yerlerden aldıkları maden suyu örneklerini analize tabi tutmuştur. Araştırmacılar maden suyunda tespit edilen Pb ve Zn konsantrasyonlarının o bölgedeki doğal yeraltı suyunda bulunan konsantrasyonlardan ve

çalışmanın yapıldığı Zambiya ülkesinde izin verilen su kalite sınır değerlerinden yüksek çıktığını belirtmişlerdir. Betonda ve kirletilmiş toprakların iyileştirilmesinde kullanılan çimentonun ağır metalleri immobilize edici özelliği bilinmesine rağmen (Chen vd., 2009; Niu vd., 2018; Cao vd., 2019; Agarwal, 2019), çimentolu macun dolgunun bulunduğu yerdeki maden suyunda tespit edilen yüksek Pb ve Zn konsantrasyonlarının nedeninin macun dolgunun betona ($250-400 \text{ kg/m}^3$) kıyasla oldukça düşük çimento (genelde $40-130 \text{ kg/m}^3$) içermesinden kaynaklandığını belirtmişlerdir. Macun dolguda çimentonun hidrasyonu ile oluşan kafes yapının sadece birkaç iyonu adsorblama kapasitesine sahip olduğu, düşük çimento miktarının Pb ve Zn iyonlarının etkin bir şekilde adsorblanmasını sağlayamadığı ve bu nedenle çimentolu macun dolgudan yeraltı suyuna Pb ve Zn salınımının engellenmesi/azaltılması için çimento miktarının artırılmasını ya da ağır metalleri solidifiye edici katkıların kullanılmasını önermişlerdir (Yang vd., 2020).

Yang vd. (2020), macun dolgunun su altında kalmasıyla birlikte porozitesinin %46,07'den %40,88'e, permeabilitesinin 0,8 cm/sn den 0,5 cm/sn düştüğünü ve geçirimsizliği sağlayan kanalların sayısının, çapının ve miktarının azaldığını belirtmişlerdir. Yazarlar ayrıca cevher zenginleştirme işlemleri esnasında birçok kimyasalın kullanıldığını ve ağır metaller de içeren tesis suyunun macun dolgu ile birlikte yeraltı üretim boşluklarına taşındığını ve bu suyun da yeraltı sularını kirletme potansiyeline sahip olduğunu, yeraltında bulunan macun dolgu kütlelerinin poroz ve çatlaklı bir yapıda olduğunu ifade etmişlerdir.

Yılmaz (2019), piritik kükürt içeriği (S^{2-}) %15,82 olan atıklardan, %7,5-8,5 bağlayıcı (çimento) oranında hazırladığı macun dolgu numunelerini laboratuvar ortamında doğal oksidasyona bırakarak 7-360 günlük kür süresi aralığında pH değerlerini ölçmüştür. Araştırmacı elde ettiği sonuçlarda, numunelerin pH değerinin 28 güne kadar 10,35-12,90 seviyelerinde kaldığı, 28 günden sonra asit oluşumunun arttığı ve 360 günlük kür süresi sonunda numunelerin pH değerlerinin 6,4 seviyesinde olduğunu belirtmiştir.

Koç (2022), sülfür içeren atıklardan hazırlanan iyi tasarlanmış çimentolu macun dolgunun, asit maden drenajı (AMD) oluşumu ve metal salınımı gibi çevresel problemlerin önlenmesinde etkili olduğunu belirtmiştir. %28,7 S içeriğine sahip cevher zenginleştirme atıkları üzerinde yapılan 40 haftalık kinetik nem hücresi testlerinde süzüntülere ait pH değerlerinin (6,7-7,9) seviyelerinde olduğu, deney sonunda atık numunesinin pH değerinin 2,02 seviyesine kadar düştüğü görülmüştür. Haftalık yapılan analizler sonucunda macun dolgu numunelerinden suya salınan Pb, Ni, Al, Cd, Cu, Fe, Zn, Co, Mn ve Mg metallerin atık malzemeye göre daha düşük miktarda olduğu belirlenmiştir. Ayrıca bütün (monolitik)

haldeki macun dolgu ve granüle (rendelenmiş) macun dolgu numuneleri için de sülfat salınımları karşılaştırılmış ve bütün haldeki numunelerde salınımın ortalama 3 kat düşük olduğu tespit edilmiştir.

Yılmaz & Erçikdi (2022), inşaat ve yıkıntı atıklarının sülfürce zengin çimentolu macun dolgu (ÇMD) karışımlarında kullanılmasının sülfat (SO_4^{2-}) salınımını azalttığı (%13,89'a kadar) ve Ec'yi (%22,16'ya kadar) düşürdüğünü belirtmiştir. ÇMD'ler üzerinde dinamik tank liç testleri yapılmış, 30-360 günlük ağır metal analizleri sonucunda As, Cu ve Zn hariç metal salınımlarının önlendiği ve sadece As salınımının yeraltı suyu için sınır değeri aştığı tespit edilmiştir. Yılmaz ve Erçikdi (2022) yaptığı diğer bir çalışmada, ÇMD karışımında sülfürlü atık yerine ikame (ağırlıkça %10) olarak kalsitik ve dolomitik kireçtaşı kullanılmasının sülfat (SO_4^{2-}) salınımını büyük ölçüde azalttığını ifade etmişlerdir. ÇMD'nin çevresel davranışına etkilerinin araştırıldığı çalışmada, X-ışınları difraktometre ve porozite testleri sonucunda bu ikamelerin kullanımının ağır metal salınımının engellenmesine yardımcı olduğu belirlenmiştir.

Chiloane & Mulenga (2022), çimentolu macun dolgunun yer altı boşluklarına döküldükten sonraki dayanımının, dolgunun içerisindeki faktörlerden ve çevre ortamından büyük ölçüde etkilendiğini belirtmişlerdir. Dong vd. (2019) çimentolu macun dolgunun uzun vadeli mukavemeti için, kükürt içeriği ne kadar düşükse mukavemetin o kadar yüksek olduğu sonucuna varmıştır. Wang vd. (2020) macun dolgunun uygulandığı ilk aşamada sülfat ve hidratasyon ürünleri arasındaki kimyasal reaksiyonun, gözeneklerin daralması ile birlikte dolgunun dayanımının iyileştirilmesi üzerinde olumlu bir etkiye sahip olduğunu bulmuşlardır. Ancak, reaksiyon ilerledikçe gözenek boşluğunda mikro yapıya zarar veren ve dolgu malzemesini bozan fazla alçı sebebiyle 160 günlük kürlenmeden sonra dayanımın düştüğünü belirtmişlerdir. Zheng vd. (2018, 2019) sülfürlü atıklardan hazırlanan çimentolu macun dolguda yüksek mukavemetin ilk aşamalarda olduğunu bildirmişlerdir. Çimento miktarındaki artışın dolgu mukavemetindeki azalmayı engelleyemediğini ancak mukavemetteki azalmanın daha geç sürelerde başlamasına neden olduğunu belirtmişlerdir. Bu durumun engellenmesi için puzolanik özellik taşıyan mineral katkı maddelerinin kullanılmasını tavsiye etmişlerdir.

Su vd. (2019), kurşun-çinko atıklarının çimentolu macun dolgu (CPB) olarak kullanılmasında ağır metallerin yeraltı sularına zararını en aza indirmek için polialüminyum sülfat (PAS) önermiştir. Çimento/atık oranı 1:6 olan ve 28 gün kürlenmeye bırakılan CPB numunelerinin dayanımını 2,05 MPa olarak ölçmüşlerdir. Çalışmada dinamik tank liçi

yöntemi kullanılarak yeraltı sularını kirletme potansiyeline sahip metalleri kontrol etmeyi amaçlamışlardır. Sonuçlar, macun dolgu numunelerinden süzülen kurşunun yeraltı suyu kalitesi için Çin standardını (GB/T14848-2017 Sınıf III) hala aştığını göstermektedir. Araştırmacılar 2 mg/L polialüminyum sülfat (PAS) eklenmesi, CPB'nin gücünü daha da artırabileceğini ve CPB'nin çevre dostu özelliğini koruyabileceğini belirtmişlerdir.

Yapılan çalışmalar, uygun şekilde tasarlandığı takdirde çimentolu macun dolgunun (CPB) birçok teknik ve çevresel açıdan fayda sağladığını ortaya koymaktadır. Ancak, yer altı CPB uygulamalarının potansiyel çevresel etkilerini ortaya koyabilmek için disiplinler arası ekipler tarafından detaylı saha ve laboratuvar çalışmalarının yapılması gerekmektedir (Koç vd., 2023).

Macun dolgunun yeraltı su kalitesine etkisinin değerlendirilmesi ile ilgili olarak Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü Jeoteknik Hizmetler ve YAS Dairesi Başkanlığı tarafından yapılan değerlendirmede statik ve kinetik testler yapılırken laboratuvarda hazırlanan macun dolgu numuneleri yerine, mevcutta macun dolgu uygulaması yapılmış olan işletmelerden farklı zamanlarda yapılmış macun dolgu seviyelerinden alınacak numunelerin deneye tabi tutulması ve elde edilecek su kalitelerinin işletmede macun dolgu uygulaması öncesine ait referans değerlerle karşılaştırılmasının daha sağlıklı olacağı belirtilmiştir. Ayrıca yeraltı sularının korunması açısından macun dolgu uygulaması öncesi, uygulama süresince ve sonrasında düzenli su kalitesi izleme programlarının oluşturulmasının değerlendirme açısından daha gerçekçi ve doğru bir yaklaşım olacağı ifade edilmiştir (DSİ, 2020).

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Giriş

Bu proje çalışmasında, sülfürlü maden atıklarının yeraltında çimentolu macun dolgu (ÇMD) olarak depolanması durumunda AMD potansiyeli ve yeraltı sularına ağır metal salınımı potansiyeli araştırılmıştır. Bu kapsamda “numune yüksekliği”, “havalandırma koşulları (A ve B prosedürü)” ve “ÇMD bünyesinden 1,2 ve 4 kat sıvı/katı oranında sıvı geçmesi” durumunda su kalitesine etkileri 41 haftalık kinetik nem hücresi testleri ile araştırılmıştır.

2.2. Malzeme Temini

Proje çalışmalarında kullanılmak üzere, bir maden işletmesinden yaklaşık 2 ton (4 varil) ince boyutlu sülfürlü maden tesis atığı temin edilmiştir. Bir çimento fabrikasından deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere sülfatlı ortamlara dayanıklılığı avantajıyla bilinen CEM I 42.5R-SR5 Portland çimentosu temin edilmiştir. Temin edilen atık malzeme gerek karakterizasyon gerekse ön optimizasyon çalışmaları için öncelikle homojenleştirilmiştir (Şekil 11).



Şekil 11. Atık malzemelerin varillerden boşaltılması ve homojenleştirilmesi

2.3. Malzeme Karakterizasyonu

Numunelerin karakterizasyon analizleri KTÜ laboratuvarlarında (KTÜ Merkezi Araştırma Laboratuvarı ve Maden Mühendisliği Bölümü Laboratuvarları) ve kurum dışı laboratuvarlarda (ACME Laboratuvarları, ENCON Laboratuvarları, Aşkale Çimento Trabzon Çimento Fabrikası) gerçekleştirilmiştir.

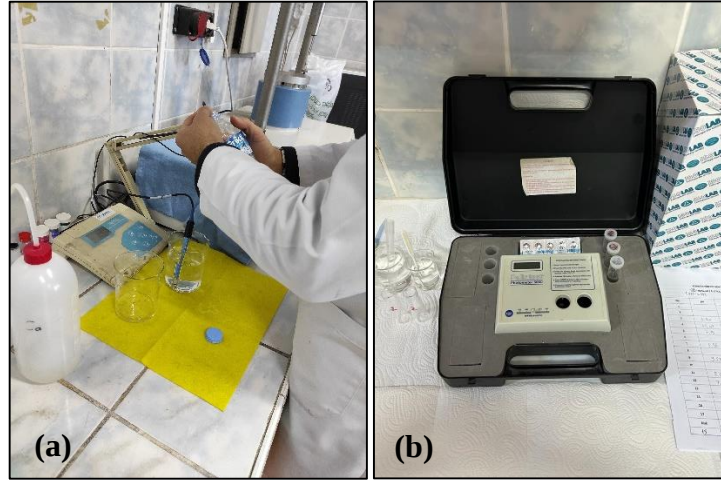
Özgül ağırlık analizi (Piknometre) ve tane boyut dağılımı (Malvern Mastersizer) analizleri KTÜ Maden Mühendisliği Bölümü Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. +32 μm , +45 μm ve +90 μm elek bakiyeleri ile özgül yüzey alanı (cm^2/g) tayinleri ise Aşkale Çimento Trabzon Çimento Fabrikasında yapılmıştır.

2.4. Kimyasal ve Mineralojik Analizler

Kimyasal analizler ACME (Kanada) Laboratuvarlarında X-ray fluorescence (XRF) ile yapılmıştır. Kükürt analizleri KTÜ Maden Mühendisliği Bölümü Laboratuvarlarında (LECO) yapılmıştır. X-ray diffraction (XRD) çekimleri ile mineralojik analizler KTÜ Merkezi Araştırma Laboratuvarında (panALYTICAL X'Pert3 Powder); ortalama 1.5 dk/derece (5-80 2θ açısı aralığında) çekim hızında, $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.541874$) kaynağı kullanılarak, 45 kV çekim voltajı ve 40 mA akım koşullarında gerçekleştirilmiştir. Kantitatif mineralojik analizlerin gerçekleştirilmesinde Rietvelt yazılımı kullanılmıştır.

2.5. Jeokimyasal Analizler

pH ve sülfat analizleri için Cihangir (2011)'de önerilen analiz yöntemi uygulanmıştır. Bu aşamada, ÇMD numuneleri üzerinde katıdan pH ve sülfat analizleri yapılmıştır (Şekil 12). Kür süresini tamamlayan ÇMD numuneleri tek eksenli basınç dayanımına tabi tutulduktan sonra rendelenerek 2.36 mm'lik elekten elenerek taneli yapıya indirgenmiştir. Ardından, malzemenin nem içeriği belirlenerek katı-sıvı oranı 1:1 olacak şekilde saf su ile el mikseri yardımıyla karıştırılmıştır. Karışım 1 saat dinlendirildikten (çöktürüldükten) sonra elde edilen berrak sıvı kısım Whatman No:1 filtre kağıdından süzülerek elde edilen sıvıdan jeokimyasal analizler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 12. pH ölçümleri (a), sülfat analizi (b)

2.6. Numune Hazırlama ve Mekanik Testler

Yeraltı üretim boşluğuna yerleştirilen macun dolgunun kendi stabilitesini sağlayabilmesi için 28 günde en az 1.0 MPa dayanıma sahip olması gerekmektedir (Landriault, 1995). Proje çalışmamız için hedeflediğimiz çıktılara ulaşmak amacıyla 1.0 MPa kontrol dayanım değeri için atık ve CEM I 42.5R-SR5 Portland çimentosuyla 7,5 inç slump akışkanlıkta %6, %7, %8 çimento içeriklerinde macun dolgu numunesi hazırlanmıştır (Şekil 13). İlgili kür süresi sonunda (ortalama 20 °C ve %85 nemli ortamda) 5 tonluk servo kontrollü tek eksenli basınç dayanım cihazında 0,5 mm/dk yükleme hızı ile ASTM C39/C39M-21' e göre tek eksenli dayanım testleri (UCS) gerçekleştirilmiştir (Şekil 14). Proje kapsamında kinetik nem hücrelerinde hazırlanan ÇMD numuneleri ile aynı homojenleştirilmiş atık malzemeden ve aynı dizaynda 10cm x 20cm boyutlarında ÇMD numuneleri 14-28-56-112-224-360 günlük kür süreleri için 18 adet (her kür süresi için 3 adet) hazırlanmıştır. CEM I 42.5R-SR5 çimentonun kısa ve uzun dönem dayanım ve duraylılık özellikleri ile katıdan jeokimyasal özellikleri proje boyunca takip edilmiştir. Tez kapsamında kısa (ilk 28 gün) ve uzun dönemde (112 gün) katı ÇMD numunelerinin dayanım ve duraylılık performansı jeomekanik analiz/testler ve katıdan jeokimyasal analizlerle izlenmiştir. Bu doğrultuda 14, 28, 56 ve 112 gün kür süresindeki ÇMD numuneleri üzerinde tek eksenli basınç dayanımı testleri yapılmıştır.



Şekil 13. Macun dolgu numunelerinin hazırlanması



Şekil 14. Tek eksenli dayanım testlerinin (UCS) gerçekleştirilmesi

2.7. Mikroyapı Analizleri (MIP ile poroziteli yapı analizi)

Macun dolgu numunelerinin porozite analizleri civalı porozimetre (Micromeritics Autopore IV 9410) ile ASTM D4404–10 (2010)'e göre gerçekleştirilmiştir. Numuneler 0.003 μm 'lik gözeneklere Hg intrüzyonunu sağlayacak şekilde 0–414 MPa (60,000 psi) aralığında hidrostatik basınç altında deneye tabi tutulmuştur (Şekil 15). Deneysel çalışmalarda Hg yüzey gerilimi 0.485 N/m ve Hg ile numune yüzeyleri arasındaki kontak açısı 130° olarak alınmıştır. MIP testleri ile orta (0.002–0.05 μm arası) ve iri boyutlu (>0.05 μm) porozite ölçülebilmektedir.



Şekil 15. MIP cihazı poroziteli yapı analizi

MIP analizleri için dolgu numunelerinin ortalarından alınan temsili örnekler ağırlıkları sabit oluncaya kadar etüvde 50 °C’de 36 saat süreyle kurutulmuş ve nemden etkilenmemesi için desikatöre konularak soğutulmuştur.

2.8. Statik Testler

Statik testler, Asit Maden Drenajı (AMD) potansiyelini belirlemedeki ilk adım olarak öne çıkar. Bu testler, hızlı, kolay ve ekonomik olmalarıyla birlikte, sonraki aşamalarda rehberlik sağlama özelliği taşırlar. Bir maden sahasını temsil eden malzemenin veya atığın AMD potansiyeli, asit üretim potansiyeli (AP) ve nötrleştirme potansiyeli (NP) temel alınarak statik testler altında tahmin edilebilir. AP, genellikle malzemenin toplam sülfür (2) veya sülfid sülfür içeriğinden hesaplanır. Bu basit ve etkili yöntemler, atık yönetimi süreçlerinde ilk aşamada potansiyel riskleri belirlemek ve daha kapsamlı araştırmalar için temel bilgiler sağlamak amacıyla kullanılır.

$$\text{Toplam \%S} = \text{Sülfid sülfür \%S}^{2-} + \text{Sülfat sülfür \%SO}_4 \quad (2)$$

Literatürde kullanılan başlıca statik test metotları arasında standart asit baz hesabı (ABH), modifiye asit baz hesabı (ABH), British Columbia Research (BCR) testi, net asit üretimi (NAÜ) deneyi ve alkali üretim potansiyeli/sülfür oranı (AÜP/S) deneyi bulunmaktadır. Bu testler, farklı atıkların ve malzemelerin asit üretme potansiyelini belirlemek, nötrleştirme potansiyelini değerlendirmek ve potansiyel çevresel etkileri ölçmek

amacıyla kullanılmaktadır. Demir sülfür içeren atıkların analizi için ise literatürde en yaygın olarak kullanılan metotlar modifiye ABH ve standart ABH testleridir (Lawrence & Wang, 1997; Yörükoğlu & Karadeniz, 2003; Ergüler, 2012). Bu testler, demir sülfür içeren atıkların potansiyel asit üretimini ve nötrleştirme kapasitesini belirlemede etkili ve güvenilir araçlar olarak kabul edilmektedir.

Modifiye ABH (Asit Baz Hesabı) testi, 1989 yılında "Coastech Research Inc." tarafından Sobek'in 1978 tarihli standart ABH testinden uyarlanarak özellikle sülfürlü atıkların karakterizasyonu için geliştirilmiştir. Bu test yöntemi, atığın sülfidik sülfür içeriğini (%S²⁻) belirleyerek başlar. Elde edilen bu değer, 31,25 katsayısı ile çarpılarak atığın asit üretme potansiyelini (AP) belirler. Daha sonra atığın asit nötralizasyon kapasitesi/potansiyeli (NP) belirlenir.

NP belirlenirken ilk aşamada karbonat (fişirdama) testi yapılır. Bu test için %25'lik HCl çözeltisi, 0,5-1,0 g öğütülmüş (%80'i <74µm) atık numunesi üzerine damlatılarak meydana gelen köpürme/fişirdama tepkimesi gözlemlenir. Gözlem sonucunda sonraki aşamada kullanılacak uygun HCl miktarı (ml) ve derişimi (N) belirlenir (Tablo 4). Ardından, 2,0 g atık numune belirlenen HCl çözeltisi ile muamele edilerek 24 saat boyunca çalkalanır. Asitle çözündürme işlemi sonucunda çözelti pH'sinin 1,5-2,0 arasında olması beklenir. Eğer daha yüksek pH değerleri elde edilirse, (Tablo 6)'da belirtilen bir üst seviyedeki asit miktarı/derişimi kullanılarak test tekrar edilir. Asitle çözündürme işlemi sonunda çözelti NaOH (0,1N veya 0,5N) ile pH 8,3'e titre edilir. Böylece atık numunesi tarafından tüketilen (nötralize edilen) asit miktarı tespit edilmiş olur (Lawrence vd., 1989; Merchant & Lawrence, 2008; Karadeniz, 2008).

Tablo 4. Bazı referans nötralizan minerallerin göreceli tepkime hızları (Morin & Hutt, 2001)

	Mineral Grupları	Göreceli Tepkime Hızı
Çözünen	Kalsit, Dolomit, Aragonit, Manyezit, Brusit	1
Hızla Ayırılan	Anortit, Nefelin, Garnet, Olivin, Jadeit, Lössit, Spodümen, Diopsit, Vollaştonit	0.6
Orta Hızda Ayırılan	Epidot, Zoisit, Enstatit, Hipersten, Ojit, Hedenberjit, Hornblend, Glokofan, Tremolit, Aktinolit, Antofillit, Serpantin, Krizotil, Talk, Klorit, Biyotit	0.4

Tablo 4'ün devamı

	Mineral Grupları	Göreceli Tepkime Hızı
Yavaş Ayrışan	Albit, Oligoklas, Labradorit, Vermikülit, Montmorillonit, Jips (alçı taşı), Kaolenit	0.02
Çok yavaş Ayrışan	K-feldispat, Muskovit	0.01
Neredeyse çözünmeyen (İnert)	Kuvars, Rutil, Zirkon	0.004

AP ve NP değerleri belirlendikten sonra, net nötralizasyon potansiyeli (NNP) ve net nötralizasyon oranı (NNO) hesaplanır. NNP ve NNO değerleri, Tablo 3'e göre malzemenin/atığın AMD potansiyeli hakkında değerlendirme yapmak için kullanılabilir. Literatürde farklı değerlendirme kriterleri bulunmaktadır (Tablo 5).

Statik testler, atık malzemenin asit üretme potansiyeli hakkında ön bilgi sağlar. NP ile sülfidik mineral içeren 1000-ton katı malzeme (atık) içerisinde kaç ton CaCO_3 eşdeğerinde (ya da kg/ton) nötralizan malzeme içeriği olduğu belirtilir. Ancak, statik testler sırasında AP ve NP hesaplanırken, malzemenin içerdiği minerallerin yapısal özellikleri ve birbirleriyle olan etkileşimleri hesaba katılmaz. Ayrıca, her statik test yöntemi tüm maden sahaları için uygun olmayabilir, bu da AMD kestirimlerinde hatalara yol açabilir. Bu durum, uygulanan yöntemlerdeki metodoloji farklılıklarından kaynaklanmaktadır (Karadeniz, 2008; Lapakko, 2002).

Tablo 5. Statik test sonuçlarına göre AMD potansiyelinin farklı araştırmacılar tarafından yorumlanması (White vd., 1997; Benzaazoua vd., 2004)

ABH	Asit Üretebilir	Belirsiz	Asit Üretmez
NNP($\text{CaCO}_3\%$) = (NP-AP)			
Appalachian Kömür Madeni Kriteri*	<-5	D.B.	D.B.
B.C. Metal Madeni Kriteri**	≤ 0	D.B.	D.B.
Ferguson & Morin, 1991	D.B.	-20<NNP<20	D.B.
Day, 1989	<10	D.B.	D.B.
SRK, 1989	<-20	-20<NNP<20	>20
NNO = NP/AP			
Brodie vd., 1991	<1	1<NP/AP<3	>3
Morin & Hutt, 1994	<1	1<NP/AP<1.3-4	>1.3-4
Adam vd., 1997	<1	1<NP/AP<2.5	>2.5

D.B.: Referanslarda değer belirtilmemiş

Bu gibi belirsizlikler sebebiyle, malzeme mineralojisinin zamana bağlı etkileşim/değişimleri ve maden/atık sahasının ortam koşullarının da hesaba katılabileceği kinetik testlerin yapılması, AMD potansiyelinin daha doğru bir şekilde belirlenebilmesi açısından önem taşır. Kinetik testler, atıkların asit üretme ve nötralizasyon potansiyellerini belirlemenin yanı sıra, bu potansiyellerin zaman içinde nasıl değiştiğini anlama konusunda daha detaylı bilgiler sağlar. Bu testler, statik testlerden elde edilen verileri kesinleştirerek AMD üretim mekanizmasını daha ayrıntılı bir şekilde anlamak için kullanılır. Bu nedenle kinetik testler, atık yönetimi ve çevresel etkilerin değerlendirilmesi sürecinde kritik bir rol oynar.

2.9. Kinetik Nem Hücresi Testi

Statik testlerin sonuçları belirsizlik içeriyorsa veya atıkların asit üretme potansiyeli taşıdığı tespit edilirse, ağır metal salınımı ve zamanla su kalitesine olan etkilerini belirlemek amacıyla kinetik testler kullanılabilir. Kinetik testler, statik testlerin tamamlayıcısıdır ve belirlenemeyen mineraller arası etkileşimler, zamana ve çevresel koşullara bağlı olarak gelişen nötralizasyon mekanizmalarını açıklığa kavuşturmak için kritik öneme sahiptir (US E.P.A., 1994; Yörükoğlu & Karadeniz, 2003; Ergüler, 2012).

Laboratuvar ölçekli kinetik testler, maden/atık sahasına ait çevresel koşulların mümkün olduğunca simüle edildiği kontrollü ortamlarda atık malzemenin hızlandırılmış bir şekilde bozundurulması (oksidasyona uğratılması) prensibine dayanır. Kinetik testlerin esas amacı zaman içinde AMD'nin oluşup oluşmayacağını belirlemekten ziyade, AMD'nin ne zaman ve hangi koşullarda oluşabileceğini tahmin etmektir. Ancak, maden/atık sahası, iklim, jeoloji, su seviyesi ve debisi gibi koşullardaki değişiklikler nedeniyle kinetik test sonuçlarının saha koşullarını tam olarak yansıtamayabileceği unutulmamalıdır.

Kinetik testler içinde en yaygın kullanılanlar, kolon testi (KT) ve nem hücresi testi (NHT) olarak bilinmektedir (Price & Kwong, 1997; Lapakko & White, 2000; Frostad vd., 2002; Howell vd., 2006; Price, 2009; Plante vd., 2012). Nem hücresi testi, daha az deneysel malzeme gerektirmesi, saha koşullarını daha iyi simüle edebilmesi, statik asit baz hesabı (ABH) testini bütünleyici nitelik taşıması ve ASTM tarafından standartlaştırılmış bir metod olması gibi avantajlar nedeniyle kolon testine (KT) göre öne çıkmaktadır (Bouzahzah vd., 2015). Benzaazoua vd. (2004) tarafından yapılan bir çalışmada, cevher zenginleştirme

atıklarının orta ve uzun dönemli asit maden drenajı (AMD) potansiyellerinin belirlenmesinde güvenilirlik açısından, nem hücresi testinin kolon testine göre tercih edilmesi gerektiği belirtilmiştir. Ayrıca, nem hücresi testi genellikle kolon testinden daha kısa sürede tamamlanmakta ve genellikle 40 haftayı geçmemektedir (Bowell vd., 2006).

Standart nem hücresi testi (NHT) yöntemi, ASTM D5744-18 standardına göre uygulanmaktadır. Bu testte, en az 1 kg atık numunesi (cevher zenginleştirme atığı için $<150 \mu\text{m}$, kayaç/pasa atığı için $<6,3 \text{ mm}$ tane boyutlarına sahip) nem hücresine yerleştirilir ve 3 gün boyunca kuru hava ve ardından 3 gün boyunca nemli hava koşullarına maruz bırakılır. 7. gün, hücre içerisindeki malzeme saf su ile (su/atık oranı 0,5 veya 1,0 olarak ayarlanarak) en az 1 saat difüzyona maruz bırakılır ve ardından elde edilen çözelti üzerinde jeokimyasal analizler gerçekleştirilir (Şekil 16). Morin & Hutt (2001) tarafından yapılan bir çalışmada, özütleme işleminden önce cevher zenginleştirme atığı için 4 saat, kayaç/pasa atığı için ise 2 saat difüzyon bekleme süreleri önerilmiştir. Bu süreçler sayesinde, atıkların yapay oksidasyonu sağlanarak asidite (pH, SO_4^{2-}), alkali iyon salınımı (Ca, Mn, Mg, Na, Si, Al, K vb.) ve ağır metal iyon salınımı (Fe, Cu, Zn, Cd vb.) gibi parametreler izlenir ve değerlendirilir.



Şekil 16. Gerçekleştirilen kinetik nem hücresi testi (41 haftalık)

3. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

Proje çalışması kapsamında yapılan analizlerden elde edilen sonuçlar aşağıda ilgili başlıklar altında verilmiştir.

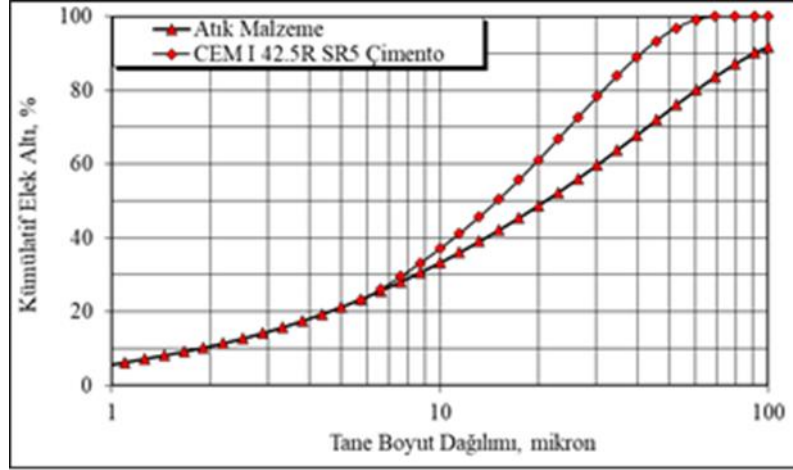
3.1. Malzeme Karakterizasyon

+32 μm , +45 μm ve +90 μm elek bakiyeleri ve tane boyut dağılımı analizlerinin birbiri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Çimento ve atık malzemenin temel fiziksel özellikleri (Tablo 6)' da, tane boyut dağılımları ise (Şekil 17)'de, verilmiştir.

Malvern Mastersizer ile yapılan tane boyut dağılımı analizine göre 20 μm altı malzeme miktarı atık için %48,85 olarak belirlenmiştir. Buna göre, atık malzeme orta boyutlu (-20 μm : %35-60) malzeme sınıfında yer almaktadır (Şekil 17) (Landriault, 2001). Cu (üniformluk katsayısı) ve Cc (eğrilik katsayısı) katsayılarına bakıldığında atık malzemenin iyi bir tane boyut dağılımına sahip olduğu görülmektedir (Annor vd., 2006).

Tablo 6. Atık malzeme ve çimentonun bazı temel fiziksel özellikleri

	Atık	Çimento
Özgül Ağırlık (g/cm^3)	3,95	3,03
Özgül Yüzey (cm^2/g)	3066	3812
-20 μm malzeme miktarı	% 48,85	-
D10	1,84	-
D30	8,44	-
D50	20,97	-
D60	30,37	-
D90	90,37	-
+32 μm	42.3	7.34
+45 μm	24.1	2.21
+90 μm	6.9	-
C _u	16.51	-
C _c	1.27	-



Şekil 17. Atık malzeme ve çimentonun tane boyut dağılımı analizleri

3.2. Jeokimyasal Analizler

Atık malzemenin başlangıç pH'ı 8.98, sülfat değeri 5712 mg/l (ppm) ve elektrik iletkenliği (EC) 2.21 ms olarak belirlenmiştir. İlgili kür sürelerindeki ÇMD numunelerine ait sonuçlar (Tablo 7)'de verilmiştir.

Katı ÇMD numunelerin jeokimyasal analiz sonuçlarına bakıldığında numunelerinin bazik yapısını koruduğu görülmektedir. Başlangıçtaki yüksek sülfat iyonlarının ise erken kür sürelerinde hidrasyon ürünleri tarafından neredeyse tamamen tüketildiği tespit edilmiştir. Yüksek elektrik iletkenlik ÇMD bünyesinde bulunan serbest haldeki yüklü taneciklerin saf su ile muamele sırasında ÇMD bünyesinden çözücü ortama geçmesinden kaynaklanmıştır.

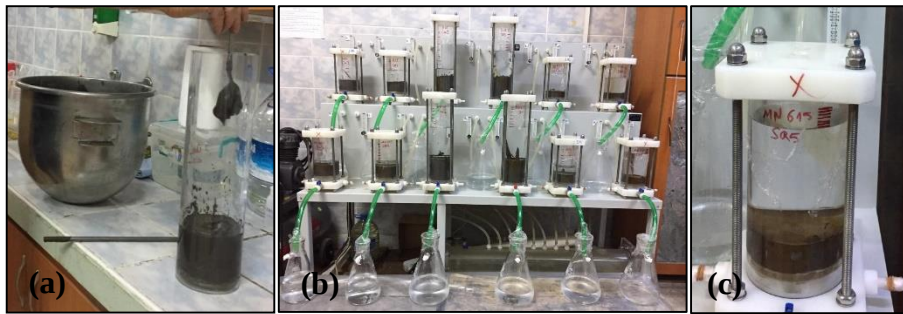
Tablo 7. Jeokimyasal analiz sonuçları

	pH	Ec (ms)	SO ₄ (mg/l)
14 gün	12,92	5,47	0
28 gün	13,02	5,83	20
56 gün	12,46	3,46	52
112 gün	12,08	2,54	125

3.3. Dolgu Dizaynı ve Hücrelere ÇMD'nin Yerleştirilmesi

Macun dolgu dizayn ve tasarımında en önemli parametreler dolgunun dayanım ve duraylılığı, akışkanlığı, maliyeti ve yeraltı su kalitesine etkisidir. Her madenin jeolojik, hidrojeolojik, kayaç, atık vb. özellikleri farklı olduğundan, macun dolgu teknolojisini uygulayacak her bir maden için gerekli teknik koşullar laboratuvar ve yerinde jeoteknik (dayanım testleri vb.) ve jeokimyasal (statik ve kinetik testler, liç testleri vb.) deneysel çalışmalarla belirlenmelidir.

Macun dolgu uygulaması öncesi mevcut yeraltı su kalitesinin korunması için dolgunun uygun bir dizayn ve tasarımda hazırlanması ve macun dolgu uygulaması esnasında ve sonrasında da periyodik izlemelerin sürdürülmesi ve gerektiğinde dolgu dizayn ve tasarımında güncelleme yapılmalıdır. Gerçekleştirilen tez çalışmasında uygun bir dolgu dizayn ve tasarımı belirlenerek ÇMD numunelerini hücrelere doğru bir şekilde yerleştirilmiştir. Böylece dolgu malzemelerinden 1/1 - 1/2 ve 1/4 katı/su oranları için süzüntü başarılı bir şekilde alınmıştır (Şekil 18). Çalışmada amaçlanan yeraltı koşullarında olduğu gibi, dolgu bünyesinden süzülen suyun analizlerinin gerçekleştirilmesidir. Kısaca, yeraltında olduğu gibi katı çimentolu dolgu malzemesinin kinetik nem hücresi içinde üretilmesi ve bünyesinden suyun süzülmesi, çalışmanın çıkış noktasıdır. Yeraltında kısa veya uzun vadede katı ÇMD bloklarının bünyesinden su geçişi kaçınılmazdır. Dolayısıyla, çalışmanın amacına uygun şekilde farklı senaryolar göz önünde bulundurularak uygun şekilde hazırlanan çimentolu katı macun dolgu malzemelerinin bünyelerinden geçen suyun jeokimyasal analizi yapılmış ve çevresel açıdan etki potansiyelleri araştırılmıştır. Böylece yeraltı koşulları hedeflenen çıktılara ulaşılacak şekilde daha sağlıklı simüle edilebilecektir.



Şekil 18. Macun dolgu numunelerinin hazırlanması (a), kinetik nem testi süzüntü çalışmaları (b), hücreye yerleştirilmiş numune (c)

3.4. Dayanım Testleri

Testler sırasında gözlemler yapılmış ve ÇMD numunelerinin bünyelerinde herhangi oksidasyon, yapısal kusur gözlenmemiş, numuneler fiziksel ve kimyasal açıdan bütünlüğünü oldukça iyi korumuşlardır. ÇMD numunelerinin dayanımları Tablo 8’de verilmiştir. ÇMD numuneleri yeraltında dolgu malzemesi olarak kullanılabilecek dayanıma sahiptir ($>1\text{MPa}$).

Tablo 8. Tek eksenli basınç dayanımı sonuçları

No	Dayanım (MPa)
14 gün	1,16
28 gün	1,25
56 gün	1,26
112 gün	1,36

3.5. Statik Testler

28 gün kür süresine sahip özdeş ÇMD numunelerinden elde edilen öğütülmüş malzemeler üzerinde Modifiye Asit Baz Hesabı (ABH) testine göre yapılmıştır. Bu test ile malzemenin asit üretme potansiyeli (AP) ve nötralizasyon potansiyeli (NP) belirlenmektedir. Statik testler KTÜ maden mühendisliği macun dolgu laboratuvarında belirlenmiştir. Sonuçlara göre malzemelerin net nötralizasyon potansiyellerinin (NNP) $-20\text{ kgCaCO}_3/\text{ton}$ değerinden en az 37 kat daha düşük olması dolayısıyla asit üretme potansiyeli taşıdıkları görülmüştür. Bu durumun başlıca sebebi malzemelerin yüksek sülfat kükürt içeriğine ($>27\%$) sahip olmasıdır. Statik test sonuçları Tablo 9’de verilmiştir.

Tablo 9. Atık ve ÇMD numunelerinin statik test değerleri

Num.Kodu	NP	AP	NNP	NNO
Atık	20,55	900,9375	-880,388	0,023
1^A	44,52	844,375	-799,855	0,053
2^B	47,13	838,75	-791,62	0,056
3^A	46,32	860,9375	-814,618	0,054
4^B	46,51	852,1875	-805,678	0,055
5^A	42,76	853,4375	-810,678	0,050
6^B	45,18	835	-789,82	0,054
7^A	47,05	868,4375	-821,388	0,054

Tablo 9'un devamı

Num.Kodu	NP	AP	NNP	NNO
8 ^B	45,59	862,1875	-816,598	0,053
Limit*			AMD < -20	AMD < 1
Sonuç	Tüm numunelerde AMD potansiyeli tespit edilmiştir			

* AMD potansiyeli başlangıcı için kabul edilen maksimum limit değerleri ifade etmektedir (Benzaazoua vd., 2004). Tablodaki tüm AP, NP ve NNP değerleri kgCaCO₃/ton biriminde verilmiştir.

Statik test sonuçları incelendiğinde tüm numunelerin AMD potansiyeli taşıdığı, ÇMD numunelerinin atığa kıyasla daha düşük AMD potansiyeli değerine sahip olduğu görülmüştür.

3.6. Kinetik Testler

Kinetik test çalışmaları öncesinde tüm ÇMD serileri öngörülen dayanım olan >1.0 MPa sahip olacak şekilde hazırlanmış ÇMD numuneleri üzerinde gerçekleştirilerek kinetik test prosedürleri tamamlanmıştır. Kinetik testler boyunca haftalık olarak süzüntü suları alınmıştır. Süzüntü suları alınırken hava ile temas kesilmiştir. Daha sonra süzüntü sular üzerinde pH, EC ve sülfat analizleri KTÜ Macun Dolgu Laboratuvarında yapılmıştır. Alınan süzüntü suları üzerinde ayrıca hizmet alımı yoluyla haftalık ağır metal analizleri Ankara'da akredite ENCON Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. pH, EC, Sülfat (SO₄) analizi sonuçları Şekil 19'da verilmiştir.

Kinetik test çalışmalarında kullanılan nem hücresi seti çalışma parametreleri A prosedürü için şu şekildedir; kuru ve nemli hava akış debisi 6 l/dk, kuru hava çıkış nem oranı <%20, nemli hava çıkış nem oranı >%90, hava/ortam sıcaklığı 25±2 °C'dir (ortam sıcaklığı split klima ile çalışma boyunca sabit tutulmuştur). Kinetik testlerde B prosedürü için kullanılan laboratuvar ortam parametreleri; nem oranı ~%80±5, hava/oda sıcaklığı 25±2 °C'dir. Çalışma boyunca numunelerin ve süzüntü sularının havayla etkileşimi engellenmiştir.

ÇMD malzemeleri her ne kadar özdeş ve homojen şekilde hazırlansa da numune bünyesinde gelişen hidrasyon ve diğer kimyasal reaksiyonlar (ikincil mineral oluşumu, pirit oksidasyonu vb.) nedeniyle her bir ÇMD numunesi kendine özgü mikroyapısal özelliklere sahiptir.

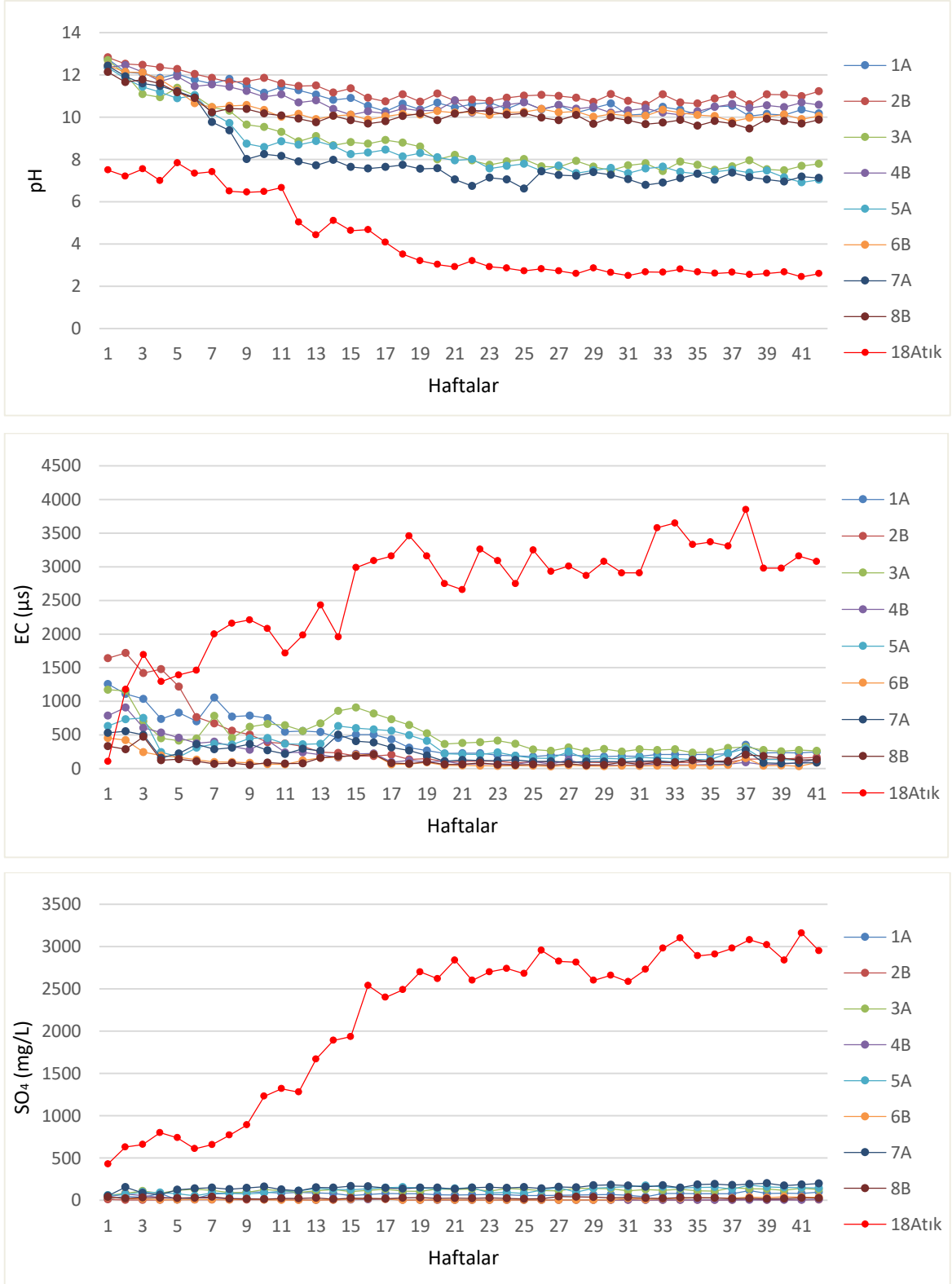
Hazırlanan ÇMD numunelerine ait tasarım parametreleri Tablo 10’da, kinetik test çalışması kapsamında her seri (hücre) için izlenen deneysel prosedürler Tablo 11’de verilmiştir.

Tablo 10. Statik/kinetik testler, mineralojik ve kimyasal karakterizasyon testleri ve jeomekanik ve mikroyapı analizleri için hazırlanan ÇMD boyut ve dizaynları

Seri no	Çimento oranı (%)	Sıvı/katı oranı	Kinetik Nem hücresi boyutu	ÇMD boyutu (çap ^{cm} / yükseklik ^{cm})
1,2 ve 3,4	7	1/1	10 ^{cm} x40 ^{cm} ve 10 ^{cm} x20 ^{cm}	10 x 14.0 (1 ve 2 nolu seriler) ve 10 x 7.0 (3 ve 4 nolu seriler)
5,6	7	2	10 ^{cm} x20 ^{cm}	10 x 4.1
7,8	7	4	10 ^{cm} x20 ^{cm}	10 x 2.1

Tablo 11. Kinetik test çalışması için izlenen prosedürler

Seri No	İzlenen Prosedür
1 ^A	2. aya kadar 3 gün kuru hava + 3 gün nemli hava verilmesi, 7. gün süzüntü suyu alınması. 2. aydan sonra hava temasının kesilmesi ve 7. gün süzüntü suyu alınması.
2 ^B	Başlangıçtan itibaren B prosedürüne göre nemli koşulda 6 gün bekletilmesi ve 7. gün süzüntü suyu alınması
3 ^A	2. aya kadar 3 gün kuru hava + 3 gün nemli hava verilmesi, 7. gün süzüntü suyu alınması. 2. aydan sonra hava temasının kesilmesi ve 7. gün süzüntü suyu alınması.
4 ^B	Başlangıçtan itibaren B prosedürüne göre nemli koşulda 6 gün bekletilmesi ve 7. gün süzüntü suyu alınması
5 ^A	2. aya kadar 3 gün kuru hava + 3 gün nemli hava verilmesi, 7. gün süzüntü suyu alınması. 2. aydan sonra hava temasının kesilmesi ve 7. gün süzüntü suyu alınması.
6 ^B	Başlangıçtan itibaren B prosedürüne göre nemli koşulda 6 gün bekletilmesi ve 7. gün süzüntü suyu alınması
7 ^A	2. aya kadar 3 gün kuru hava + 3 gün nemli hava verilmesi, 7. gün süzüntü suyu alınması. 2. aydan sonra hava temasının kesilmesi ve 7. gün süzüntü suyu alınması.
8 ^B	Başlangıçtan itibaren B prosedürüne göre nemli koşulda 6 gün bekletilmesi ve 7. gün süzüntü suyu alınması
Atık	41 hafta boyunca 3 gün kuru hava + 3 gün nemli hava verilmesi, 7. gün süzüntü suyu alınması.



Şekil 19. Kinetik test süresince alınan süzöntü sularının pH, EC ve sülfat analizi sonuçları

Sonuçlar incelendiğinde ÇMD numunelerinin sülfat salınımlarının atık numunesine kıyasla oldukça düşük olduğu, bu durumun ÇMD bünyesindeki SR5 çimento ürünlerinin

sülfürlü minerallerin yüzeylerini kaplaması neticesinde oksidasyonunu engellemesinden ve oluşan sülfat iyonlarının hidratasyon ürünleri ile reaksiyona girerek ikincil minerallere dönüşmesinden kaynaklanmıştır (Mineralojik analizler kısmında verilmiştir).

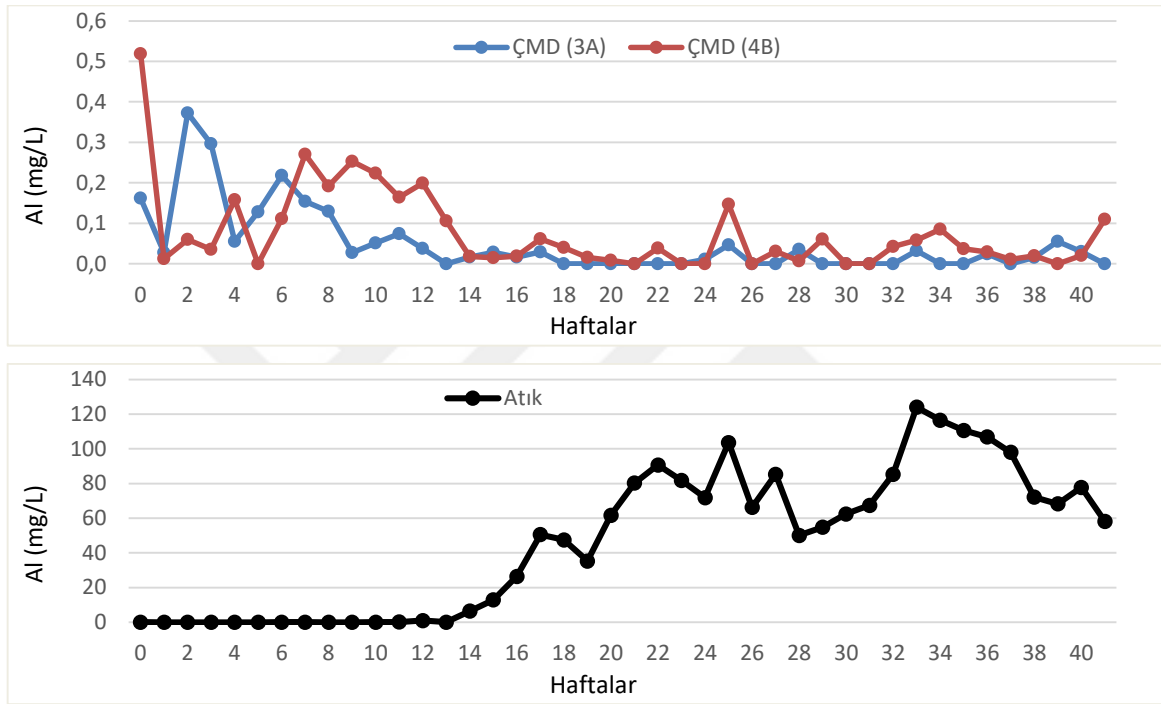
Haftalık alınan süzüntü suları üzerinde yapılan metal analizi sonuçları incelendiğinde ilk 10 hafta için numuneler arasında Al, Ba, Cd, Cu, Fe, Hg, Ni, Sr, Pb, Mo salınımları bakımından önemli bir farklılığın bulunmadığı, salınımların 1 mg/l seviyesinin altında gerçekleştiği görülmüştür. 10. haftadan itibaren pH'ın düşmesi ile birlikte atık numunesindeki Al, Cd, Cu, Co, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn salınımının yükseldiği görülmüştür. Öncel vd., (2013) AMD üzerinde yapmış olduğu bir çalışmada benzer şekilde pH'ın düşmesine bağlı olarak Fe, Pb, Zn konsantrasyonlarının yükseldiğini belirtmişlerdir.

Ca, K, Na salınımlarının tüm numuneler için diğer metalik salınımlarına kıyasla daha yüksek seviyelerde gerçekleştiği görülmüştür. Ca salınımlarına bakıldığında ilk 2 ay boyunca haftalık 3 gün kuru 3 gün nemli hava verilmesi ve 2. aydan sonra hava temasının kesilmesi protokolü uygulanan serinin (3,5,7 nolu numuneler) B prosedüründeki özdeşlerine kıyasla daha yüksek salınımlar gerçekleştirmiştir. K ve Na salınımlarına bakıldığında 1,2,3,4 nolu numunelerin atık numunesinden yüksek salınımlar gerçekleştirdiği, ÇMD numuneleri arasında ise 5,6,7,8 nolu numunelerin diğer numunelerden 2-5 kat arasında daha düşük konsantrasyonlarda salınımlar gerçekleştirdiği görülmüştür. Bu durumun 5,6,7,8 nolu numuneler açısından değerlendirildiğinde yıkama suyu miktarının fazla ve ÇMD tabaka kalınlığının az olması (Katı/Sıvı oranının azalması) sebebi ile K ve Na salınımlarının çözelti içerisinde seyrelmesinden kaynaklanmıştır.

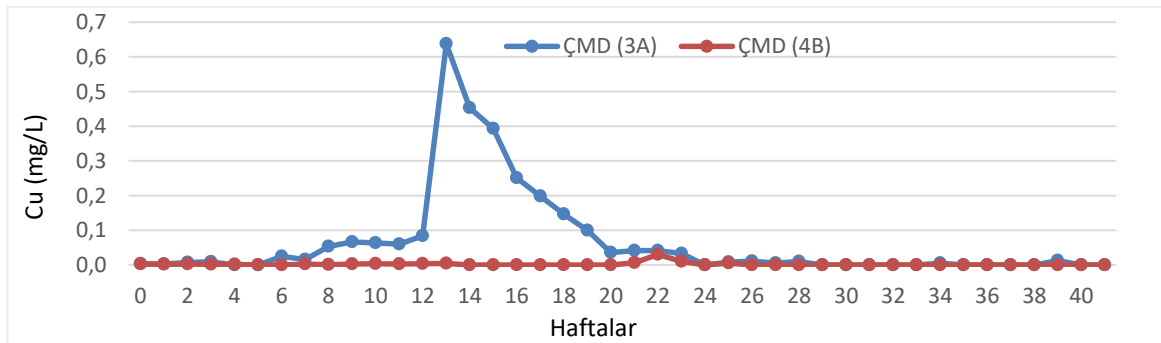
K ve Na alkali metaller grubunda yer almaktadır. Alkali metaller oksijen ve su ile kolay ve hızlı şekilde reaksiyona girebildikleri için diğer metallerden daha yüksek çözünürlüğe sahiptirler. Bu sebeple ortam pH'ı henüz nötr-bazik seviyelerdeyken dahi diğer metallerle kıyasla daha kolay mobilize olmuş ve haftalık yıkamalar neticesinde numunelerin bünyesinden uzaklaşmıştır. K ve Na salınımlarına bakıldığında en yüksek salınımların ilk yıkamalarda gerçekleştiği ve salınımların zamanla azalarak stabil bir seyir izlemeye başladığı görülmüştür.

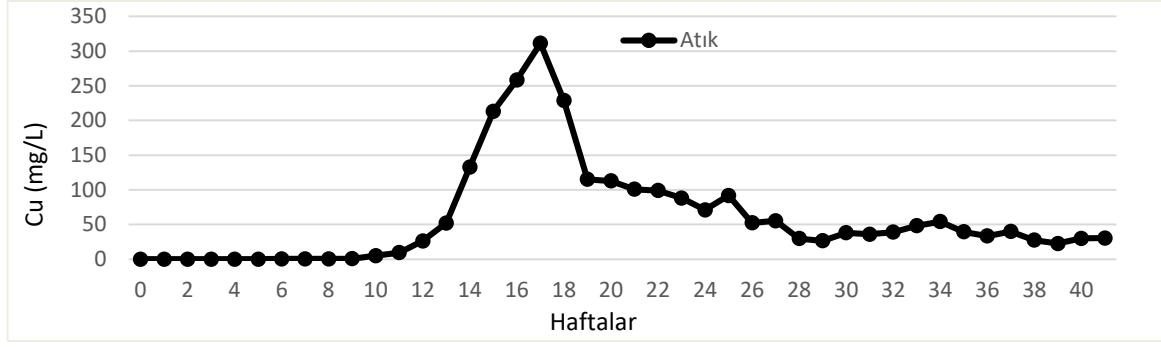
Co, Mn, Mg ve Zn salınımları bakımından atık numunesinin ÇMD numunelerinden ilk yıkamalardan itibaren ayrılarak daha yüksek salınımlar gerçekleştirdiği görülmüştür. Mg salınımına bakıldığında ÇMD numunelerinin 30 mg/l seviyesinin altında salınımlar gerçekleştirdiği, atık numunesinin ise 2. yıkamadan itibaren 50 mg/l seviyesinin üzerinde salınımlar gerçekleştirdiği ve zamanla artan bir eğilim izleyerek ~350 mg/l seviyelerine

ulaştığı görülmüştür. Bu durumun atık numunesinde zamanla meydana gelen oksidasyon sonucu ortamın asidik karakter kazanması ile metalik salınımların artmasından, ÇMD numunelerinin ise nötr-bazik seviyelerde bulunması dolayısıyla metalik salınımlarının (metalik mobilizasyon) büyük ölçüde engellenmesinden kaynaklanmıştır. Aynı ÇMD boyutuna sahip 3A ve 4B numunelerine ve atık numunesine ait, kinetik test sonrası süzöntülerden elde edilen bazı metal salınımlarına ilişkin grafikler aşağıda verilmiştir.

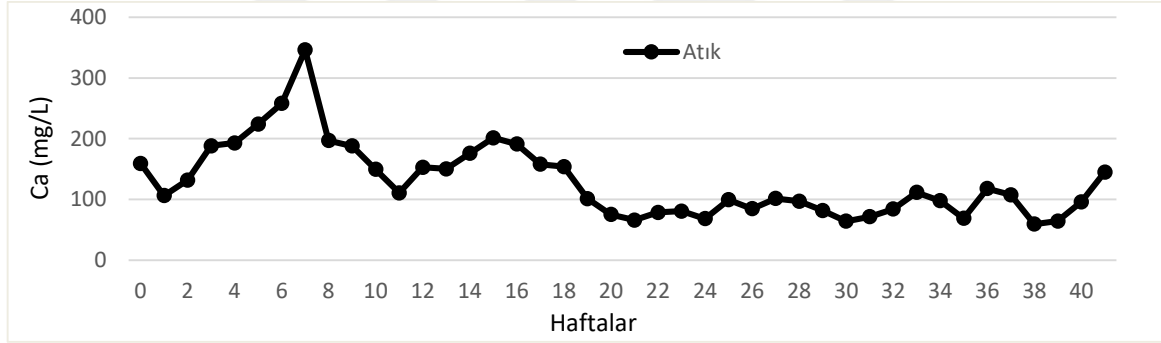
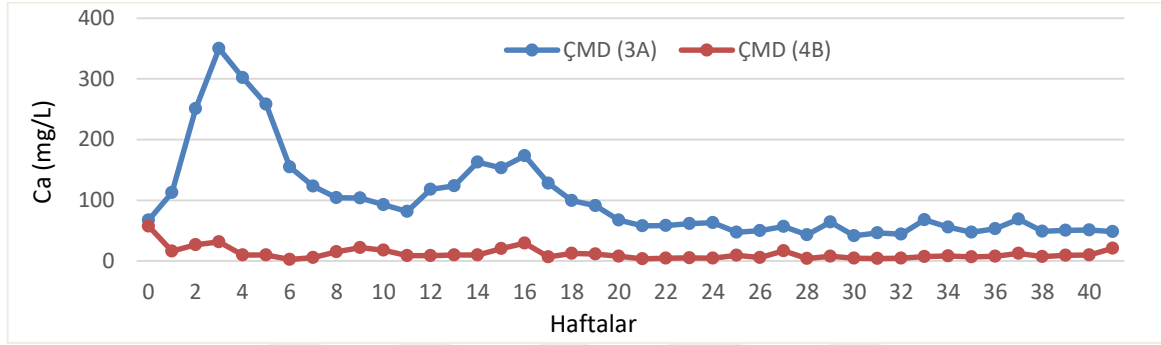


Şekil 20. Kinetik test sonrası süzöntüden elde edilen Al salınım değerleri

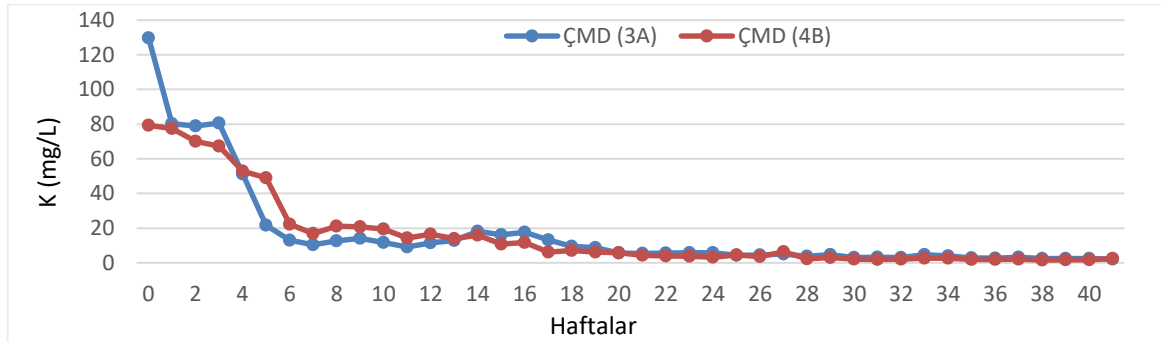




Şekil 21. Kinetik test sonrası süzültüden elde edilen Cu salınım değerleri

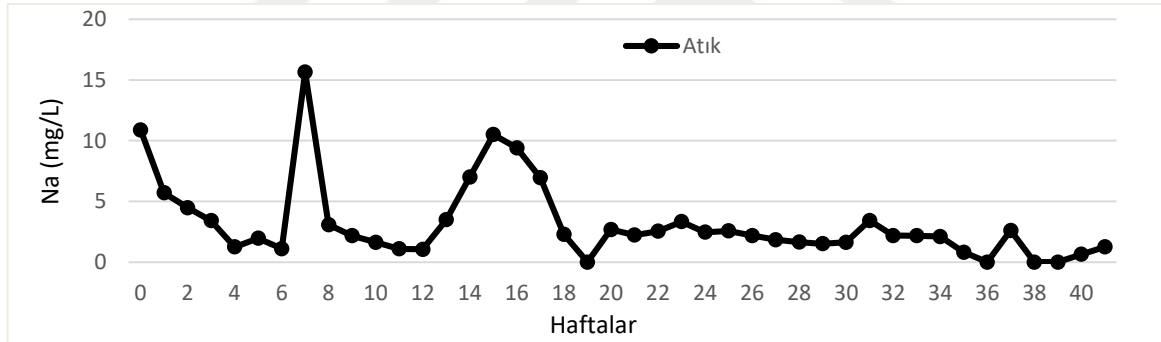
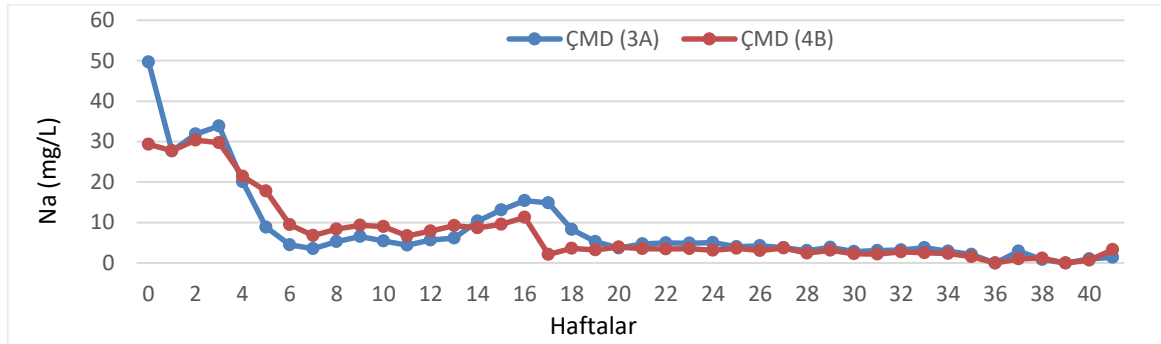
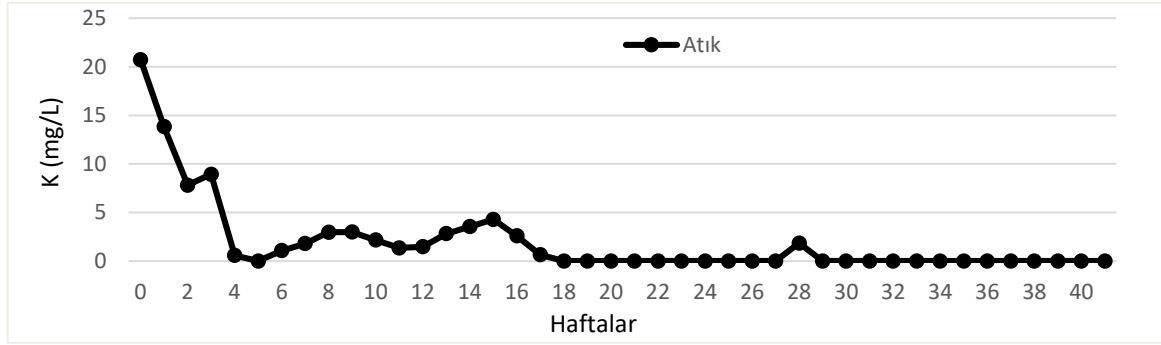


Şekil 22. Kinetik test sonrası süzültüden elde edilen Ca salınım değerleri

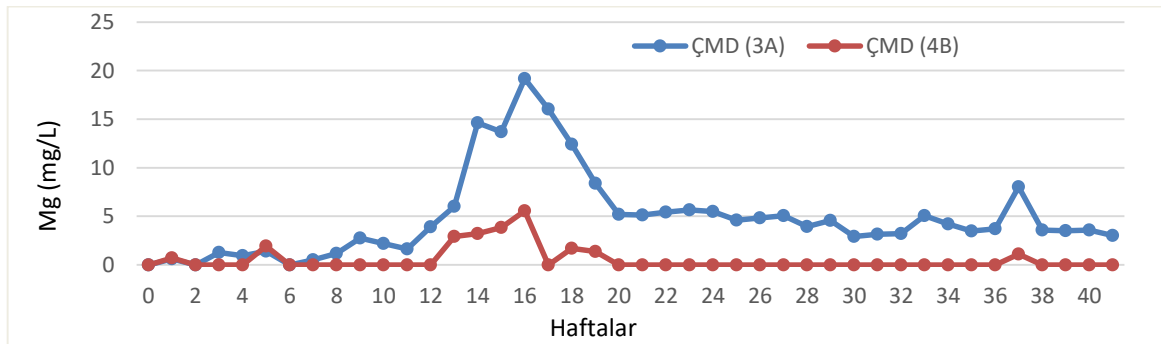


Şekil 23. Kinetik test sonrası süzültüden elde edilen K salınım değerleri

Şekil 23'ün devamı

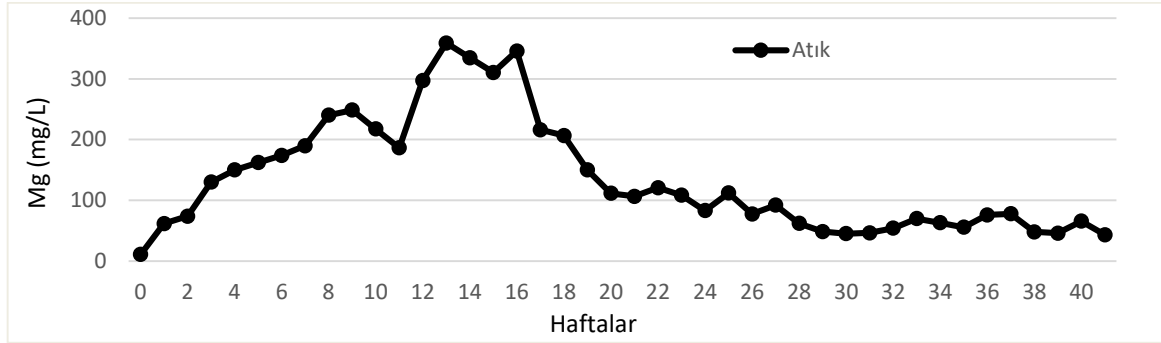


Şekil 24. Kinetik test sonrası süzüntüden elde edilen Na salınım değerleri



Şekil 25. Kinetik test sonrası süzüntüden elde edilen Na salınım değerleri

Şekil 25'in devamı



3.6.1. Ağır Metal Salınımına Yönelik Uygulanan Kinetik Test Prosedürlerinin İstatistiksel Açıdan Değerlendirilmesi

Kinetik testler sonunda gruplar arasındaki benzerlik veya farklılık testleri çoklu grupların karşılaştırılması esasına göre yapılmıştır. Yapılan normal dağılım analizlerinde genel olarak normal dağılım gösteren grup sayısının çok az (1-2) olduğu veya olmadığı ve grupların genelinin normal dağılım göstermediği, gruplar arasında varyansların homojen olmadığı sonucu elde edilmiştir.

Bununla birlikte, numuneler rastgele seçilmediği, elde edilen sonuçların kinetik testlerle birlikte sürekli ve belirli yönde eğilim gösterdiği, numunelerin aynı malzemelerden üretildiği, örneklemenin eş zamanlı alındığı gibi birçok faktörden dolayı rastgelelik ortadan kalktığından parametrik olmayan çoklu grupların karşılaştırılmasına yönelik Kruskal-Wallis sıralamalı tek yönlü varyans analizi (Kruskal-Wallis H test) yapılmıştır. İkili numune kıyaslarında ise Mann-Whitney U testi uygulanmıştır. Uygulanan prosedürlerin sınıflanmasına yönelik senaryolar için her başlık altında her bir ağır metal/pH vb. parametre için aşağıda Al ve As için izlenen prosedür izlenmiştir.

Kinetik testler sonunda gruplar arasındaki benzerlik veya farklılık testleri çoklu grupların karşılaştırılması esasına göre yapılmıştır. Yapılan normal dağılım analizlerinde genel olarak normal dağılım gösteren grup sayısının çok az (1-2) olduğu veya olmadığı ve grupların genelinin normal dağılım göstermediği, gruplar arasında varyansların homojen olmadığı sonucu elde edilmiştir.

Numune kalınlığının kinetik testler ile Al salınımına etkisinin değerlendirilmesine yönelik aşağıda izlenen yöntem ve değerlendirilmesi Al ve As için detaylı olarak verilmiştir. Diğer bütün gruplar için de aynı prosedür uygulanmış ve sonuçları genel olarak değerlendirilmiştir.

1A, 2B, 3A, 4B ve atık numuneleri için kinetik analizler sonunda gruplar benzerlik/farklılık yönünden kıyaslanmıştır. Veriler aşağıdaki tabloya göre kendi arasında normal dağılım göstermemiş olup, gruplar arasında da varyanslar homojen değildir (Tablo 12). Buna göre yapılan Kruskal-Wallis sıralamalı tek yönlü varyans analizi yapıldığında da gruplar arasında fark olduğu ortaya çıkmıştır (Tablo 13).

Tablo 12. Al salınımı için numune kalınlığı ve atığın normalite ve homojenlik testleri (atık olduğu durumda)

One-Sample Kolmogorov-Smirnov Test						
		Al.1A	Al.2B	Al.3A	Al.4B	Al.18ATIK
N		42	42	42	42	42
Normal Parameters ^{a,b}	Mean	,0448	,1221	,0495	,0760	47,0043
	Std. Deviation	,06608	,17652	,08261	,10270	41,21203
Most Extreme Differences	Absolute	,249	,287	,284	,252	,201
	Positive	,217	,287	,284	,252	,201
	Negative	-,249	-,244	-,274	-,230	-,127
Kolmogorov-Smirnov Z		1,614	1,857	1,840	1,634	1,306
Asymp. Sig. (2-tailed)		,011	,002	,002	,010	,066

a. Test distribution is Normal.

b. Calculated from data.

Test of Homogeneity of Variances

Al			
Levene Statistic	df1	df2	Sig.
161,067	4	205	,000

Tablo 13. Numune kalınlığına yönelik Al için Kruskal-Wallis sıralamalı tek yönlü varyans analizi (atıklı)

Kruskal-Wallis Test

Ranks			
	NUMUNE	N	Mean Rank
Al	Al.1A	42	84,89
	Al.2B	42	105,99
	Al.3A	42	81,38
	Al.4B	42	101,83
	Al.18ATIK	42	153,40
	Total	210	

Test Statistics ^{a,b}	
	Al
Chi-Square	38,445
df	4
Asymp. Sig.	,000

a. Kruskal Wallis Test

b. Grouping Variable:
NUMUNE

Buna göre eşit/homojen olmayan varyanslar varsayımına göre Tamhane's T2 testi yapılmıştır. Buna göre 1-4. gruplar Al salınımı bakımından atık numunesinden tamamen farklıdır. 1A ve 3A numuneleri neredeyse birbirinin aynısı iken 2B ve 4B numuneleri de birbirine çok benzerdir (Tablo 14).

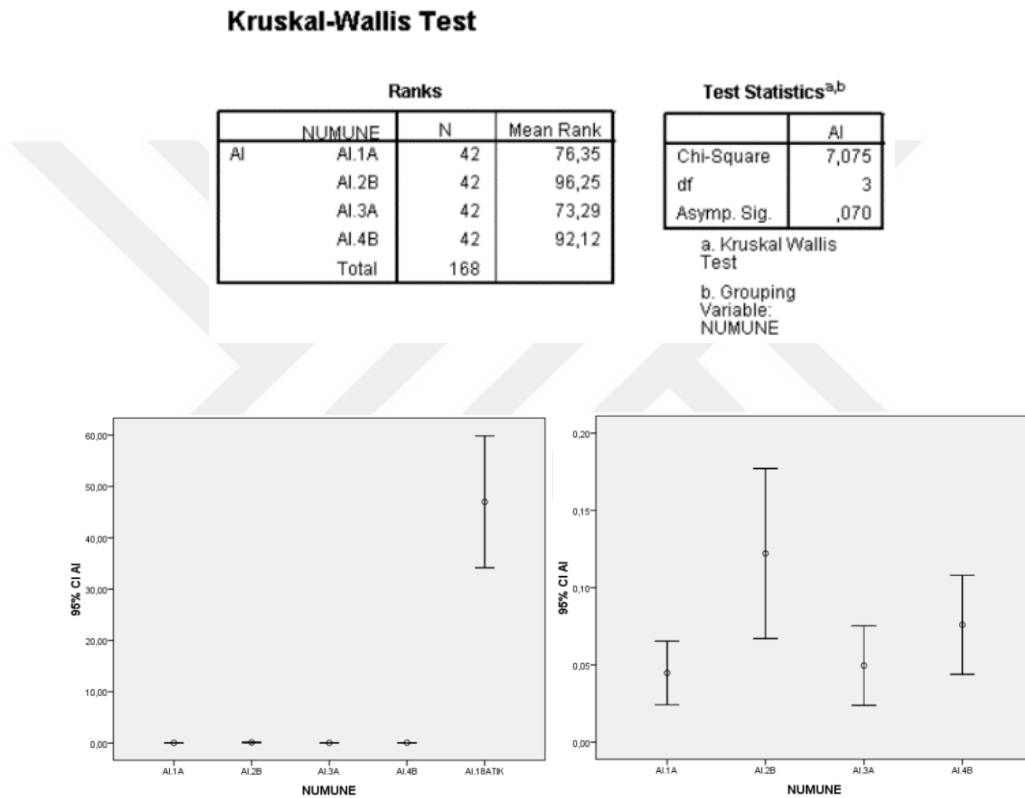
İlk 4 grup arasındaki ilişkiyi daha iyi değerlendirebilmek adına tekrar Kruskal-Wallis sıralamalı tek yönlü varyans analizi gerçekleştirilmiştir. Buna göre verilerin kendi arasında normal dağılım göstermediği ve varyanslarının da homojen olmadığı sonucuna varılmıştır (Tablo 15).

Tablo 14. Numune kalınlığının Al salınımı bakımından değerlendirilmesi (atıklı: (a); atıksız (b))

Post Hoc Tests				Multiple Comparisons				(a)			
Al Tamhane											

Elde edilen Kruskal-Wallis sıralamalı tek yönlü varyans analizi için gruplar arasında fark olmadığı ortaya çıkmıştır (Tablo 16, Şekil 26a). Yani ilk 4 grup arasında Al salınımı bakımından fark yoktur. Ayrıca, %95 güven aralığında ortalamalar grafiğine göre 1A grubu an dar değişim aralığına yani en düşük varyansa sahiptir ve 3A grubu ile çok benzerdir. En yüksek varyans 2B grubuna ait olup, 2B grubu da 4B grubu ile benzerdir (Şekil 26a,b).

Tablo 16. Numune kalınlığına yönelik 1-4. gruplar Al için Kruskal-Wallis H analizi (atık olmadığı)



Şekil 26. Al salınımlarının atık olduğu durumda (a) ve olmadığı durumda (b) karşılaştırılması

Buradan hareketle, süzülmedeki farklılıklar (1A ve 2B numunelerinde süzme işleminin uzun süre alması), işlem kolaylığı ve sonuçların istatistiksel benzerliği dikkate alındığında Al salınımına yönelik yeraltında ÇMD simülasyonu için normal havalandırma koşullarında 3A, anoksik koşullarda 4B numunesinin uygulama koşullarının uygun olduğu sonucuna varılabilir.

Aynı şekilde numune kalınlığına yönelik kinetik testler için diğer ağır metallere yönelik normalite ve varyansların homojenliği testleri yapılmıştır. Yapılan normalite testlerinde her ağır metal için bütün gruplar normal dağılım göstermemiştir. Ayrıca,

varyanslarının da homojen olmadığı sonucu elde edilmiştir.

Proje kapsamında her bir alt başlık altında parametrelerin analizlerine yönelik ayrı ayrı atık olduğu durumda ve atık olmadığı durumda Al için uygulanan prosedür uygulanmış olup, normalite ve varyansların homojenliği sonuçları ile gruplar arasındaki benzerlikler/farklılıklar için Kruskal-Wallis H analizi sonuçları da proje raporu kapsamında verilmemiş, sadece sonuçları verilmiştir.

Benzer şekilde her bir alt başlık altında parametrelerin analizleri ayrı ayrı atık olduğu durumda ve atık olmadığı durumda yapılmıştır

3.7. ÇMD için Numune Kalınlığının Etkisi

1,2,3,4 nolu numunelerde kullanılan farklı numune kalınlıklarının haftalık ortalama salınım karakteristikleri aşağıda özetlenmiştir.

3 nolu numune ÇMD kontrol numunemizdir. 1 ve 3 nolu numuneler standart kinetik nem hücresi A prosedürüne maruz kalmıştır. Bu numuneler ilk 2 ay boyunca haftalık 3 gün kuru 3 gün nemli hava verilmesi ve 2. aydan sonda hava temasının kesilmesi yöntemi ile muamele edilmiştir. 2 ve 4 nolu numuneler standart kinetik nem hücresi B prosedürüne maruz kalmıştır. Bu numuneler deney süresi boyunca sabit sıcaklık ve nemdeki oda koşullarında bekletilmiştir. 1 ve 2 nolu numunelerin tabaka kalınlığı 14 cm iken 3 ve 4 nolu numunelerin tabaka kalınlığı 7 cm olacak şekilde tasarlanmıştır.

pH salınımları açısından 3 nolu numune diğerlerine kıyasla daha düşük pH salınımları gerçekleştirmiştir. Macun dolgu numunesindeki tabaka kalınlığının artmasının; ilk 2 ay boyunca haftalık 3 gün kuru 3 gün nemli hava verilmesi ve 2. aydan sonda hava temasının kesilmesi protokolünde (1,3 nolu numunelerde) pH salınım değerlerini 2 birim arttırdığı, ancak deney süresi boyunca B protokolü uygulaması (2,4 nolu numuneler) için ise aynı özelliğin geçerli olmadığı görülmüştür. Bu durum agresif ortam koşullarının ince tabakalı macun dolgu numuneleri üzerinde oksidasyon bakımından daha etkili olduğunu işaret etmektedir.

EC salınımları açısından 4 nolu numune diğerlerine kıyasla daha düşük EC salınımları gerçekleştirmiştir. Macun dolgu numunesindeki tabaka kalınlığının artmasının EC salınımlarını arttırdığı ve bu etkinin B prosedürü uygulanan numuneler (2 ve 4) arasında daha belirgin olduğu görülmüştür.

Sülfat salınımları açısından 3 nolu numune diğerlerine kıyasla daha yüksek sülfat salınımları gerçekleştirmiştir. Macun dolgu numunesindeki tabaka kalınlığının artmasının; ilk 2 ay boyunca haftalık 3 gün kuru 3 gün nemli hava verilmesi ve 2. aydan sonda hava temasının kesilmesi protokolünde (1,3 nolu numunelerde) sülfat salınım değerlerini 1,7 kat, deney süresi boyunca B protokolü uygulaması (2,4 nolu numuneler) için ise 2,1 kat azalttığı görülmüştür. Genel olarak değerlendirildiğinde agresif ortam koşullarının ince tabakalı macun dolgu numuneleri üzerindeki yüksek oksidasyon etkileri sülfat salınım sonuçları ile de doğrulanmaktadır.

Hg salınımları açısından 4 nolu numune diğerlerine kıyasla daha yüksek salınım gerçekleştirmiştir. Macun dolgu numunesindeki tabaka kalınlığının artmasının; İlk 2 ay boyunca haftalık 3 gün kuru 3 gün nemli hava verilmesi ve 2. aydan sonda hava temasının kesilmesi protokolü uygulanan seride (1 nolu numunede) ve deney süresi boyunca B protokolü uygulanan seride (2 nolu numunede) Hg salınımlarını 0,01 mg/l azalttığı görülmüştür.

Pb salınımları açısından 3 nolu numune diğerlerine kıyasla daha yüksek salınım gerçekleştirmiştir. Macun dolgu numunesindeki tabaka kalınlığının artmasının; İlk 2 ay boyunca haftalık 3 gün kuru 3 gün nemli hava verilmesi ve 2. aydan sonda hava temasının kesilmesi protokolü uygulanan seride (1 nolu numunede) Pb salınımlarını 0,02 mg/l azalttığı ancak deney süresi boyunca B protokolü uygulanan seride (2,4 nolu numuneler) ise Pb salınımlarını etkilemediği görülmüştür.

Zn salınımları açısından 3 nolu numune diğerlerine kıyasla daha yüksek salınım gerçekleştirmiştir. Macun dolgu numunesindeki tabaka kalınlığının artmasının; İlk 2 ay boyunca haftalık 3 gün kuru 3 gün nemli hava verilmesi ve 2. aydan sonda hava temasının kesilmesi protokolü uygulanan seride (1 nolu numunede) Zn salınımlarını 0,055 mg/l, deney süresi boyunca B protokolü uygulanan seride (2 nolu numunede) ise Zn salınımlarını 0,001 mg/l azalttığı görülmüştür.

Ca salınımları açısından 4 nolu numune diğerlerine kıyasla daha düşük salınım gerçekleştirmiştir. Macun dolgu numunesindeki tabaka kalınlığının artmasının İlk 2 ay boyunca haftalık 3 gün kuru 3 gün nemli hava verilmesi ve 2. aydan sonda hava temasının kesilmesi protokolü uygulanan seride (1 nolu numunede) Ca salınımlarını 34,75 mg/l azalttığı ancak, deney süresi boyunca B protokolü uygulanan seride (2,4 nolu numuneler) Ca salınımlarını 14,4 mg/l arttırdığı görülmüştür.

Mg salınımları açısından 3 nolu numune diğerlerine kıyasla daha yüksek salınım gerçekleştirmiştir. Macun dolgu numunesindeki tabaka kalınlığının artmasının; İlk 2 ay boyunca haftalık 3 gün kuru 3 gün nemli hava verilmesi ve 2. aydan sonda hava temasının kesilmesi protokolü uygulanan seride (1 nolu numunede) 2,61 mg/l, deney süresi boyunca B protokolü uygulanan seride (2 nolu numunede) ise Mg salınımlarını 0,07 mg/l azalttığı görülmüştür.

Mn salınımları açısından 3 nolu numune diğerlerine kıyasla daha yüksek salınım gerçekleştirmiştir. Macun dolgu numunesindeki tabaka kalınlığının artmasının; İlk 2 ay boyunca haftalık 3 gün kuru 3 gün nemli hava verilmesi ve 2. aydan sonda hava temasının kesilmesi protokolü uygulanan seride (1 nolu numunede) Mn salınımlarını 0,010 mg/l azalttığı ancak deney süresi boyunca B protokolü uygulanan seride (2,4 nolu numuneler) Mn salınımlarını etkilemediği görülmüştür.

3.7.1. Çevresel Değerlendirme

Atık ve ÇMD numunelerine ait ortalama haftalık (tüm haftalar) ve son 10 ortalama haftalık (salınımların kısmen stabil olduğu süreç) salınımlar TS 266 içme suyu kriterlerine ve su kirliliği kontrolü yönetmeliği maden atık su alıcı ortam deşarj kriterlerine (SKY) göre değerlendirilmiştir (Tablo 17).

Haftalık ortalama salınımlar TS 266 içme suyu kriterlerine göre incelendiğinde 2 ve 4 nolu numunelerin güvenli içme suyu limit değerleri içerisinde kaldığı, SKY kriterlerine göre incelendiğinde ise atık numunesi hariç tüm ÇMD numunelerinin güvenli limit değerler altında kaldığı görülmüştür.

Salınımların nispeten sabitlendiği son 10 haftalık ortalama salınım değerleri TS 266 içme suyu ve SKY kriterlerine göre incelendiğinde atık numunesi hariç tüm ÇMD numunelerinin güvenli içme suyu limit değerleri içerisinde kaldığı görülmüştür.

Tablo 17. Haftalık çözeltilerdeki ortalama metalik konsantrasyonların TS 266 ve SKY kriterlerine göre değerlendirilmesi

<i>İçme suyu limit değerleri (mg/l)</i>										
	As	Al	Cd	Cu	Fe	Pb	Mn	Hg	Zn	SO ₄
SKY	-	-	0,2	5	3	0,5	-	0,05	3	1500
TS 266	-	0.2	0.005	2	0.2	0.001	0.05	0.001	-	250
<i>Haftalık ortalama salınım değerleri (mg/l)*</i>										
	As	Al	Cd	Cu	Fe	Pb	Mn	Hg	Zn	SO ₄
Atık	0,009	47,005	0,070	59,997	271,02	0,024	9,878	0,001	44,984	21644

Tablo 17'nin devamı

<i>İçme suyu limit değerleri (mg/l)</i>										
	As	Al	Cd	Cu	Fe	Pb	Mn	Hg	Zn	SO ₄
SKY	-	-	0,2	5	3	0,5	-	0,05	3	1500
TS 266	-	0.2	0.005	2	0.2	0.001	0.05	0.001	-	250
<i>Haftalık ortalama salınım değerleri (mg/l)*</i>										
	As	Al	Cd	Cu	Fe	Pb	Mn	Hg	Zn	SO ₄
1A	0,000	0,045	0,000	0,021	0,042	0,000	0,004	0,002	0,019	69,83
2B	0,000	0,122	0,000	0,002	0,019	0,000	0,000	0,001	0,001	5,71
3A	0,000	0,049	0,000	0,066	0,023	0,002	0,014	0,003	0,077	118,93
4B	0,000	0,076	0,000	0,002	0,010	0,000	0,000	0,001	0,001	12,50
<i>Son 10 haftalık ortalama salınım değerleri (mg/l)</i>										
	As	Al	Cd	Cu	Fe	Pb	Mn	Hg	Zn	SO ₄
Atık	0,026	91,766	0,065	36,414	714,37	0,033	3,435	0,000	50,762	2991,1
1A	0,000	0,038	0,000	0,005	0,063	0,000	0,000	0,000	0,012	86,10
2B	0,000	0,022	0,000	0,001	0,020	0,000	0,000	0,000	0,002	5,20
3A	0,000	0,016	0,000	0,002	0,005	0,000	0,020	0,000	0,091	128,50
4B	0,000	0,041	0,000	0,000	0,006	0,000	0,000	0,000	0,004	4,00

*: TS 266 İçme suyu limit değerlerini aşan değerler kırmızı yazı rengi ile SKY limitlerini aşan değerler ise siyah arka dolgu rengi ile verilmiştir.

3.7.2. İstatistiksel Değerlendirme

Numune Yüksekliğinin katı/sıvı=1 oranında metal salınımına etkisi A ve B prosedürleri esas alınarak istatistiksel açıdan değerlendirilmiştir.

Ba ve Hg salınımı dışında atık numune 1A-2B-3A ve 4B numunelerinden kesin olarak farklılık göstermiştir. Modifiye “A” ve “B” prosedürlerindeki salınımlar kendi aralarında genel olarak benzerlik arz etmektedir. Al, As, Ba, Be, Cd, Hg, Pb salınımları bakımından sıvı/katı oranından bağımsız, bütün numuneler benzer salınım karakteristiğine sahiptir. Ba ve Hg salınımları atık dahil bütün numunelerde benzerdir.

Genel olarak ağır metal salınımlarında difüzyonla (B prosedürü) salınım daha düşüktür. Cu, ve Zn salınımlarının B prosedüründe minimum iken Mn sıfır seviyesindedir. Numune kalınlığının artması As salınımı engellemektedir. Ayrıca, Be ve Cd salınımı atıkta gerçekleşirken, ÇMD uygulaması Be ve Cd salınımını kesin olarak engellemiştir.

Ca ve Mg salınımları A prosedüründe daha fazla olup, B prosedürlerinde benzer ve düşüktür.

Numune yüksekliği ve uygulanan prosedür sülfat salınımı ve pH üzerinde çok büyük bir etkiye sahiptir. B prosedürlerinde sülfat salınımı minimumdur.

Atık numune ÇMD numunelerinden kesin olarak bariz bir şekilde ayrılırken, ÇMD numunelerinde fark seviyelerinin düşük olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, metal salınımları, pH ve sülfat salınımları parametreleri 1A-2B-3A ve 4B ÇMD numuneleri için, serilerin salınım varyasyon aralığındaki değişimler ile serilerdeki salınım benzerlikleri dikkate alındığında güvenli tarafta da kalmak adına 3A ve 4B numunelerinin pratik uygulamadaki fonksiyonları açısından kontrol numuneleri olarak kullanılabileceği ortaya çıkmaktadır.

3.8. ÇMD için Sıvı/Katı Oranının (Yıkama Suyu) Etkisi

3,4,5,6,7,8 nolu numunelerde kullanılan farklı haftalık yıkama suyu miktarlarının haftalık ortalama salınım karakteristikleri aşağıda özetlenmiştir.

3 nolu numune ÇMD kontrol numunemizdir. 3,5 ve 7 nolu numuneler standart kinetik nem hücresi A prosedürüne maruz kalmıştır. Bu numuneler ilk 2 ay boyunca haftalık 3 gün kuru 3 gün nemli hava verilmesi ve 2. aydan sonda hava temasının kesilmesi yöntemi ile muamele edilmiştir. 2,4 ve 8 nolu numuneler standart kinetik nem hücresi B prosedürüne maruz kalmıştır. Bu numuneler deney süresi boyunca sabit sıcaklık ve nemdeki oda koşullarında bekletilmiştir. 3,4 nolu numunelerin tabaka kalınlığı 7 cm ve yıkama suyu oranı 1:1 kat, 5,6 nolu numunelerin tabaka kalınlığı 4,1 cm ve yıkama suyu oranı 2:1 kat, 7,8 nolu numunelerin tabaka kalınlığı 2,1 ve yıkama suyu oranı 4:1 kat olacak şekilde tasarlanmıştır.

pH salınımları açısından 7,5,3 nolu numuneler diğerlerine kıyasla daha düşük, 4 nolu numune ise diğerlerine kıyasla daha yüksek ortalama pH salınımı gerçekleştirmiştir. İlk 2 ay boyunca haftalık 3 gün kuru 3 gün nemli hava verilmesi ve 2. aydan sonda hava temasının kesilmesi protokolü uygulanan seri (3,5,7 nolu numuneler) için yıkama suyundaki artışın pH salınımlarını 0,68 birim düşürdüğü, deney süresi boyunca B protokolü uygulanan (4,6,8 nolu numuneler) için 0,58 birim düşürdüğü tespit edilmiştir. Genel olarak değerlendirildiğinde, yıkama suyu miktarındaki artışla orantılı bir şekilde pH salınım değerlerinde düşüş olduğu belirlenmiştir. Bu durumun yıkama suyu miktarı artması ile numunelerin bünyesinde hapsolan yüksek pH değerli suyun daha fazla seyreltilerek yıkama suyunun nötr pH değerine yakınsamasından kaynaklandığı düşünülebilir.

EC salınımları açısından 3 nolu numune diğerlerine kıyasla daha yüksek, 6,8 nolu numuneler ise diğerlerine kıyasla daha düşük ortalama EC salınımı gerçekleştirmiştir. İlk 2 ay boyunca haftalık 3 gün kuru 3 gün nemli hava verilmesi ve 2. aydan sonda hava temasının

kesilmesi protokolü uygulanan seri (3,5,7 nolu numuneler) için yıkama suyundaki artışın EC salınımlarını 267,75 μ s düşürdüğü, deney süresi boyunca B protokolü uygulanan (4,6,8 nolu numuneler) için 81,16 μ s düşürdüğü tespit edilmiştir. Genel olarak değerlendirildiğinde, yıkama suyu miktarındaki artışla orantılı bir şekilde EC salınım değerlerinde düşüş olduğu ve bu durumun en belirgin şekilde ilk 2 ay boyunca haftalık 3 gün kuru 3 gün nemli hava verilmesi ve 2. aydan sonda hava temasının kesilmesi protokolü uygulanan seride (3,5,7 nolu numuneler) gerçekleştiği belirlenmiştir.

Sülfat salınımları açısından 7,5,3 nolu numuneler diğerlerine kıyasla daha yüksek, 4 nolu numune ise diğerlerine kıyasla daha düşük sülfat salınımı gerçekleştirmiştir. İlk 2 ay boyunca haftalık 3 gün kuru 3 gün nemli hava verilmesi ve 2. aydan sonda hava temasının kesilmesi protokolü uygulanan seri (3,5,7 nolu numuneler) için yıkama suyundaki artışın sülfat salınımlarını 1,27 kat arttırdığı, deney süresi boyunca B protokolü uygulanan (4,6,8 nolu numuneler) için 2,11 kat arttırdığı tespit edilmiştir. Bu durumun yıkama suyu miktarı artması ile numunelerin daha uzun sürede süzülmesi sonucu sülfat bağlayan minerallerin yıkama suyunda çözülmesine nispeten daha fazla imkân tanınmasından kaynaklandığı düşünülebilir. Bazı sülfatlı bileşiklerin yüksek pH ortamlarında çözünürlüğü diğerlerine göre daha yavaş olabilmektedir. Burada sülfat konsantrasyonlarındaki artışın altında yatan esas nedenin yıkama suyu miktarından ziyade, süzülme süresinde oluşan artıştan kaynaklandığı düşünülebilir. Bu konu üzerinde detaylı araştırmaların yapılması ile konuya daha net bir yaklaşım sağlanabilir.

Al salınımları açısından 4 nolu numune diğerlerine kıyasla daha yüksek salınım gerçekleştirmiştir. Haftalık yıkama suyu miktarının artmasının; macun dolgu numunesinin ilk 2 ay boyunca haftalık 3 gün kuru 3 gün nemli hava verilmesi ve 2. aydan sonda hava temasının kesilmesi protokolü uygulanan seri (7 nolu numune) için Al salınımlarını 0,03 mg/l azalttığı, deney süresi boyunca B protokolü uygulanan (4,6,8 nolu numuneler) için ise Al salınımlarını etkilemediği görülmüştür.

As salınımları açısından 6 ve 8 nolu numuneler diğerlerine kıyasla daha yüksek salınım gerçekleştirmiştir. Haftalık yıkama suyu miktarının artmasının; deney süresi boyunca B protokolü uygulanan seri içinde bulunan 6 ve 8 nolu numuneler için özdeşlerine kıyasla As salınımlarını maksimum 0,02 mg/l arttırırken aynı seride bulunan 4 nolu numune için ise böyle bir ayırımın gerçekleşmediği gözlemlenmiştir.

Cd salınımları açısından bir farklılık görülmemiştir.

Cu salınımları açısından 3,5,7 nolu numuneler diğerlerine kıyasla daha yüksek salınım gerçekleştirmiştir. Haftalık yıkama suyu miktarının artmasının; macun dolgu numunesinin ilk 2 ay boyunca haftalık 3 gün kuru 3 gün nemli hava verilmesi ve 2. aydan sonda hava temasının kesilmesi protokolü uygulanan seri (5 nolu numune) için maksimum 0,005 mg/l, deney süresi boyunca B protokolü uygulanan seri (8 nolu numune) için maksimum 0,0014 mg/l azalttığı gözlemlenmiştir.

Fe salınımları açısından 3 nolu numune diğerlerine kıyasla daha yüksek salınım gerçekleştirmiştir. Haftalık yıkama suyu miktarının artmasının; macun dolgu numunesinin ilk 2 ay boyunca haftalık 3 gün kuru 3 gün nemli hava verilmesi ve 2. aydan sonda hava temasının kesilmesi protokolü uygulanan seri (5 nolu numune) için maksimum 0,01 mg/l, deney süresi boyunca B protokolü uygulanan seri (8 nolu numune) için maksimum 0,01 mg/l azalttığı gözlemlenmiştir.

Hg salınımları açısından 4 nolu numune diğerlerine kıyasla daha yüksek salınım gerçekleştirmiştir. Haftalık yıkama suyu miktarının artmasının; macun dolgu numunesinin ilk 2 ay boyunca haftalık 3 gün kuru 3 gün nemli hava verilmesi ve 2. aydan sonda hava temasının kesilmesi protokolü uygulanan seri (7 nolu numune) için maksimum 0,001 mg/l, deney süresi boyunca B protokolü uygulanan seri (6 nolu numune) için maksimum 0,002 mg/l azalttığı gözlenmiştir.

Pb salınımları açısından 3 nolu numune diğerlerine kıyasla daha yüksek salınım gerçekleştirmiştir. Haftalık yıkama suyu miktarının artmasının; ilk 2 ay boyunca haftalık 3 gün kuru 3 gün nemli hava verilmesi ve 2. aydan sonda hava temasının kesilmesi protokolü uygulanan seri (5 nolu numune) için maksimum 0,0013 mg/l azalttığı deney süresi boyunca B protokolü uygulanan seri (4,6,8 nolu numuneler) için anlamlı bir değişimin olmadığı görülmüştür.

Zn salınımları açısından 7 nolu numune diğerlerine kıyasla daha yüksek salınım gerçekleştirmiştir. Haftalık yıkama suyu miktarının artmasının; ilk 2 ay boyunca haftalık 3 gün kuru 3 gün nemli hava verilmesi ve 2. aydan sonra hava temasının kesilmesi protokolü uygulanan seri (7 nolu numune) için maksimum 0,02 mg/l, deney süresi boyunca B protokolü uygulanan seri (8 nolu numune) için maksimum 0,001 mg/l arttırdığı görülmüştür.

Ca salınımları açısından 3 nolu numune diğerlerine kıyasla daha yüksek salınım gerçekleştirmiştir. Haftalık yıkama suyu miktarının artmasının; ilk 2 ay boyunca haftalık 3 gün kuru 3 gün nemli hava verilmesi ve 2. aydan sonda hava temasının kesilmesi protokolü uygulanan seri (7 nolu numune) için maksimum 61,17 mg/l, deney süresi boyunca B

Tablo 18'in devamı

	As	Al	Cd	Cu	Fe	Pb	Mn	Hg	Zn	SO ₄
Atık	0,009	47,005	0,070	59,997	271,01	0,024	9,878	0,001	44,984	2164,4
3A	0,000	0,049	0,000	0,066	0,023	0,002	0,014	0,003	0,077	118,93
4B	0,000	0,076	0,000	0,002	0,010	0,000	0,000	0,001	0,001	12,50
5A	0,000	0,025	0,000	0,007	0,012	0,001	0,014	0,002	0,063	123,95
6B	0,000	0,026	0,000	0,001	0,006	0,000	0,000	0,001	0,002	14,81
7A	0,000	0,016	0,000	0,017	0,016	0,001	0,007	0,002	0,095	152,21
8B	0,000	0,047	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,002	0,002	26,43
<i>Son 10 haftalık ortalama salınım değerleri (mg/l)</i>										
	As	Al	Cd	Cu	Fe	Pb	Mn	Hg	Zn	SO ₄
Atık	0,026	91,766	0,065	36,414	714,37	0,033	3,435	0,000	50,762	2991,1
3A	0,000	0,016	0,000	0,002	0,005	0,000	0,020	0,000	0,091	128,50
4B	0,000	0,041	0,000	0,000	0,006	0,000	0,000	0,000	0,004	4,00
5A	0,000	0,017	0,000	0,000	0,013	0,000	0,014	0,000	0,121	153,70
6B	0,000	0,022	0,000	0,000	0,006	0,000	0,000	0,000	0,004	31,10
7A	0,000	0,029	0,000	0,001	0,006	0,001	0,007	0,000	0,026	183,40
8B	0,000	0,042	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,005	25,10

*: TS 266 İçme suyu limit değerlerini aşan değerler kırmızı yazı rengi ile SKY limitlerini aşan değerler ise siyah arka dolgu rengi ile verilmiştir.

3.8.2. Oksijenli Ortam İçin İstatistiksel Değerlendirme

Katı/sıvı oranının metal salınımına etkisi A ve B prosedürleri esas alınarak istatistiksel açıdan değerlendirilmiştir. Bu kısımda sıvı/katı=1, sıvı/katı=2 ve sıvı/katı=4 için istatistiksel analizler gerçekleştirilmiştir. Analizlerde 3A-4B-5A-6B-7A-8B ve atık numune metal ve sülfat salınımları ile pH ve EC değerleri esas alınmıştır.

“A” ve “B” prosedürlerindeki salınımlar kendi aralarında katı sıvı oranında bağımsız olarak genel olarak çok fazla benzerlik arz etmektedir.

Sıvı/katı oranı genel olarak metal ve sülfat salınımı ile EC ve pH değişimi bakımından seyreltme oranına paralel bir eğilim göstermemiştir. Al, As, Ba, Be, Cd, Hg, Pb salınımları bakımından sıvı/katı oranından bağımsız, bütün numuneler benzer salınım karakteristiğine sahiptir. Atıkta Be ve Cd salınımı gerçekleşirken, ÇMD numunelerinde Be ve Cd salınımları ÇMD ile engellenmiştir.

Ba ve Hg salınımı dışında atık numune 3A-4B-5A-6B-7A-8B numunelerinden kesin olarak farklılık göstermiş olup çok daha yüksek salınım ve çok daha düşük pH değerine sahiptir.

Genel olarak ağır metal salınımlarında difüzyonla (B prosedürü) salınım daha düşüktür. Cu ve Zn salınımlarının B prosedüründe minimum iken Mn sıfır seviyesindedir.

Ca ve Mg salınımları A prosedüründe daha fazla olup, B prosedürlerinde benzer ve düşüktür.

Zn ve Mn davranışı birbirine çok benzer karakteristiktir.

Bir bütün olarak değerlendirildiğinde salınım oranları, aralığı vb. göz önünde bulundurularak güvenli tarafta kalmak adına ÇMD'de metal salınımı vb. takibinde sürekli veya dönemsel oksidasyona kalma durumları için 3A ve üretim sonrasında ortama hava girişinin engellenmesi ancak çevrede boşluk bulunması durumunda 4B koşullarının uygulanmasının uygun olması sonucu elde edilmiştir.

3.9. Salınımların Su Kalitesine Etkisi (Genel Değerlendirme)

Atık ve ÇMD numunelerine ait ortalama haftalık metalik salınımlar TS 266 içme suyu kriterlerine ve su kirliliği kontrolü yönetmeliği maden atık su alıcı ortam deşarj kriterlerine (SKY) göre değerlendirilmiştir (Tablo 19).

Haftalık ortalama salınımlar TS 266 içme suyu kriterlerine göre incelendiğinde 2,4,6 nolu numunelerin güvenli içme suyu limit değerleri içerisinde kaldığı, SKY kriterlerine göre incelendiğinde ise Atık numunesi hariç tüm ÇMD numunelerinin güvenli limit değerler altında kaldığı görülmüştür.

Tablo 19. Haftalık çözeltilerdeki ortalama metalik konsantrasyonların TS 266 ve SKY kriterlerine göre değerlendirilmesi.

<i>İçme suyu limit değerleri (mg/l)</i>										
	As	Al	Cd	Cu	Fe	Pb	Mn	Hg	Zn	SO ₄
SKY	-	-	0,2	5	3	0,5	-	0,05	3	1500
TS 266	-	0.2	0.005	2	0.2	0.001	0.05	0.001	-	250
<i>Haftalık ortalama salınım değerleri (mg/l)*</i>										
	As	Al	Cd	Cu	Fe	Pb	Mn	Hg	Zn	SO ₄
Atık	0,009	47,005	0,070	59,997	271,02	0,024	9,878	0,001	44,984	2164,4
1A	0,000	0,045	0,000	0,021	0,042	0,000	0,004	0,002	0,019	69,83
2B	0,000	0,122	0,000	0,002	0,019	0,000	0,000	0,001	0,001	5,71
3A	0,000	0,049	0,000	0,066	0,023	0,002	0,014	0,003	0,077	118,93
4B	0,000	0,076	0,000	0,002	0,010	0,000	0,000	0,001	0,001	12,50
5A	0,000	0,025	0,000	0,007	0,012	0,001	0,014	0,002	0,063	123,95
6B	0,000	0,026	0,000	0,001	0,006	0,000	0,000	0,001	0,002	14,81
7A	0,000	0,016	0,000	0,017	0,016	0,001	0,007	0,002	0,095	152,21
8B	0,000	0,047	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,002	0,002	26,43
<i>Son 10 haftalık ortalama salınım değerleri (mg/l)</i>										
	As	Al	Cd	Cu	Fe	Pb	Mn	Hg	Zn	SO ₄
Atık	0,026	91,766	0,065	36,414	714,37	0,033	3,435	0,000	50,762	2991,1
1A	0,000	0,038	0,000	0,005	0,063	0,000	0,000	0,000	0,012	86,10

Tablo 19'un devamı

2B	0,000	0,022	0,000	0,001	0,020	0,000	0,000	0,000	0,002	5,20
3A	0,000	0,016	0,000	0,002	0,005	0,000	0,020	0,000	0,091	128,50
4B	0,000	0,041	0,000	0,000	0,006	0,000	0,000	0,000	0,004	4,00
5A	0,000	0,017	0,000	0,000	0,013	0,000	0,014	0,000	0,121	153,70
6B	0,000	0,022	0,000	0,000	0,006	0,000	0,000	0,000	0,004	31,10
7A	0,000	0,029	0,000	0,001	0,006	0,001	0,007	0,000	0,026	183,40
8B	0,000	0,042	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,005	25,10

*: TS 266 İçme suyu limit değerlerini aşan değerler kırmızı yazı rengi ile SKY limitlerini aşan değerler ise siyah arka dolgu rengi ile verilmiştir.

3.10. Salınımların İstatistiksel Değerlendirmesi (Genel Değerlendirme)

Yapılan proje çalışmasında elde edilen metal salınımı analiz sonuçlarına göre yeraltında maden üretim çalışmaları devam ederken dolgu numunesinin havalandırmaya maruz kaldığı durumlar göz önünde bulundurulduğunda 3A koşulları, dolgunun hemen bitişik çevresinde kapalı boşluk olması ve dolgunun en az bir yüzeyinin açık olması durumunda 4B koşullarında olması gerektiği sonucu elde edilmiştir.

3.11. Kimyasal ve Kükürt Analizleri

Numunelere ait kimyasal analiz sonuçları Tablo 20, piritik kükürt analizi sonuçları Tablo 21'de verilmiştir.

Tablo 20. Atık ve CMD numunelerinin temel kimyasal analiz sonuçlarının kıyaslanması

Seriler	SiO ₂ %		Fe ₂ O ₃ %		Al ₂ O ₃ %		MgO %		CaO %		Na ₂ O %		K ₂ O %		TiO ₂ %	
	Ö	S	Ö	S	Ö	S	Ö	S	Ö	S	Ö	S	Ö	S	Ö	S
<i>Atık</i>	15,24	16,53	49,19	49,37	3,36	3,51	1,64	0,98	2,56	2,09	0,98	0,16	0,22	0,22	0,21	0,21
<i>1A</i>	16,19	15,40	48,00	44,21	3,83	3,67	1,69	1,55	7,05	6,36	0,10	1,16	0,26	0,20	0,22	0,21
<i>2B</i>	16,19	15,67	48,00	44,89	3,83	3,72	1,69	1,53	7,05	6,48	0,10	0,34	0,26	0,20	0,22	0,21
<i>3A</i>	15,28	15,29	45,53	44,48	3,72	3,65	1,61	1,50	6,75	6,24	1,01	0,65	0,26	0,20	0,22	0,21
<i>4B</i>	15,28	15,37	45,53	43,52	3,72	3,54	1,61	1,49	6,75	6,32	1,01	0,31	0,26	0,19	0,22	0,20
<i>5A</i>	15,16	15,31	44,72	44,11	3,60	3,66	1,59	1,48	6,58	6,36	0,08	0,81	0,25	0,20	0,20	0,21
<i>6B</i>	15,16	15,88	44,72	46,02	3,60	3,77	1,59	1,61	6,58	6,45	0,08	1,10	0,25	0,20	0,20	0,23
<i>7A</i>	16,35	15,44	47,68	43,82	3,89	3,68	1,73	1,44	7,15	6,05	0,08	0,15	0,26	0,19	0,22	0,20

Tablo 20'nin devamı

8B	16,35	15,61	47,68	44,68	3,89	3,72	1,73	1,51	7,15	6,19	0,08	0,13	0,26	0,19	0,22	0,21
-----------	-------	-------	-------	-------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

*Ö: Kinetik test öncesi, S: Kinetik test sonrası

Tablo 21. Atık ve ÇMD numunelerinin kinetik test sonundaki toplam ve sülfat kükürt değerleri (Kinetik test öncesi: Ö, Kinetik test sonrası:S)

	Toplam Kükürt, %		Piritik Kükürt, %	
	Önce	Sonra	Önce	Sonra
1A	29.3	28.4	26.75	26.202
2A	29.55	28.7	26.93	26.276
3A	28.8	28.15	27.2	25.633
4B	29.55	28.75	27.12	25.896
5A	29.1	28.1	27.53	25.119
6B	29.3	29.15	27.08	26.206
7A	29.8	28.25	27.15	24.94
8B	29.2	28.95	27.255	25.036
ATIK	32.23	31.25	29.175	28.135

*Ö: Kinetik test öncesi, S: Kinetik test sonrası

Kimyasal ve kükürt analiz sonuçlarının mineralojik analiz sonuçları ile genel olarak uyumlu olduğu görülmektedir.

3.12. Mineralojik Analizlerin Gerçekleştirilmesi (XRD)

28 gün kür süresine sahip özdeş ÇMD numunelerinden hazırlanan örnekler üzerinde yapılan XRD çekim sonuçlarına göre de ÇMD numunelerinin bünyelerindeki pirit miktarları atık malzemedeki pirit miktarına kıyasla ortalama %3.28 düşük çıkmıştır. Sülfat kükürtü üzerinden yapılan ÇMD bünyelerindeki yaklaşık pirit miktarları ile XRD çekiminden hesaplanan ÇMD bünyelerindeki atığa göre azalan pirit miktarları arasındaki farkın birbirlerine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Atıkta pirit oksidasyonu nedeniyle oluştuğu düşünülen Fe_2O_3 miktarının ÇMD numunelerinde hidrasyonun da etkisi ile diğer bileşiklerin bünyesine katıldığı için azaldığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, başlangıçta atık bünyesindeki kalsit miktarının, bütün ÇMD numunelerinde artmasının çimento ilavesi nedeniyle arttığı öngörülmektedir.

ÇMD numunelerinde genel olarak bütün numunelerde Pirit, Kuvars, Dolomit, Merlinoit, Kalsit, Klinoklor, Kaolinit, Zeolit, Siderit, Hedenbergit, Kordierit, Hematit, Akmit ve Hematit ile ve demir (III) oksit (Fe_3O_2) tespit edilmiştir. Bağlayıcı faz olarak Alit/hartrurite (C_3S), Belit (C_2S), Tobermorit ve ikincil mineral olarak jips oluşumları tespit edilmiştir. Bazı örneklerde ise ankerit, brown millerit (C_4AF : çimento hidrasyon ürünü) ve anhidrit gözlenmiştir. Atık numunede kalsit miktarı %2,2 olmasına rağmen, ÇMD numunelerinde kalsit miktarlarının yüksek olması çimento ilavesinden kaynaklanmıştır. Bütün ÇMD numunelerinde bağlayıcı faz tespit edilirken, bazı ÇMD numunelerinde ikincil alçıtaşı (jips) oluşumu görülmektedir.

Numunelerin kinetik test öncesi ve sonrası XRD grafikleri sırasıyla Şekil 27 ve Şekil 28’de verilmiştir.

Yapılan mineralojik analizler değerlendirildiğinde. Tüm numunelerin pirit, FeS_2 içerikleri ilk durumlarına kıyasla azalmıştır.

3, 5, 6, 7, 8 ve atık numunelerin dolomit “ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ” içerikleri ilk durumlarına kıyasla azalmıştır. 5 6, 7 ve atık numuneleri sahip oldukları dolomit içeriğini tamamen tüketmiştir. 1, 2, ve 4 nolu numunelerin ise dolomit içerikleri ilk durumlarına kıyasla artış göstermiştir.

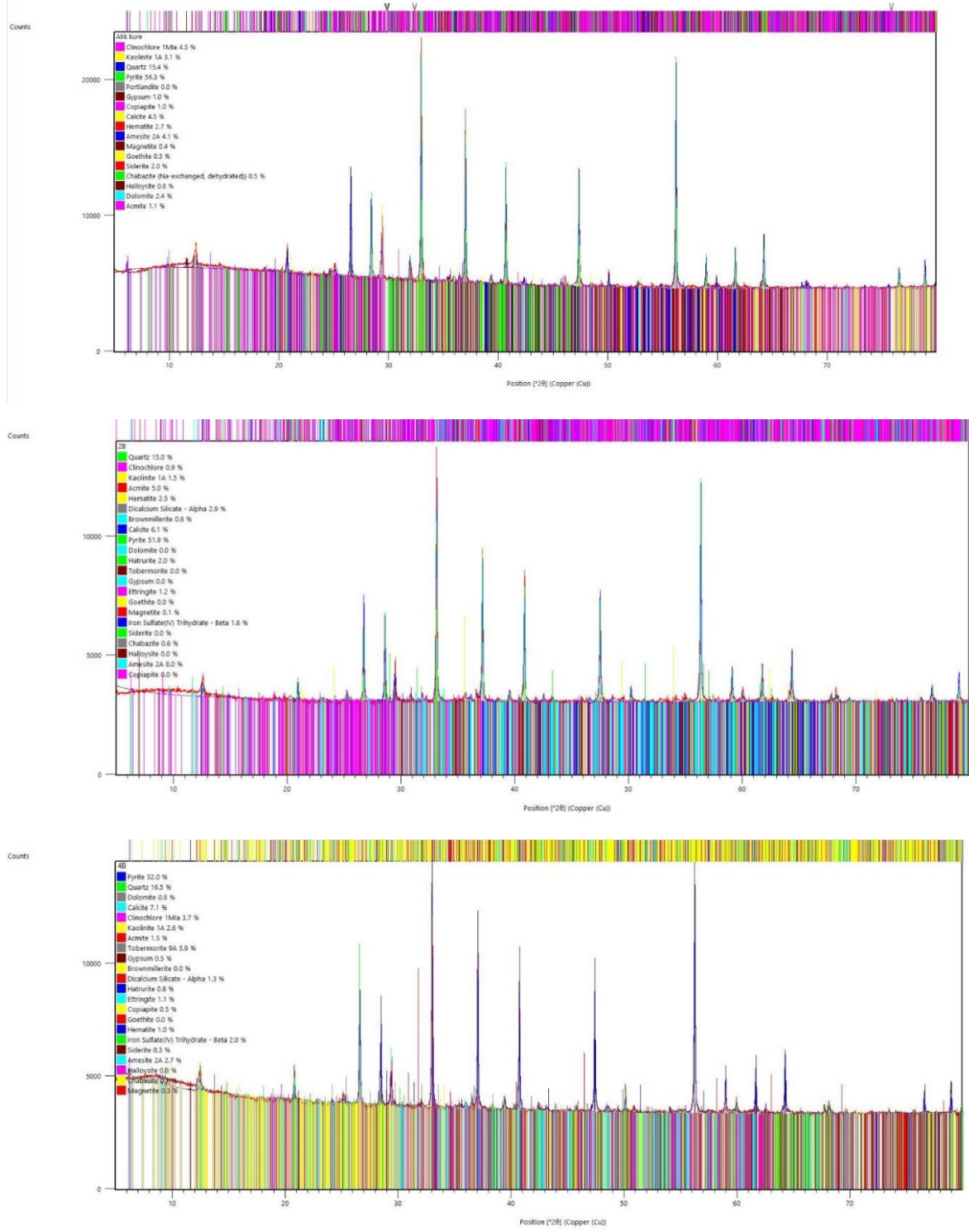
1 nolu numune hariç tüm numunelerin kalsit “ CaCO_3 ” içerikleri ilk duruma kıyasla azalmıştır. 1 nolu numunede ise ilk duruma kıyasla artış göstermiştir.

6 ve atık numuneleri hariç tüm numunelerin 4-kalsiyum alümino ferit “ C_4AF ” içerikleri ilk duruma kıyasla artmıştır. 6 nolu numunede ilk duruma göre azalmış, atık numunesinde ise herhangi bir değişim olmamıştır.

Tüm numunelerin jips “ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ” içerikleri ilk duruma kıyasla artmıştır.

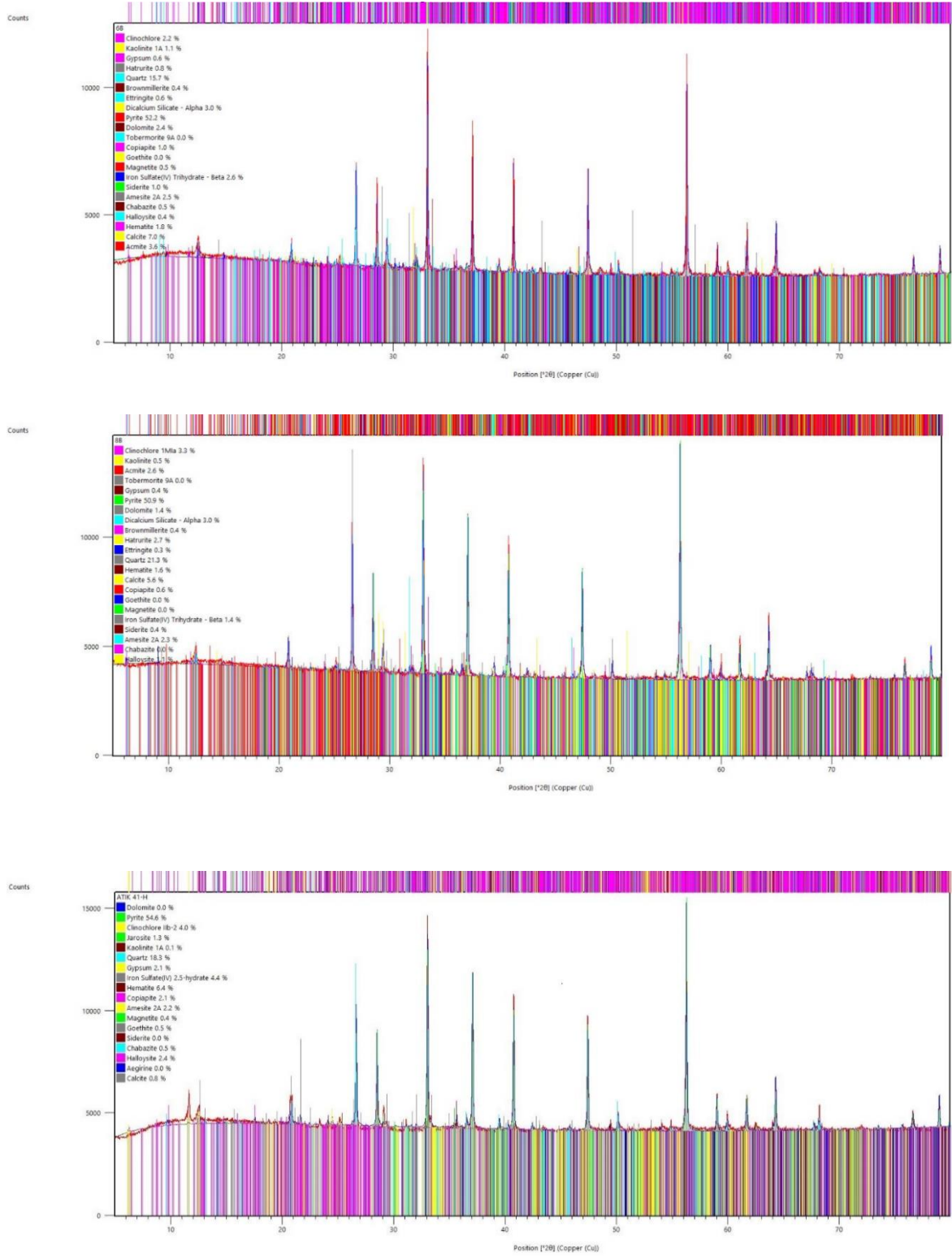
1, 2, 3, 4, 5, 6 nolu numunelerin etrenjit “ $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ” içerikleri başlangıca göre azalmıştır. 2, 3, ve 5 nolu numuneler sahip oldukları etrenjit içeriğini tamamen tüketmiştir. 8 nolu numunenin etrenjit içeriği artmış, atık numunesinde ise herhangi bir değişim olmamıştır.

3, 7, 8 nolu numunelerin CSH “ $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$ ” içerikleri ilk duruma kıyasla azalırken 1, 2, 4, 5, 6 nolu numunelerin artmış, atık numunesinde ise herhangi bir değişim olmamıştır.



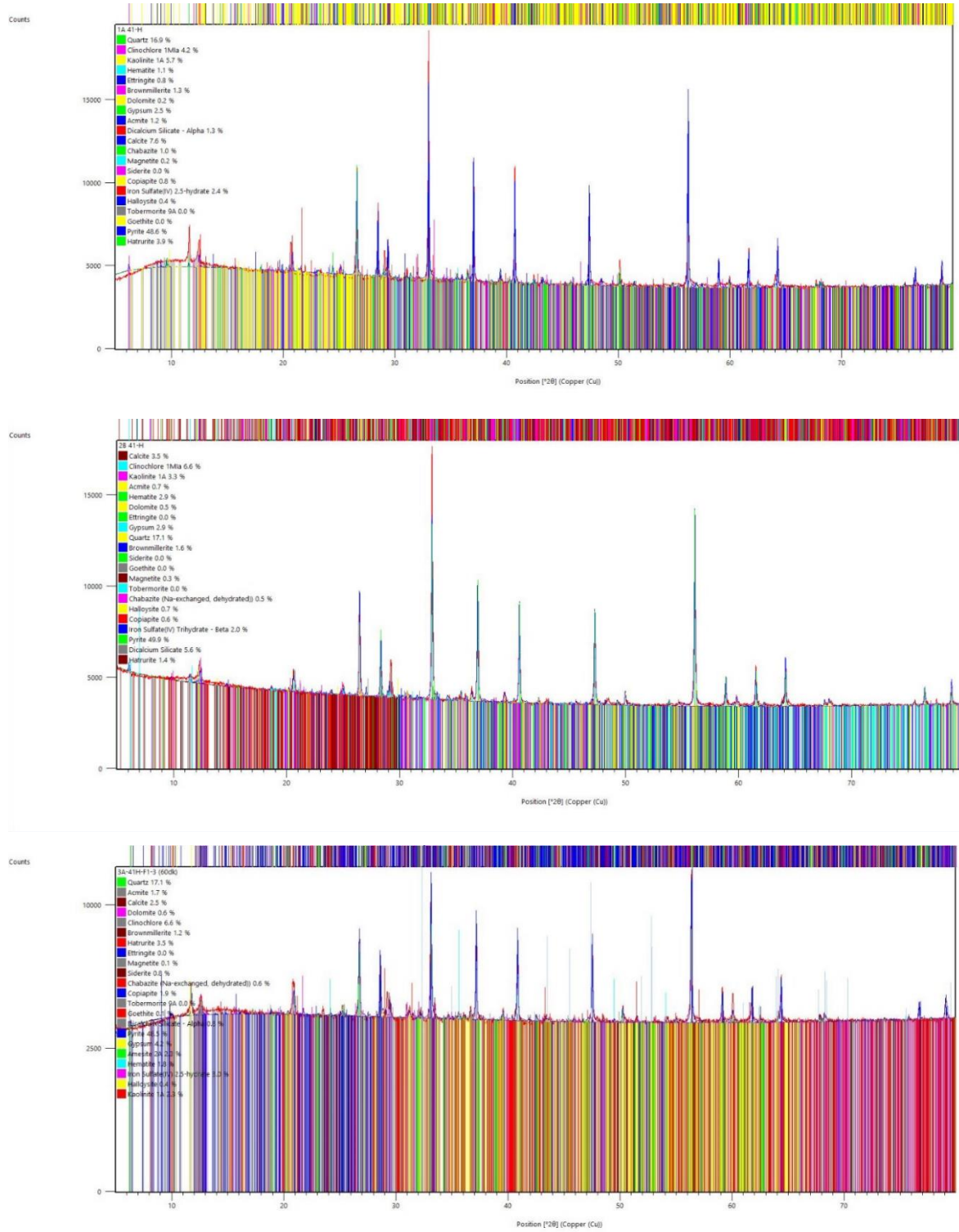
Şekil 27. Özdeş numunelerin kinetik test öncesi XRD analizleri (“1A-2B”, “3A-4B”, “5A-6B”, “7A-8B” numuneleri özdeşdir)

Şekil 27'nin devamı

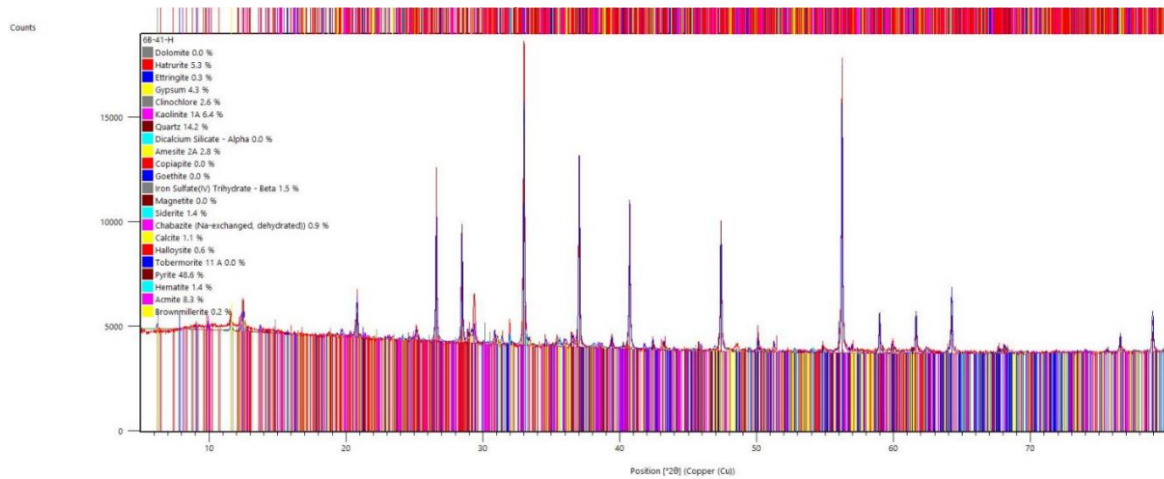
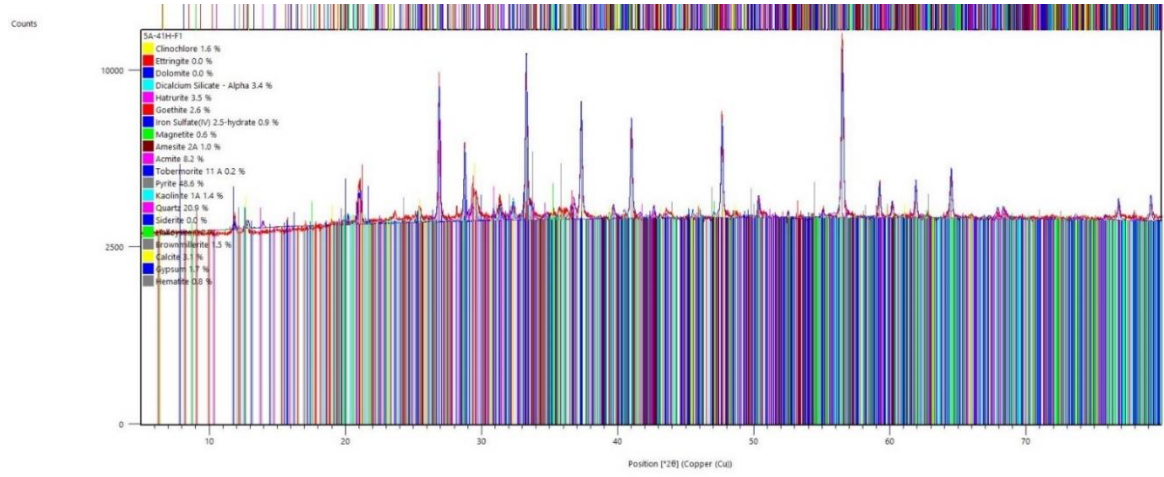
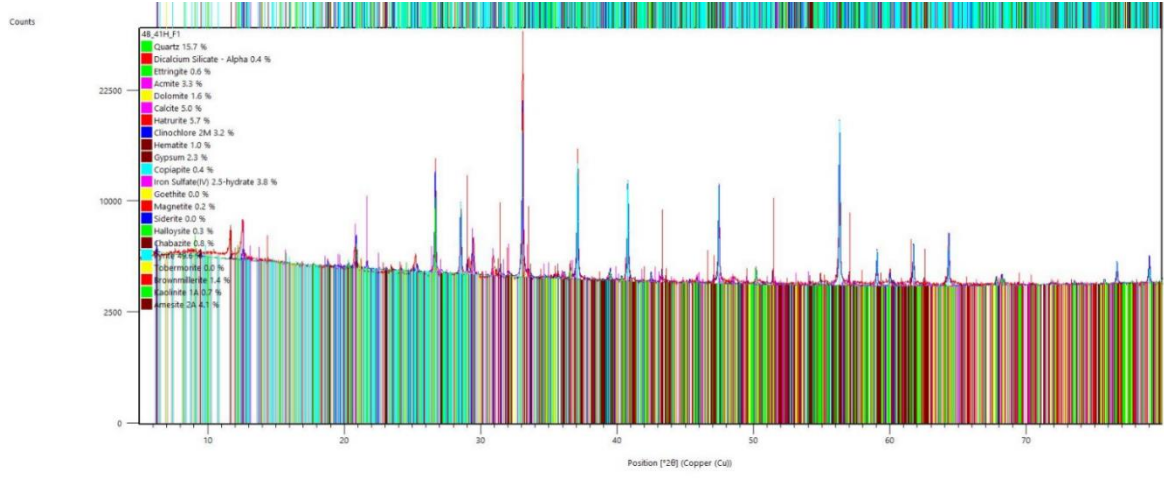


Şekil 28. Numunelerin kinetik test sonu XRD sonuçları

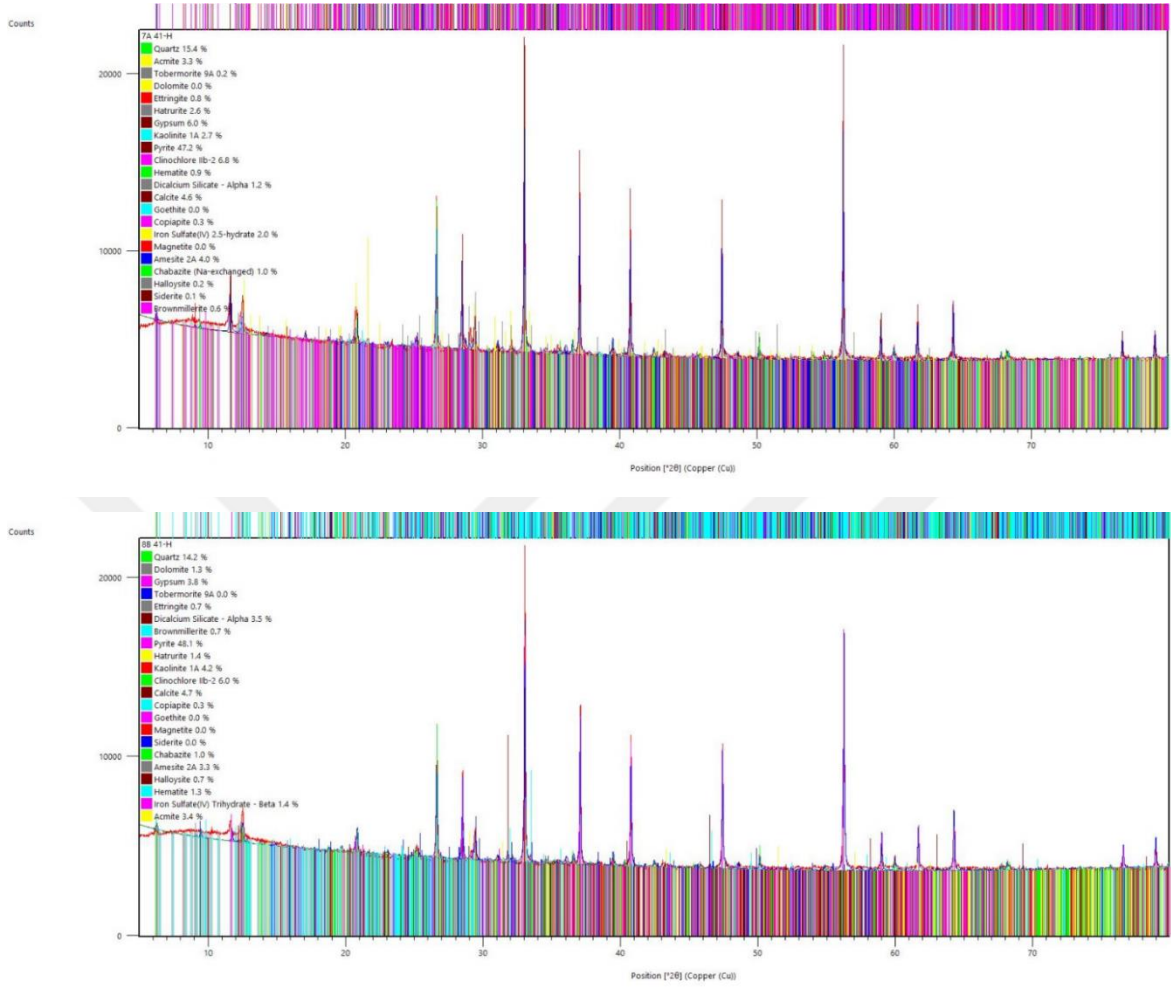
Şekil 28'in devamı



Şekil 28'in devamı



Şekil 28'in devamı



3.13. Mikroyapı (MIP) Analizleri

Mikroyapıya yönelik civalı porozimetre (MIP) analizleri KTÜ Macun Dolgu laboratuvarında Micrometrics Autopore MIP cihazıyla yapılmıştır.

28 günlük kür süresi sonunda kinetik nem hücresi testlerine tabi tutulan numunelerin eş değer numunelerinden hazırlanan ÇMD numuneleri üzerinde yapılan porozite analizlerine göre porozite parametreleri Tablo 22’de verilmiştir. Toplam porozite, makro porozite ve mezo porozite değerlerin birbirine oldukça yakındır.

Yapılan MIP analizlerine göre ÇMD serileri için ortalama toplam gözenek miktarı %40.38, ortalama makro gözenek miktarı 34.63% ve mezo gözenek miktarı ortalama %5.77 olup, ortalama değerlerden sapmaları sırasıyla ortalama %1.44, %2.15 ve %4.16’dır. Gözenek

miktarlarının ortalama değerlerden oldukça düşük sapma göstermelerinin bütün ÇMD numunelerinin eş zamanlı olarak aynı karışım malzemesinden hazırlanmasına bağlanmaktadır (Tablo 22).

Tablo 22. 28 günlük küresi sonunda testler öncesinde ÇMD numunelerinin porozite parametreleri

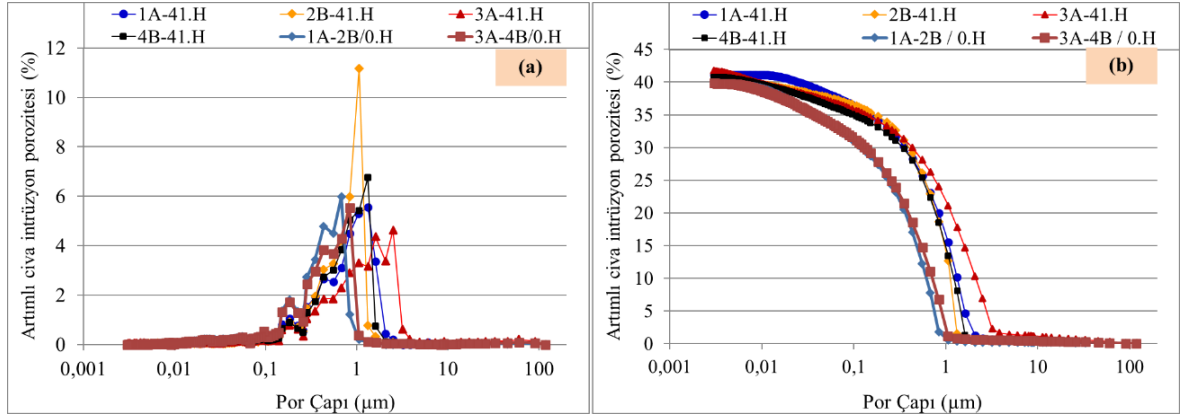
Seri No	Kritik porozite çapı d_k ; (μm)	Eşik porozite çapı d_e ; (μm)	Orta boyutlu porozite n_{mezo}^* (%)	Büyük boyutlu porozite n_{makro}^* (%)	Toplam porozite n_{top} (%)
1-A	0.68	1.33	5.77	33.90	39.67
2-B	0.68	1.33	5.77	33.90	39.67
3-A	0.83	1.62	5.74	34.08	40.39
4-B	0.83	1.62	5.74	34.08	40.39
5-A	0.68	1.07	5.97	34.42	40.39
6-B	0.68	1.07	5.97	34.42	40.39
7-A	0.68	1.06	5.44	35.44	40.88
8-B	0.68	1.06	5.44	35.44	40.88

* 2nm-50nm arasındaki gözenek boyutu miktarı mesoporozite (orta boyutlu gözenek miktarı), 50 nm'den büyük boyutlu gözenekler ise makroporozite (büyük boyutlu gözenek miktarı) olarak alınmıştır ((IUPAC, 1972) sınıflandırması)

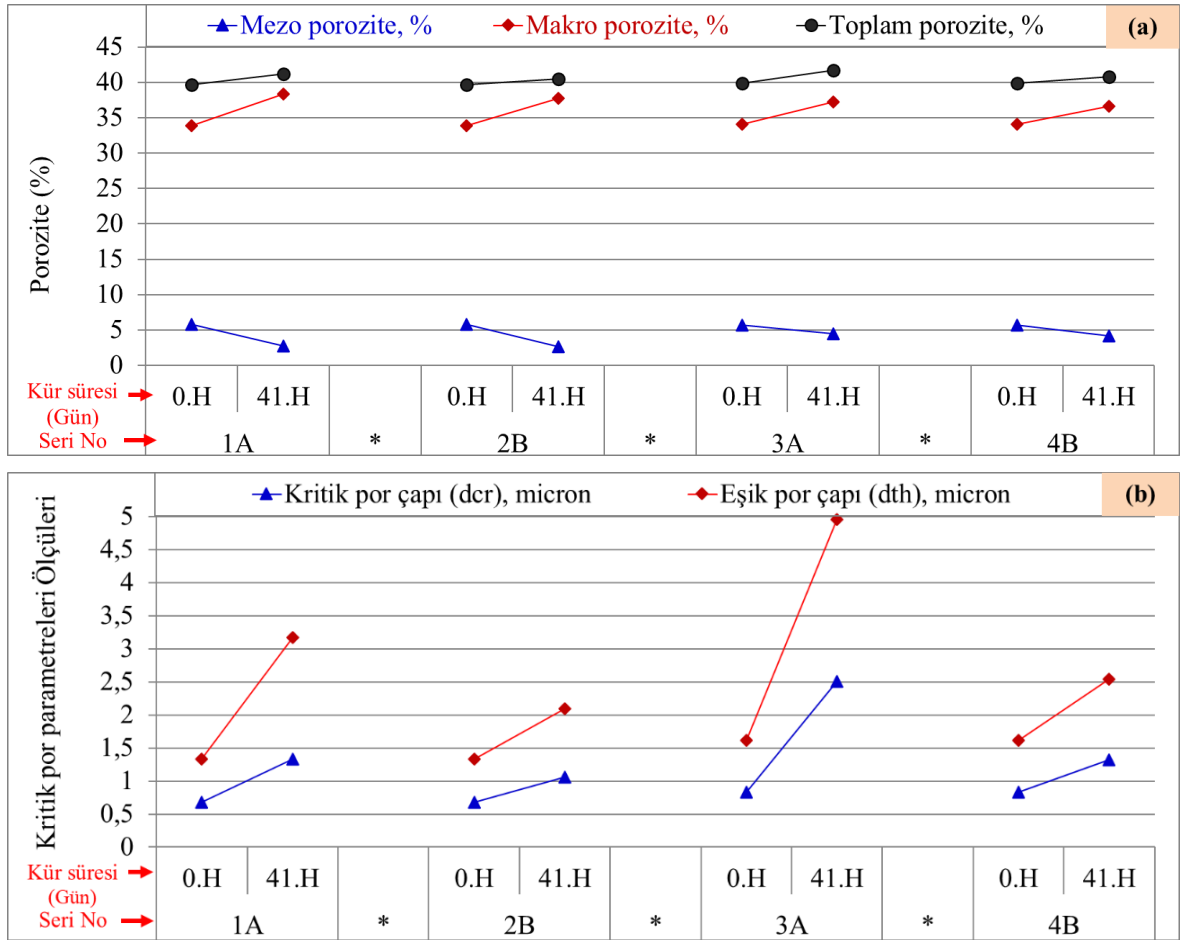
Numunelerin kinetik test sonrası mikroyapı özellikleri aşağıda verilmiştir.

3.13.1. Numune Yüksekliğine Bağlı (katı/sıvı=1) Porozite Özelliklerinin Değerlendirilmesi

Şekil 29'da numune yüksekliğine bağlı olarak mikroyapıdaki değişim görülmektedir. Kinetik testler öncesinde poroziteli yapı biraz daha kompakt iken kür süresinin artması ile birlikte gerek artımlı porozite gerekse toplam porozite eğrileri iri por çapı tarafına doğru kaymıştır. Bununla birlikte kinetik testler sonunda mezoporozite azalmış, makroporozite artmış, kritik ve eşik por çapları irileşmiştir (Şekil 30). Numune kalınlığının artmasıyla konsolidasyon etkisi ve B prosedürüne de bağlı olarak porozitenin azaldığı gözlenmiştir.



Şekil 29. Numune yüksekliğinin kinetik testler sonunda mikroyapıya etkisi (a,b)



Şekil 30. Numune yüksekliğine bağlı porozite parametrelerinin kinetik testler sonunda değişimi (a,b)

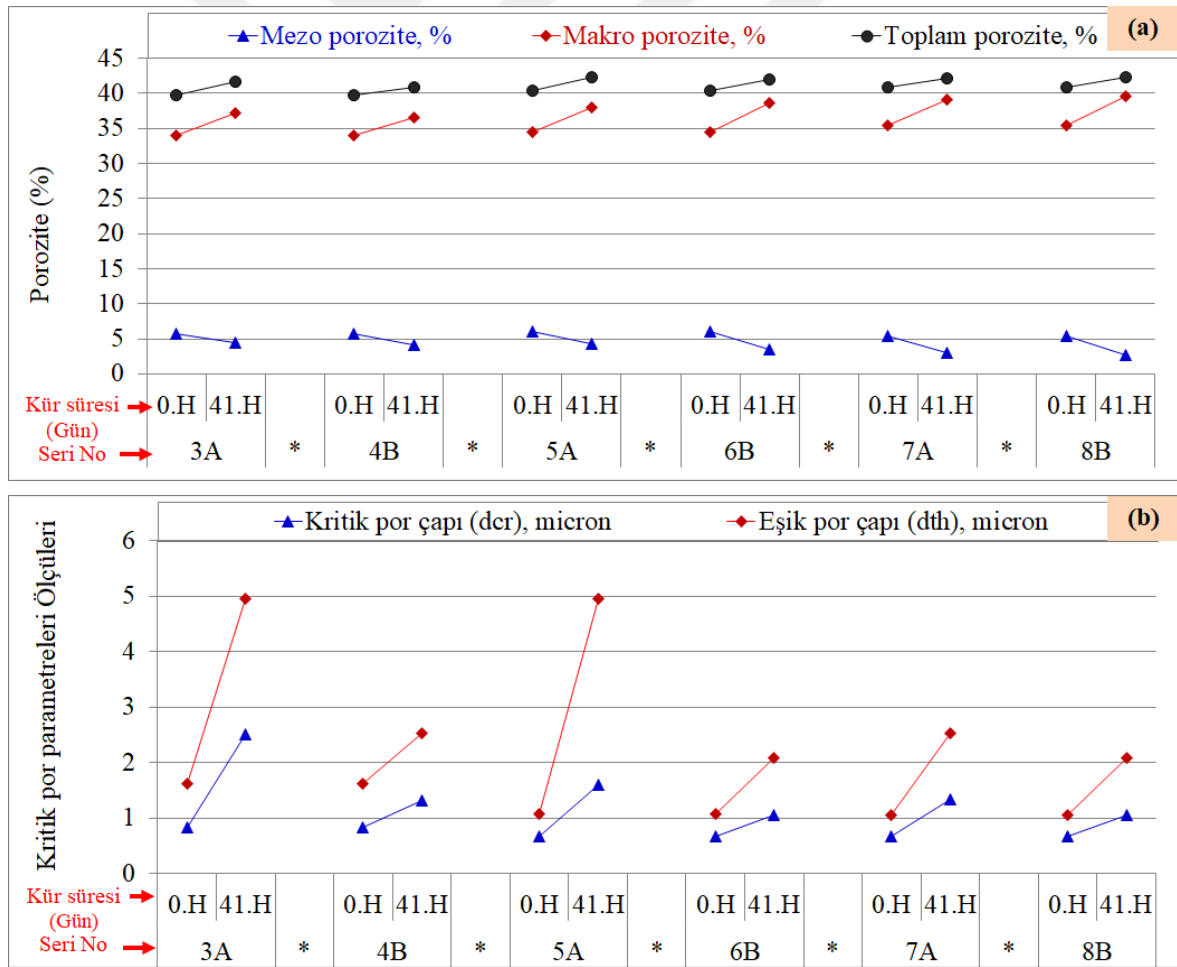
3.13.2. Sıvı /Katı Oranına Bağlı Porozite Özelliklerinin Değerlendirilmesi

ÇMD bünyesinden sıvı/katı oranının 1,2 ve 4 kat olarak su geçişi durumunda poroziteli yapının değişimi Şekil 31a,b’de verilmiştir. Bütün numunelerin toplam poroziteleri

başlangıca göre artmıştır. Genel olarak bakıldığında B prosedürüne tabi tutulan numunelerin toplam porozitesinin A prosedürüne tabi tutulan numunelerin toplam porozitesinden düşük olduğu sonucu elde edilmiştir.

Kinetik deneyler öncesine göre bütün numunelerde mezopor miktarı azalırken, makro porozite artmıştır. Sıvı/katı oranının artmasına bağlı olarak mezoporozite oranı azalırken doğru orantılı bir şekilde macro porozite oranı artmıştır. Yani en düşük mezoporozite oranı ile en yüksek makroporozite oranı sıvı/katı oranı=4 numunesine aittir. Dolayısıyla sıvı geçiş miktarının artmasına bağlı olarak gözeneklerin iriliklerinin arttığı görülmektedir (Şekil 31a).

ÇMD bünyesinde akışkan transferinden sorumlu ana parametre olan dcr bütün numunelerde başlangıç değerine göre artmıştır. Diğer taraftan, ÇMD bünyesine sıvı girişinden sorumlu parametre olan dth de kritik por çapına benzer şekilde irileşmiştir (Şekil 31).



Şekil 31. Sıvı /katı oranına bağlı porozite özellikleri

3.13.3. Kinetik Testlere Tabi Tutulan ÇMD Numunelerinin Porozite Özelliklerinin Genel Olarak Değerlendirilmesi

ÇMD numunelerinin kinetik testlerden sonra toplam poroziteleri artmıştır. Mezoporozite miktarı başlangıca göre azalırken, makroporozite miktarları bütün numunelerde artmıştır.

Benzer şekilde kritik por ile eşik por çapları irileşmiştir. Poroziteli yapının bu şekilde değişmesinde kuru havaya maruz bırakma senaryosunun oldukça etkili olduğu görülmüştür.



4. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, sülfürlü maden atıklarının yeraltında çimentolu macun dolgu (ÇMD) olarak depolanması durumunda AMD potansiyeli ve yeraltı sularına ağır metal salınımı potansiyeli araştırılmıştır. Bu kapsamda “numune yüksekliği”, “havalandırma koşulları (A ve B prosedürü)” ve “ÇMD bünyesinden 1,2 ve 4 kat sıvı/katı oranında sıvı geçmesi” durumunda su kalitesine etkileri 41 haftalık kinetik nem hücresi testleri ile araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir:

Katı ÇMD numuneleri 41 haftalık testler sonunda bazik yapısını korumuştur. Başlangıçtaki yüksek sülfat iyonları erken kür sürelerinde hidrasyon ürünleri tarafından neredeyse tamamen tüketilmiştir.

Statik test sonuçlarına göre malzemelerdeki yüksek kükürt içeriği sebebi ile tüm numunelerde AMD potansiyeli olduğu, sülfata dayanıklı çimento kullanılarak hazırlanan macun dolgu numunelerinin atık numunesine kıyasla daha düşük AMD potansiyeli taşıdığı tespit edilmiştir.

Atık malzeme ile katı haldeki ÇMD numunelerinin kinetik test sonuçlarına göre pH, EC ve sülfat analizleri bakımında atık numunesi ÇMD numunelerinden farklı karakterde salınımlar gerçekleştirmiştir. Atık numunesinin erken haftalardan itibaren yüksek oksidasyona uğradığı, buna karşın ÇMD numunelerinin oksidasyon potansiyelinin çok daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durum başlıca ÇMD malzemesinin atığa kıyasla geçirimsiz ve katı yapıya sahip olmasından kaynaklanmıştır. Böylece atık numunesinde daha yüksek konsantrasyonlarda metalik salınımlar gerçekleşirken, ÇMD numunelerinde gerekçelen salınımlar atığa kıyasla oldukça düşük seviyelerde kalmıştır.

Ca, K, Na salınımlarının tüm numuneler için diğer metalik salınımlarına kıyasla daha yüksek seviyelerde gerçekleşmiştir. Ca salınımları genel olarak kuru hava-nemli hava döngüsüne tabi tutulan numunelerde daha yüksek seviyelerdedir.

Haftalık ortalama salınımlar çevresel açıdan incelendiğinde, kuru hava döngüsüne tabi tutulmayan ve açık hava koşullarına daha az maruz kalan seriler (B prosedürü ortamı) güvenli içme suyu limit değerleri içerisinde salınımlar gerçekleştirmiştir.

MIP analizlerine göre kinetik testler sonunda ÇMD numunelerinde gözenekli yapı irileşmiştir (ÇMD mikroyapısı biraz daha gözenekli hale gelmiştir). Başlangıca göre bütün

numunelerde mezoporozite miktarı azalırken, makroporozite ve toplam porozite miktarı artmıştır. Diğer taraftan, kritik por çapı ile eşik por çapı başlangıca göre en az iki kat artmıştır.

XRD analizlerinde de bu durum benzer şekilde elde edilmiş olup, özellikle kuru hava döngüsündeki numunelerde ikincil jips oluşumunun yaygın olduğu izlenmiştir.

Bu tez çalışmasından elde edilen sonuçlara göre:

1. Dolgu numunesinin havalandırmaya maruz kaldığı durumlar göz önünde bulundurulduğunda macun dolgu yüksekliği (numune kalınlığı) değişiminde numuneler (1-3 ve 2-4 nolu) arasında metal salınımı bakımından bariz bir fark oluşturmadığı görülmüştür. Bu sebeple metalik salınımlar aynı katı sıvı oranı korunduğu müddetçe dolgu yüksekliğinden etkilenmemektedir.
2. Katı sıvı oranı değişimi göz önünde bulundurulduğunda A ve B prosedürleri için istatistiksel analizlere göre salınım oranları, aralığı vb. göz önünde bulundurularak güvenli tarafta kalmak adına ÇMD'de metal salınımı vb. takibinde sürekli veya dönemsel oksidasyona kalma durumları için 3A ve üretim sonrasında ortama hava girişinin engellenmesi, ancak çevrede boşluk bulunması durumunda 4B koşullarının uygulanmasının uygun olduğu sonucu elde edilmiştir.
3. Havalandırma koşulları arasında ağır metal salınımı bakımından bariz bir fark olmadığından 3A koşullarının (kuru ve nemli hava ile bozunma koşulları), dolgunun hemen bitişik çevresinde kapalı boşluk olması ve dolgunun en az bir yüzeyinin bu boşluğa doğru açık olması durumunda 4B koşullarının (nemli/normal kapalı ortam koşulları) uygulanması uygundur.
4. ÇMD malzemelerinin uygulanacağı maden sahasının hidrojeolojik koşullarının önceden detaylı bir şekilde araştırıldıktan sonra ÇMD çalışması için kinetik test çalışmalarının boyutlandırılması gerekmektedir. Özellikle yeraltı su seviyesi ve debisi ile yeraltı kayaç litolojisinin (permabilite, masiflik, çatlaklı vb.) iyi analiz edilmesi ve bölgede uygulanacak üretim yöntemine bağlı olarak yapılacak dolgu stop dizayn parametrelerinin bu analizlerle uyumu irdelenmelidir. In-situ bulgular neticesinde saha koşullarını simüle edebilecek kinetik test yöntemi belirlenmeli ve ÇMD tasarımlarının AMD potansiyeli bu bilgiler ışığında değerlendirilmelidir.

5. ÖNERİLER

Doktora tezi olarak sunulan bu çalışma sonucunda, günümüzde macun dolgu uygulamasının devam ettiği işletmelerde daha önce yeraltı üretim boşluklarına yerleştirilmiş macun dolgudan karot ve bulunduğu ortamdan su örnekleri alınarak gerekli testlerin gerçekleştirilmesi, macun dolgunun yeraltı su kalitesine etkisinin anlaşılması bakımından daha gerçekçi sonuçlar verecektir. Bu tez çalışmasında hazırlanan çimentolu macun dolgu numuneleri 28 gün kürlendikten sonra >1 MPa dayanıma sahiptir. Endüstriyel uygulamalarda 0,1 ila 1 MPa dayanıma sahip macun dolgu yeraltına basıldığından dolayı, farklı dayanımdaki numuneler için de farklı permeabilite koşullarında bu testler yapılmalıdır. Macun dolgu uygulaması öncesi mevcut yeraltı su kalitesinin korunması için dolgunun madenin yeraltı üretim ve planlamasına uygun şekilde hazırlanması gerekmektedir. Ayrıca hazırlanan macun dolgunun işletmede uygulanabilirliği için ekonomik analizi de yapılmalıdır. Bu tez çalışmasının sülfürlü cevher zenginleştirme atıkları haricindeki altın ve gümüş içeren atıklar için de gerçekleştirilmesi çimentolu macun dolgu uygulamalarının gelişmesine katkı sağlayacaktır.

6. KAYNAKLAR

- Agarwal, A. K. (2019). Leaching behaviour of fly ash used for adsorption of different metal ions from the aqueous solution after cement-based solidification. *Journal of Materials and Engineering Structures «JMES»*, 5(4), 419-426.
- Aka, M. (2020). *Balıkesir ili balya ilçesinde terkedilmiş maden sahasında bulunan atıkların çevresel etkileri ve rehabilitasyonu*, Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, Aksaray.
- Akaryalı, E., Gücer, M. A., & Alemdağ, S. (2018). Atık barajı rezervuarı ve cevher stok alanlarında asit maden drenajı (AMD) oluşumunun değerlendirilmesi: Gümüşhane örneği. *Doğal Afetler ve Çevre Dergisi*, 4(2), 192-209.
- Akcil, A., & Koldas, S. (2006). Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of cleaner production*, 14(12-13), 1139-1145.
- ASTM. (2013). Standard test method for laboratory weathering of solid materials using a humidity cell. In *Annual book of ASTM standards ASTM 5744*, (p. 23).
- ASTM. (2017). Standard test method for accelerated leach test for diffusive releases from solidified waste and a computer program to model diffusive, fractional leaching from cylindrical waste forms. In *Annual book of ASTM standards ASTM C1308*.
- Baki, H. (2013). *Atık tane boyutunun sülfürlü atıklardan hazırlanan macun dolgu performansına etkisi*, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, Trabzon.
- Barnes, A., Bowell, R., Warrender, R., Sapsford, D., Sexsmith, K., Charles, J., Declercq, J., Santonastaso, M. & Dey, B. (2015). Comparison between long-term humidity cell testing and static net acid generation (NAG) tests: Potential for NAG use in preliminary mine site water quality predictions, 10th Int. Conf. on Acid Rock Drainage & Annual Conf. IMWA 2015 (ICARD-IMWA), Santiago / Chile. 10 s.
- Benzaazoua, M., Ouellet, J., Servant, S., Newman, P., & Verburg, R. (1999). Cementitious backfill with high sulfur content physical, chemical, and mineralogical characterization. *Cement and concrete research*, 29(5), 719-725.
- Benzaazoua, M., Bussière, B., Dagenais, A. M., & Archambault, M. (2004). Kinetic tests comparison and interpretation for prediction of the Joutel tailings acid generation potential. *Environmental geology*, 46, 1086-1101.
- Bouzaahzah, H., Benzaazoua, M., Bussiere, B., & Plante, B. (2015). ASTM normalized humidity cell kinetic test: protocol improvements for optimal sulfide tailings reactivity. *Mine Water and the Environment*, 34(3), 242-257.

- Bowell, R. J., Sapsford, D. J., Dey, M., & Williams, K. P. (2006). Protocols affecting the reactivity of mine waste during laboratory-based kinetic tests. *Proceedings of 7th ICARD, St Louis, MO, USA*, 247-270.
- Bull, A. J., & Fall, M. (2020). Thermally induced changes in metalloid leachability of cemented paste backfill that contains blast furnace slag. *Minerals Engineering*, 156, 106520.
- Cao, X., Wang, W., Ma, R., Sun, S., & Lin, J. (2019). Solidification/stabilization of Pb^{2+} and Zn^{2+} in the sludge incineration residue-based magnesium potassium phosphate cement: physical and chemical mechanisms and competition between coexisting ions. *Environmental Pollution*, 253, 171-180.
- Celik, M. Y., & Sabah, E. (2008). Geological and technical characterisation of Iscehisar (Afyon-Turkey) marble deposits and the impact of marble waste on environmental pollution. *Journal of environmental management*, 87(1), 106-116.
- Chapman, J., Hockley, D., Sexsmith, K., Arthur, B., & Donohue, S. (2003). Testing acid generation in cemented paste backfill. *Proceedings from the 6th International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD 2003)*, s. 863-867. Cairns Australia.
- Chen, Q. Y., Tyrer, M., Hills, C. D., Yang, X. M., & Carey, P. (2009). Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review. *Waste management*, 29(1), 390-403.
- Chiloane, N. M., & Mulenga, F. K. (2023). Revisiting factors contributing to the strength of cemented backfill support system: A review. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, 15(6), 1615-1624.
- Cihangir, F. (2011). *Aktifleştirilmiş yüksek fırın cürufunun macun dolguda bağlayıcı olarak kullanılabilirliğinin araştırılması*. K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Trabzon.
- Cihangir, F., & Akyol, Y. (2018). Mechanical, hydrological and microstructural assessment of the durability of cemented paste backfill containing alkali-activated slag. *International Journal of Mining, Reclamation and Environment*, 32(2), 123-143.
- Cihangir, F., Ercikdi, B., Kesimal, A., Ocak, S., & Akyol, Y. (2018). Effect of sodium-silicate activated slag at different silicate modulus on the strength and microstructural properties of full and coarse sulphidic tailings paste backfill. *Construction and Building Materials*, 185, 555-566.
- Cihangir, F., Ercikdi, B., Kesimal, A., Turan, A., & Deveci, H. (2012). Utilisation of alkali-activated blast furnace slag in paste backfill of high-sulphide mill tailings: Effect of binder type and dosage. *Minerals Engineering*, 30, 33-43.

- Cihangir, F., Ercikdi, B., Kesimal, A., Deveci, H., & Erdemir, F. (2015). Paste backfill of high-sulphide mill tailings using alkali-activated blast furnace slag: Effect of activator nature, concentration and slag properties. *Minerals engineering*, 83, 117-127.
- Cihangir, F., Koc, E., Orak, M., Deveci, T. Y., & Ercikdi, B. (2023). Importance of static tests for the prediction of amd potential of cemented paste backfill. *International Multidisciplinary Scientific GeoConference: SGEM*, 23(1.1), 349-355.
- Coussy, S., Benzaazoua, M., Blanc, D., Moszkowicz, P., & Bussière, B. (2011). Arsenic stability in arsenopyrite-rich cemented paste backfills: a leaching test-based assessment. *Journal of Hazardous Materials*, 185(2-3), 1467-1476.
- Çetiner, E. G., Ünver, B., & Hindistan, M. A. (2006). Maden atıkları ile ilgili mevzuat: Avrupa Birliği ve Türkiye. *Madencilik Dergisi*, 45(1), 23-34.
- Çevre ve Şehircilik Bakanlığı (2015a). “Atık Yönetimi Yönetmeliği”. <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2015/04/20150402-2.htm>. Son erişim tarihi: 12 Ocak 2024.
- Çevre ve Şehircilik Bakanlığı (2015b). “Maden Atıkları Yönetmeliği”. <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2015/07/20150715-3.htm>. Son erişim tarihi: 12 Ocak 2024.
- Çiftçi, H., & Akçıl, A. (2006). Asidik maden drenajının (AMD) giderilmesinde uygulanan biyolojik yöntemler. *Madencilik Dergisi*, 45(1), 35-45.
- Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü. (2020). Macun dolgu uygulamasının yeraltı suları üzerine etkilerine yönelik değerlendirmede kullanılacak standart/kriter hakkında görüş. DSİ Genel Müdürlüğü Jeoteknik Hizmetler ve YAS Dairesi Başkanlığı, Ankara, s 2.
- Devos K, Verburg, R.K., (2006). Cemented paste backfill leachate characteristics - Snap lake diamond mine, *7th International Conference on Acid Rock Drainage*, s. 476-493. Missouri, USA.
- EA NEN. (2004). Leaching Characteristics of Moulded or Monolithic Building and Waste Materials. Determination of Leaching of Inorganic Components with the Diffusion test, The Tank Test, Bristol, EA NEN 7375, UK.
- EN. (2011). Characterization of waste - Static test for determination of acid potential and neutralisation potential of sulfidic waste, *BSI standards publication*, (p.30).
- EPA. (1994). Acid mine drainage prediction, technical document, *U.S. Environmental Protection Agency Office of Solid Waste Special Waste Branch*, U.S.A., SW Washington, (p.52).

- EPA, (2009). National primary drinking water regulations. https://www.epa.gov/sites/production/files/201606/documents/npwdr_complete_table.pdf. Accessed 01 January 2024.
- Erçikdi, B. (2009). *Mineral ve kimyasal katkı maddelerinin macun dolgu performansına etkisi*, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Trabzon.
- Ercikdi, B., Cihangir, F., Kesimal, A., Deveci, H., & Alp, İ. (2009). Utilization of industrial waste products as pozzolanic material in cemented paste backfill of high sulphide mill tailings. *Journal of hazardous materials*, 168(2-3), 848-856.
- Ercikdi, B., Cihangir, F., Kesimal, A., Deveci, H., & Alp, İ. (2010). Utilization of water-reducing admixtures in cemented paste backfill of sulphide-rich mill tailings. *Journal of hazardous materials*, 179(1-3), 940-946.
- Ercikdi, B., Cihangir, F., Kesimal, A., Deveci, H., & Alp, İ. (2012). Tesis atıklarının yönetiminde macun dolgu teknolojisi. *Madencilik Türkiye*, 24, 54-59.
- Ercikdi, B., Külekci, G., & Yılmaz, T. (2015). Utilization of granulated marble wastes and waste bricks as mineral admixture in cemented paste backfill of sulphide-rich tailings. *Construction and Building Materials*, 93, 573-583.
- Ercikdi, B., Cihangir, F., Kesimal, A., & Deveci, H. (2017). Practical importance of tailings for cemented paste backfill. *Paste tailings management*, 7-32.
- Erçikdi, B., Cihangir, F., Kesimal, A., Deveci, H., Eğriboyunoğlu, M., Yılmaz, K. (2017). Macun dolgunun çevresel etkileri: ÇBİ deneyimi, *Uluslararası madencilik ve çevre sempozyumu*, ISME2017, 27-29 Eylül 2017, Bodrum, s. 359-385.
- Erguler, G.K. (2012). Sülfürlü bir maden sahasında asit maden drenaj oluşum potansiyelinin belirlenmesi ve modellenmesi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen bilimleri enstitüsü, Yüksek lisans tezi, Kütahya, s. 267.
- Erguler, G. K., Erguler, Z. A., Akcakoca, H., & Ucar, A. (2014). The effect of column dimensions and particle size on the results of kinetic column test used for acid mine drainage (AMD) prediction. *Minerals Engineering*, 55, 18-29.
- E.C. (2009). Reference document on best available techniques for management of tailings and waste-Rock in mining activities, European Commission, 427-435.
- Fall, M., & Benzaazoua, M. (2005). Modeling the effect of sulphate on strength development of paste backfill and binder mixture optimization. *Cement and Concrete Research*, 35(2), 301-314.
- Fernández-Caliani, J. C., & Barba-Brioso, C. (2010). Metal immobilization in hazardous contaminated minesols after marble slurry waste application. A field assessment at the Tharsis mining district (Spain). *Journal of hazardous materials*, 181(1-3), 817-826.

- Frostad, S., Klein, B., & Lawrence, R. W. (2002). Evaluation of laboratory kinetic test methods for measuring rates of weathering. *Mine Water and the Environment*, 21, 183-192.
- Genty, T., Bussière, B., Potvin, R., Benzaazoua, M., & Zagury, G. J. (2012). Dissolution of calcitic marble and dolomitic rock in high iron concentrated acid mine drainage: application to anoxic limestone drains. *Environmental earth sciences*, 66, 2387-2401.
- Grice, T. (1998). Underground mining with backfill. *2nd Annual Summit æ Mine Tailings Disposal Systems, Brisbane*, Nov, 24-25.
- Hamberg, R. (2018). *Cementation of cyanidation tailings—Effects on the release of As, Cu, Ni and Zn*. Department of civil, Environmental and natural resources engineering, Doctora thesis, Luleå University of Technology. Sweden, s. 100.
- Hamberg, R., Maurice, C., & Alakangas, L. (2018). The formation of unsaturated zones within cemented paste backfill mixtures—effects on the release of copper, nickel, and zinc. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 20809-20822.
- Hassani, F. P., & Archibald, J. F. (1998). *Mine backfill handbook*. Montreal: Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum.
- Horkoss, S., Escadeillas, G., Rizk, T., & Lteif, R. (2016). The effect of the source of cement SO_3 on the expansion of mortars. *Case Studies in Construction Materials*, 4, 62-72.
- Jiao, H. Z., Wu, A. X., Wang, H. J., Yang, S. K., Li, R., & Xiao, Y. T. (2011). The influence of cemented paste backfill on groundwater quality. *Procedia Earth and Planetary Science*, 2, 183-188.
- Karadeniz, M. (2008). *Sülfürlü Madenlerin Sorunu: Asit Maden Drenajı ve Çözümü*. TMMOB Maden Mühendisleri Odası.
- Karapınar, N. (2009). Maden atık yönetimi; Macun teknolojisi kullanımı, *Bilimsel madencilik dergisi*, 48(1): 31-42.
- Karapınar, N. (2011). Maden Atık Alanlarının Kapatılması-Örtü Kaplamalar, *Bilimsel Madencilik Dergisi*, 50(1), 3-21.
- Kesimal, A., Yılmaz, E., Ercikdi, B., Alp, İ., & Deveci, H. (2005). Effect of properties of tailings and binder on the short-and long-term strength and stability of cemented paste backfill. *Materials Letters*, 59(28), 3703-3709.
- Kesimal, A., Deveci, H., Alp, İ., Erçikdi, B., Cihangir, F., & Turan, A. (2010). Mineral ve kimyasal katkı maddelerinin sülfürlü atıklardan üretilen macun dolgunun kısa ve uzun dönemdeki performansına etkisinin incelenmesi.
- Kesimal, A., Yılmaz, E., Erçikdi, B., Alp, İ., Yumlu, M., & Özdemir, B. (2012). Yeraltı Madenciliğinde Macun Dolgu Teknolojisi-Örnek Uygulama. *İstanbul Yerbilimleri Dergisi*, 16(2).

- Koç, E. (2022). *Sülfürlü tesis atığından üretilen çimentolu macun dolgu malzemesinin çevresel etkilerinin araştırılması*, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Trabzon. 153 s.
- Koc, E., Cihangir, F., & Ercikdi, B. (2023). Geochemical evaluation of sulfidic tailings and cemented paste backfill with respect to environmental impacts. In *Managing Mining and Minerals Processing Wastes* (pp. 47-70). Elsevier.
- Kuyucak, N. (2002). Acid mine drainage prevention and control options. *CIM bulletin*, 96-102.
- Landriault, D. (2001). Backfill in underground mining. *Underground mining methods: engineering fundamentals and international case studies*, 601-614.
- Lapakko, K. Metal mine rock and waste characterization tools: An overview, Int. Inst. for Environ. and Dev., <http://pubs.iied.org/pubs/pdfs/G00559.pdf>. 10 Haziran 2022.
- Lapakko, K. A., & White III, W. W. (2000, May). Modification of the ASTM 5744-96 kinetic test. In *Proc. from the Fifth International Conference on Acid Rock Drainage. SME, Littleton, CO* (pp. 631-639).
- Lawrence, R. W., Ritcey, G. M., & Poling, G. W. (1989). Strategies for the prediction of acid mine drainage.
- Lawrence, R. W., & Scheske, M. (1997). A method to calculate the neutralization potential of mining wastes. *Environmental Geology*, 32, 100-106.
- Lawrence, R. W., & Wang, Y. (1997, May). Determination of neutralization potential in the prediction of acid rock drainage. In *Proc. 4th International Conference on Acid Rock Drainage, Vancouver, BC* (pp. 449-464).
- Lei, L. Q., Song, C. A., Xie, X. L., Li, Y. H., & Fei, W. A. N. G. (2010). Acid mine drainage and heavy metal contamination in groundwater of metal sulfide mine at arid territory (BS mine, Western Australia). *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20(8), 1488-1493.
- MEND. (2006). Paste backfill geochemistry-Environmental effects of leaching and weathering. *Mine Environmental Neutral Drainage (MEND) Program*, s. 73, Canada.
- Marchant, P. M., & Lawrence, R. W., (1989). Acid rock drainage prediction manual. *MEND/NEDEM Report*, 1.
- Moran, P., Christoffersen, L., Gillow, J., & Hay, M. (2013, February). Cemented Tailings Backfill–It’s Better, Now Prove It. In *SME Annual Meeting, Denver, CO. February* (pp. 24-27).
- Morin, K. A., & Hutt, N. M. (2001). *Environmental geochemistry of minesite drainage: Practical theory and case studies, Digital Edition*. MDAG Publishing (www.mdag.com), Surrey, British Columbia.

- Niu, M., Li, G., Wang, Y., Li, Q., Han, L., & Song, Z. (2018). Comparative study of immobilization and mechanical properties of sulfoaluminate cement and ordinary Portland cement with different heavy metals. *Construction and Building Materials*, 193, 332-343.
- Okumuşoğlu, D. (2009). *The investigation of the influence of mining activities on surface and subsurface water quality*, DEÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi, İzmir.
- Onargan, T., Köse, H., Deliormanlı, A.H. (2006). *Mermer*, T.M.M.O.B. Maden Mühendisleri Odası, 6. Baskı, s. 336.
- Oncel, M. S., Muhcu, A., Demirbas, E., & Kobya, M. (2013). A comparative study of chemical precipitation and electrocoagulation for treatment of coal acid drainage wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(4), 989-995.
- Özer, Ş. (2012). *Farklı çimentoların betondaki karbonatlaşmaya etkisi/An investigation of the effect of different cements on concrete carbonation*, Fırat Üniversitesi Fen bilimleri enstitüsü, Yüksek lisans tezi, Elazığ, s. 106.
- Quispe, D., Pérez-López, R., Acero, P., Ayora, C., Nieto, J. M., & Tucoulou, R. (2013). Formation of a hardpan in the co-disposal of fly ash and sulfide mine tailings and its influence on the generation of acid mine drainage. *Chemical Geology*, 355, 45-55.
- Plante, B., Bussière, B., & Benzaazoua, M. (2012). Static tests response on 5 Canadian hard rock mine tailings with low net acid-generating potentials. *Journal of Geochemical Exploration*, 114, 57-69.
- Price, W. A., & Kwong, Y. J. (1997). Waste rock weathering, sampling and analysis: Observations from the British Columbia Ministry of Employment and Investment database. In *Proceedings of 4th International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD)*, Vancouver (pp. 31-45).
- Price, W.A. (2009). Prediction manual for drainage chemistry from sulphidic geologic materials, MEND Rep., 579 s, http://mend-nedem.org/wp-content/uploads/1.20.1_PredictionManual.pdf. 10 Haziran 2022.
- Schafer, W. (2016). Geochemical evaluation of cemented paste tailings in a flooded underground mine. In *Annual Meeting of the International-Mine-Water-Association (IMWA2016)*, Freiberg Germany, s. 714-724.
- Seipel, K. S., Sheumaker, D. L., & Kirk, L. B. (2017). Kinetic tests of non-amended and cemented paste tailings geochemistry in subaqueous and subaerial settings. In *13th International Mine Water Association Congress*, June, Lappeenranta, Finland, (Vol. 830, p. 835).
- Sobek, A. A. (1978). *Field and laboratory methods applicable to overburdens and minesoils*. Industrial Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency.

- Taha, R. A., & Pradeep, M. R. (1997). The use of fly ash-stabilized sand mixtures as capping materials for landfills. *ASTM Special Technical Publication*, 1275, 172-180.
- Tariq, A., & Nehdi, M. (2007). Developing durable paste backfill from sulphidic tailings. In *Proceedings of the institution of civil engineers-waste and resource management* (Vol. 160, No. 4, pp. 155-166).
- Tozsin, G., Arol, A. I., Oztas, T., & Kalkan, E. (2014). Using marble wastes as a soil amendment for acidic soil neutralization. *Journal of environmental management*, 133, 374-377.
- Tozsin, G., Oztas, T., Arol, A. I., Kalkan, E., & Duyar, O. (2014). The effects of marble wastes on soil properties and hazelnut yield. *Journal of Cleaner Production*, 81, 146-149.
- Tozsin, G., Oztas, T., Arol, A. I., & Kalkan, E. (2015). Changes in the chemical composition of an acidic soil treated with marble quarry and marble cutting wastes. *Chemosphere*, 138, 664-667.
- TS. (2005). İnsani tüketim amaçlı sular hakkında yönetmelik, T.C. Sağlık Bakanlığı, TS 266, Ankara.
- Türker, P., Erdoğan, B., Katnaş, F., & Yeğinoğlu, A. (2009). Türkiye'deki uçucu küllerin sınıflandırılması ve özellikleri, ARGE Y03.03, Ankara, s. 102.
- TÜİK. (2016). Termik santral su, Atıksu ve atık istatistikleri, <http://www.tuik.gov.tr/PreHaberBultenleri.do?id=24873> Son erişim tarihi: 20 Ekim 2023.
- US EPA. (2013). Mass transfer rates of constituents in monolithic or compacted granular materials using a semi-dynamic tank leaching procedure, Test methods for evaluating solid waste, Physical/chemical methods, *Office of Wastewater Management*, Washington DC.
- Vermaak-Potgieter, S. S., Potgieter, J. H., Monama, P., & Van Grieken, R. (2006). Comparison of limestone, dolomite and fly ash as pre-treatment agents for acid mine drainage. *Minerals Engineering*, 19(5), 454-462.
- Verburg, R., Atkin, S., Hansen, B., & McWharther, D. (2000). Subaqueous and subaerial kinetic testing of paste tailings. *Proceedings of international conference on acid rock drainage (ICARD)*. Denver, USA, 877-891.
- Verburg, R. B. (2001). Use of paste technology for tailings disposal: potential environmental benefits and requirements for geochemical characterization. In *IMWA Symposium* (Vol. 2001, p. 13).
- Wang, Y., Cao, Y., Cui, L., Si, Z., & Wang, H. (2020). Effect of external sulfate attack on the mechanical behavior of cemented paste backfill. *Construction and Building Materials*, 263, 120968.

- Wet, L. (2012). The use of kinetic testing to simulate and predict acid rock drainage, *Test & measurement conference*.
- White Iii, W., Lapakko, K. A., & Cox, R. L. (1997). Static-test methods most commonly used to predict acid-mine drainage: Practical guidelines for use and interpretation. *Reviews in economic geology*, 6, 325-338.
- Xenidis, A., Mylona, E., & Paspaliaris, I. (2002). Potential use of lignite fly ash for the control of acid generation from sulphidic wastes. *Waste management*, 22(6), 631-641.
- Yang, Y., Zhao, T., Jiao, H., Wang, Y., & Li, H. (2020). Potential effect of porosity evolution of cemented paste backfill on selective solidification of heavy metal ions. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(3), 814.
- Yılmaz, T., Ercikdi, B., & Deveci, H. (2018). Utilisation of construction and demolition waste as cemented paste backfill material for underground mine openings. *Journal of environmental management*, 222, 250-259.
- Yılmaz, E. (2003). *Sülfür içeren maden atıklarından hazırlanan çimentolu macun dolgu örneklerinin dayanım özelliklerinin incelenmesi*, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, s. 117, Trabzon.
- Yılmaz, T. (2019). *Asit nötralize edici malzemeler kullanılarak sülfürlü atıklardan duraylı macun dolgu üretiminin araştırılması*, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, s. 153, Trabzon.
- Yılmaz, T., Ercikdi, B., & Cihangir, F. (2020). Evaluation of the neutralization performances of the industrial waste products (IWPs) in sulphide-rich environment of cemented paste backfill. *Journal of environmental management*, 258, 110037.
- Yılmaz, T., Ercikdi, B., & Deveci, H. (2021). Evaluation of geochemical behaviour of flooded cemented paste backfill of sulphide-rich tailings by dynamic-tank leaching test. *International Journal of Mining, Reclamation and Environment*, 35(5), 336-355.
- Yılmaz, T., & Ercikdi, B. (2022). Effect of construction and demolition waste on the long-term geo-environmental behaviour of cemented paste backfill. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 19(5), 3701-3714.
- Yılmaz, T., & Ercikdi, B. (2022). Effect of calcitic and dolomitic limestones on environmental behavior of cemented paste backfill. *Bilimsel Madencilik Dergisi*, 61(1).
- Yörükoğlu, A., & Karadeniz, M. (2003). Asit maden drenajı kestirim yöntemlerinin karşılaştırılması, Türkiye 18. *Uluslararası Madencilik Kongresi ve Sergisi*, Antalya, 125-131.
- Yumlu, M. (2020). Macun dolgu metoduna ilişkin genel çerçeve ve uluslararası uygulamalar, Macun dolgu tahkimat sisteminin teknik, çevresel ve mevzuat açısından değerlendirilmesi çalıştay, *Türkiye Madenciler Derneği*, 26 Ağustos 2020, Ankara.

- Zheng, J., Guo, L., Sun, X., Li, W., & Jia, Q. (2018). Study on the strength development of cemented backfill body from lead-zinc mine tailings with sulphide. *Advances in Materials Science and Engineering*, s. 9.
- Zheng, J., Sun, X., Guo, L., Zhang, S., & Chen, J. (2019). Strength and hydration products of cemented paste backfill from sulphide-rich tailings using reactive MgO-activated slag as a binder. *Construction and Building Materials*, 203, 111-119.
- Z. Su., Chen, Q., Zhang, Q., & Zhang, D. (2019). Recycling lead–zinc tailings for cemented paste backfill and stabilisation of excessive metal. *Minerals*, 9(11), 710.



ÖZGEÇMİŞ

Mürsel ORAK, ilk, orta ve lise eğitimini Gümüşhane-Merkez’de tamamladı. 2010’da Karadeniz Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümünde lisans eğitimine başladı. 06 Haziran 2015’te lisans eğitimini, bölüm birincisi olarak tamamladı. Aynı yıl içerisinde KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. Bir yıl KTÜ Yabancı Diller Yüksek Okulunda İngilizce hazırlık programına devam etti. Yüksek lisans eğitimi sırasında 3 ay Oviedo Üniversitesinde (İspanya) Erasmus programı kapsamında gönüllü staj eğitimi gördü. 04 Ocak 2019’da KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsünden “Maden Yüksek Mühendisi” olarak mezun oldu ve aynı anabilim dalında doktora eğitimine başladı. 25 Aralık 2019’da Gümüşhane Üniversitesi Gümüşhane Meslek Yüksekokulu Madencilik ve Maden Çıkarma Bölümüne öğretim görevlisi olarak atandı. Halen Maden Mühendisliği Anabilim Dalında doktora eğitimine devam eden Mürsel ORAK, 3 adet TÜBİTAK 1001 projesinde bursiyer olarak görev almıştır.