



Original Research / Orijinal Araştırma

### Kalsitik ve dolomitik kireçtaşlarının çimentolu macun dolgunun çevresel davranışına etkisi

### *Effect of calcitic and dolomitic limestones on environmental behavior of cemented paste backfill*

Tekin Yılmaz<sup>a,\*</sup>, Bayram Erçikdi<sup>b,\*\*</sup><sup>a</sup> Abdullah Gül Üniversitesi, Nanoteknoloji Mühendisliği Bölümü, Kayseri, TÜRKİYE<sup>b</sup> Karadeniz Teknik Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Trabzon, TÜRKİYE

Geliş-Received: 8 Temmuz - July 2021 • Accepted: 27 Eylül - September 2021

ÖZ

Çimentolu macun dolgunun (ÇMD) dayanım ve duraylılığını iyileştirmek için ÇMD'de bağlayıcı veya atık yerine alkali özelliğe sahip birçok malzeme ikame veya ilave olarak kullanılmaktadır. Fakat bu alkali malzemelerin ÇMD'nin yeraltı suyu kirliliği üzerindeki etkisinin kapsamlı bir şekilde araştırılması gerekmektedir. Bu çalışmada, ÇMD karışımında sülfürlü maden atığı (S-MA) yerine ikame (ağırlıkça %10) olarak kalsitik ve dolomitik kireçtaşı (KK ve DK) kullanılmasının ÇMD'nin uzun dönem çevresel davranışına etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla, ÇMD numuneleri 360 güne kadar dinamik tank liçi testlerine tabi tutulmuş ve elde edilen sızıntı suları üzerinde pH, sülfat ( $SO_4^{2-}$ ) ve ağır metal analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, mineraloji ve mikroyapı özelliklerinin ÇMD'nin çevresel davranışına etkisi X-ışınları difraktometre ve porozite testleri ile incelenmiştir. Bulgular, KK ve DK kullanımı ile sızıntı suyu pH'nın alkali seviyelerde seyrettiğini ve  $SO_4^{2-}$  salınımının önemli ölçüde azaltıldığını göstermiştir. Dahası, KK ve DK ikameli ÇMD numunelerindeki daha yoğun mikroyapı ÇMD'den ağır metallerin (Cu, Mo ve Pb hariç) salınımının engellenmesine veya büyük ölçüde azaltılmasına katkı sağlamıştır. Sonuçlar, ÇMD'nin mekanik özelliklerinin yanısıra yeraltı suyu kirliliği üzerindeki etkisinin de dikkatle değerlendirilmesinin gerektiğini ortaya koymaktadır.

**Keywords:** Kalsitik-dolomitik kireçtaşı, Çevresel davranış, Dinamik tank liçi, Ağır metal

A B S T R A C T

To enhance the strength and stability of cemented paste backfill (CPB), many alkaline materials are utilised as replacement or additive to binder or tailings in CPB. However, the effect of these materials on groundwater pollution of CPB needs to be comprehensively investigated. In this study, effects of the utilization of calcitic and dolomitic limestone (CL and DL) as replacement (10 wt.%) to sulphide mine tailings (S-MT) in CPB mixture on the long-term environmental behaviour of CPB were investigated. For this purpose, CPB samples (CPBs) were subjected to dynamic tank leaching tests over 360-days and the analyses of pH, sulphate ( $SO_4^{2-}$ ) and heavy metals (HMs) on the leachates were carried out. The effects of mineralogy and microstructure on the environmental behavior of CPBs were also examined by X-ray diffractometry and porosity tests. The findings showed that with the utilization of CL and DL, the pH of leachates remained at alkaline levels and the release of  $SO_4^{2-}$  was significantly reduced. Furthermore, the denser microstructure in CPBs of CL and DL contributed to be prevented or be remarkably reduced the HMs-releases (except Cu, Mo and Pb). The results reveal that the mechanical properties of CPB as well as its impact on the groundwater pollution should be carefully evaluated.

**Keywords:** Calcitic-dolomitic limestone, Environmental behaviour, Dynamic tank leaching, Heavy metal

#### Giriş

Metal madencilik sektöründe, değerli metallerin (Cu, Pb ve Zn vb.) kazanımında kullanılan flotasyon gibi cevher zenginleştirme işlemleri sırasında büyük miktarda ince öğütülmüş (<100µm) sülfür-

lü maden atığı (S-MA) açığa çıkmaktadır (Yılmaz vd., 2020). Avrupa Birliği, çimentolu macun dolgu (ÇMD) teknolojisinin açığa çıkan bu atıkların yeraltında güvenli bir şekilde depolanmasına imkân sunan en uygun atık yönetim tekniklerinden birisi olduğunu belirtmiştir (European Commission, 2018). ÇMD, susuzlandırılmış tesis atığı,

\* Corresponding author / Sorumlu yazar: tekin.yilmaz@agu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0003-3288-5192>\*\* bercikdi@ktu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0003-4900-5382>

çimento (ağırlıkça %2-9) ve karışım suyundan oluşan kompozit bir mühendislik ürünüdür. ÇMD'nin ekonomik, teknik, operasyonel ve çevresel faydalarından dolayı, cevher üretimi sonucu oluşan yeraltı madeni açıklıklarında ÇMD ile doldurulması uygulaması son yıllarda tüm dünyada artmıştır (Yılmaz ve Erçikdi 2021). Sadece Avrupa'da 17 ÇMD tesisinin aktif ve 16'sının inşaat ve/veya kurulum aşamasında olduğunu belirten Yumlu (2020) bugün dünya genelinde en az 400 yeraltı ÇMD tesisi olduğunu ve 100'e yakınının ise proje, inşaat ve/veya kurulum aşamasında olduğunu bildirmiştir. ÇMD, maden atıklarının yaklaşık %50-55'inin yeraltı maden açıklıklarında depolanmasına imkân verir ve bu sayede, özellikle sülfür içeriği yüksek olan sorunlu maden atıklarının verimli bir şekilde bertaraf edilmesi, komşu kayaç formasyonlarının desteklenmesi, cevher kayıplarının ve seyrelmenin önlenmesi ile cevher kazanımının iyileştirilmesi, yüzey çökmelerinin önlenmesi, yerüstü depolama ve iyileştirme/onarma maliyetlerinin azaltılması veya ortadan kaldırılması sağlanır (Jiang vd., 2020; Koohestani vd., 2020; Yan ve Yılmaz, 2020; Cao vd., 2021). Ayrıca, ÇMD karışımlarında daha düşük oranda bağlayıcı kullanılması ve bu teknoloji ile büyük boyutlu cevher topraklarının üretilmesinin sağlanması işletme maliyetlerini azaltarak ciddi oranda ekonomik fayda sunar (Pokharel ve Fall, 2013; Erçikdi vd., 2017). Madeni alınmış üretim boşluklarının ÇMD ile doldurulması, yeraltı açıklıklarının duraylılığını koruyarak zemin, yan duvar ve tavan için tahkimat görevi görmesinin yanı sıra işçiler ve maden ekipmanları için güvenli çalışma platformlarının oluşturulması gibi çok sayıda teknik amaca hizmet eder. Dahası, ÇMD teknolojisinin kullanımı ile işçilik gereksinimlerinin azalması, maden üretim döngüsünün hızlanması ve madencilik faaliyetlerinin iyileştirilmesi sağlanır (Yılmaz ve Yılmaz, 2018). Ekonomik, teknik ve operasyonel avantajlarının yanı sıra, ÇMD, S-MA'nın çimentolu (alkali) ortamda güvenle depolanmasını sağlayarak yeraltı suyuna ağır metallerin (As, Zn, Cu, Pb, Cd, vb.) salınımını kolaylaştıran asit maden drenajını (AMD) azaltır. Ayrıca, ÇMD içerisine eklenen bağlayıcı ve asit nötralize edici malzemeler (mermer atığı: MA, yüksek fırın cürufu: YFC, C-sınıfı uçucu kül: C-UK, inşaat-yıkıntı atığı: İYA vb.) ÇMD'nin porozite ve geçirgenliğini ( $10^{-4}$ - $10^{-7}$  m/s) düşürerek ÇMD'nin içindeki ve etrafındaki hava ve su akışını kısıtlar (Coussy vd., 2011; Erçikdi vd., 2017; Yılmaz ve Fall, 2017; Cihangir ve Akyol, 2018; Yang vd., 2020; Yılmaz vd., 2018; Yılmaz vd., 2020; Yılmaz vd., 2021).

Maden çıkarma işlemleri esnasında yüzeyden ve/veya yeraltından gelen ve kirletici bileşenler içerebilen sular yeraltı madeni tabanına gönderilir ve oradan dışarı deşarj edilir. Bu yüzden, madeni alınmış yeraltı açıklıklarında depolanan ÇMD, uzun yıllar (30 yıl vb.) boyunca yeraltı su seviyesinin (YSS) üzerinde kalabilir. Bu durumda, özellikle uzun dönemde, S-MA içeren ve YSS'nin üzerinde olan ÇMD kütlesinde atmosferik koşullara bağlı oksidasyon meydana gelebilir ve oksidasyon sonucu yeraltı suyunu kirletme potansiyeline sahip yüksek miktarda asit ve ağır metal salınımı oluşabilir. Dahası, tesise geri gönderilen proses suyunun tikinerlerde koyulaştırılmasıyla bu ağır metallerin çoğunun geri kazanılmasına rağmen çok sayıda ağır metal türü içeren bir miktar proses suyu ÇMD kütlesi tarafından yeraltına gönderilebilir. Fakat madendeki çalışmalar sona erdikten ve maden kapatma işlemi başladıktan sonra, YSS yükselebilir ve ÇMD kütlesi YSS'nin altında kalabilir. Bu durumda ise, cevher üretimi ve dolgu uygulaması sürecinde ÇMD kütlesinde üretilen ve depolanan oksidasyon ürünleri (asit, sülfat ve ağır metaller) salınabilir ve yeraltı suyunu kirletebilir. Öte yandan, ÇMD kütlesi su altında kaldığında, ÇMD içindeki yeterli su doygunluğu AMD oluşumunun önlenmesi veya azaltılması ile sonuçlanan sülfür oksidasyonunu önleyebilir veya azaltabilir. Böylelikle, oksijen, oksidasyon hızı açısından suda havaya göre daha az çözünür olduğundan dolayı S-MA içeren ÇMD'den kirletici bileşenlerin (sülfat, çözünür ağır metaller, vb.) salınımını önemli ölçüde sınırlandırılabilir (MEND, 2006; Schafer, 2016; Hamberg vd., 2017; Hamberg vd., 2018; Bull ve Fall 2020; Yang vd., 2020; Yılmaz vd., 2021).

Ekonomik, teknik, operasyonel ve çevresel açıdan birçok avantajı sahip olan ÇMD, yeraltı madenlerinde uzun yıllardan beri kul-

lanılmasına rağmen, ÇMD'den yeraltı suyuna zararlı kirleticilerin sızma riskinden dolayı son yıllarda ÇMD'nin çevresel davranışının titizlikle değerlendirilmesi büyük önem kazanmıştır (Liu vd., 2020). Bu yüzden, monolitik (yekpare) ÇMD numunelerinin laboratuvar şartlarında dinamik tank liçi (DTL) testine tabi tutularak YSS altında kalmış ÇMD kütlesinin çevresel davranışının tahmin edilebilmesi için bazı çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Coussy vd., 2011; Jiao vd., 2011; Hamberg vd., 2015; Schafer, 2016; Hamberg vd., 2017; Seipel vd., 2017; Hamberg vd., 2018). Arsenopirit atıkları içeren ÇMD'den arsenik (As) salınımını inceleyen Coussy vd. (2011), 64 güne kadar DTL testine tabi tuttukları ÇMD numunelerinin bulunduğu suların oldukça alkali ( $\text{pH} \geq 10,4$ ) olduğunu ve yüksek pH'ın arsenik (As) salınımını hızlandığını rapor etmişlerdir. Jiao vd. (2011), ÇMD'nin yeraltı sularına etkisini belirlemek için en doğru yöntemin, bütün haldeki ÇMD numunelerinin doğal olarak saf su içerisinde uzun süre bekletilerek jeokimyasal analizlerinin yapılması olduğunu belirtmiştir. Araştırmacılar, hazırladıkları kübik ÇMD numunelerinin 8-75 gün arasında saf su içerisinde bekleterek ağır metal (As, Pb, Cd ve Zn) salınımı miktarlarındaki değişimi incelemişlerdir. Sonuçlardan, ÇMD'nin yeraltı madenlerinde kullanımının yeraltı suları açısından problem oluşturmadığı bildirilmiştir (Jiao vd., 2011). Başka bir çalışmada, Hamberg vd. (2015) siyanürlü maden atığı ve bu atık ile üretilen ÇMD numunelerinin (Portland çimentosu: PÇ ve PÇ-Uçucu kül: PÇ-UK) çevresel davranışını (pH ve ağır metal salınımı (As, Ca, Fe, S, vb.)) araştırmak için 64 güne kadar DTL testleri yapmıştır. Atık ile karşılaştırıldığında, ÇMD numunelerinde sülfür (S) salınımının azaldığı ve numunelerin (PÇ ve PÇ-UK) alkali pH seviyelerinde (7,9-10,4>3,9-6,0) seyrettiği gözlenirken, atık ve PÇ-UK'ya kıyasla PÇ ile üretilen numunelerden daha yüksek As salındığı belirlenmiştir. Schafer (2016) yüksek As içerikli altın atıkları ( $S^2 = \%0,22$ ,  $\text{pH} = 7,71$ ) kullanarak %3-12 arasında değişen bağlayıcı oranlarında ÇMD numuneleri hazırlamış ve DTL testini kullanarak ÇMD'nin jeokimyasal davranışını incelemiştir. Araştırmacı, bağlayıcı oranının %3'ten %12'ye artırılmasının toplam As salınımını önemli derecede ( $0,076 < 0,423$  mg/l) azalttığını belirlemiştir. Ayrıca, geleneksel test yöntemleri (statik ve kinetik testler) ile karşılaştırıldığında, monolitik ÇMD numuneleri ile gerçekleştirilen DTL testinin ÇMD'nin uzun dönem çevresel davranışını değerlendirmek için daha temsili kimyasal salınım sonuçları sağladığı rapor edilmiştir (Schafer, 2016). Diğer çalışmalarda (Hamberg vd., 2017; Hamberg vd., 2018), yazarlar düşük dayanımlı (0,2 MPa) ÇMD numunelerinin 31 (normal su altında bırakma) ve 446 (geç su altında bırakma) günlük kür süresi sonunda DTL testine tabi tutmuşlardır. Sonuçlar, düşük dayanıma sahip ÇMD'nin AMD oluşumunu engelleme veya azaltma konusunda yetersiz kalabildiğini ve böylece çevresel problemlerin (kirletici bileşenlerin salınımında artış vb.) ortaya çıkabileceğini göstermiştir. Ayrıca, oksidasyonun engellenmesi veya azaltılması için ÇMD kütlesinin hızlı bir şekilde su altında kalmasının gerektiği vurgulanmıştır. ÇMD'nin yeraltı sularına etkisinin belirlenmesine yönelik gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda (Coussy vd., 2011; Jiao vd., 2011; Hamberg vd., 2015; Schafer, 2016; Hamberg vd., 2017; Hamberg vd., 2018) kullanılan atık malzemelerin sülfür içeriği oldukça düşüktür ( $\%0,22-2,0$ ) ve jeokimyasal ölçümler 75 güne kadar yapılmıştır. Fakat Türkiye'de, Çayeli Bakır (Rize) ve Etibakır Küre (Kastamonu) işletmelerinde ÇMD malzemesi olarak kullanılan maden atıklarının sülfür içerikleri atık tipine bağlı olarak sırasıyla %34,68-37,40 ve %15,82-29,12 arasında değişmektedir (Yılmaz vd., 2021). Önceki çalışmalar ile kıyaslandığında, Yılmaz vd. (2021) DTL testini kullanarak S-MA ( $\%15,82 S^2$ ) yerine %10 oranında endüstriyel atık malzeme (YFC ve C-UK) ikamesinin ÇMD'nin uzun dönem (360 güne kadar) çevresel davranışına etkisini incelemişlerdir. Araştırmacılar alkali endüstriyel atık malzeme ikamesinin ÇMD'den salınan sülfat ve ağır metal (Mo ve Zn hariç) miktarlarını önemli oranda azalttığını ve ÇMD pH'sını 360 güne kadar alkali seviyelere (10,3'e kadar) doğru yükselttiğini rapor etmişlerdir. ÇMD'nin çevresel davranışının araştırıldığı önceki çalışmalarda karışım içerisinde kullanılan PÇ veya S-MA'ya YFC ve

C-UK gibi endüstriyel atık malzemeler ikame veya ilave edilmiştir. Fakat puzolanik özelliği bulunmayan ve yüksek CaO veya CaCO<sub>3</sub> içeriğine sahip doğal alkali malzemelerin (mermer atığı, kireçtaşı vb.) ÇMD'nin uzun dönem çevresel özelliklerine etkisinin incelendiği herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.

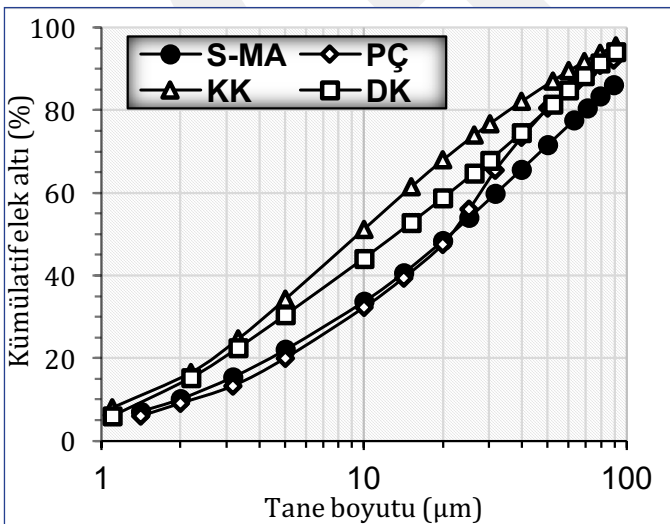
Bu araştırmada, sülfürlü maden atığı (S-MA= %15,82 S<sup>2-</sup>) yerine %10 oranında ikame edilen kalsitik kireçtaşı (KK) ve dolomitik kireçtaşının (DK) ÇMD'nin çevresel davranışı üzerine etkisi değerlendirilmiştir. Bu amaçla, %8,5 PÇ oranında hazırlanan kontrol numuneleri (%100 S-MA içeren) ve iki farklı kireçtaşı (KK ve DK) ikameli ÇMD numuneleri 180 günlük kür süresi sonunda 30-360 gün boyunca dinamik tank liçi (DTL) testine tabi tutulmuştur. Her liç süresi sonunda pH, sülfat (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) ve ağır metal (Cu, As, Pb, Cd, Co, Ni, Cr, Mo) analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ağır metal salınımları yeraltı suyu sınır değerleri (YS-SD) ile karşılaştırılmıştır (WHO, 2011). Ayrıca, mineraloji (XRD) ve mikroyapı (MIP) testleri yapılarak malzemelerin (S-MA, KK ve DK) ÇMD'nin çevresel davranışı üzerindeki etkisi detaylı olarak incelenmiştir.

## 1. Deneysel çalışmalar

### 1.1. Sülfürlü maden atığı ve bağlayıcı

ÇMD karışımında kullanılan sülfürlü maden atığı (S-MA) ve bağlayıcı (PÇ: CEMI 42,5R) sırasıyla Etibakır İşletmesi (Kastamonu-Küre) ve Aşkale Çimento Fabrikası'ndan (Trabzon) temin edilmiştir. S-MA ve PÇ'nin tane boyut dağılımı (TBD), özgül ağırlık (ÖA) ve özgül yüzey alanı (ÖYA) testleri için Malvern Mastersizer, piknometre ve yüzey alanı ölçer cihazı kullanılmıştır. S-MA'nın şlam (<20 µm) malzeme miktarı, ÖA ve ÖYA sırasıyla %48,41, 3,37 g/cm<sup>3</sup> ve 4440 cm<sup>2</sup>/g olarak ölçülmüştür (Şekil 1 ve Çizelge 1). Ayrıca, yapılan ÖA ve ÖYA testlerinden, ÇMD karışımında kullanılan PÇ'nin 3,12 g/cm<sup>3</sup> ÖA ve 4330 cm<sup>2</sup>/g ÖYA'ya sahip olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 1).

Malzemelerin kimyasal özelliklerinin belirlenmesi için XRF ve gravimetrik yöntem kullanılmıştır. Sonuçlar, S-MA'nın büyük bir bölümünün demir (III) oksit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ve silisyum dioksit (SiO<sub>2</sub>) minerallerinden oluştuğunu gösterirken, PÇ'de kalsiyum oksit (CaO) ve silisyum dioksit (SiO<sub>2</sub>) baskın minerallerdir (Çizelge 1). S-MA ve PÇ'nin mineralojik karakterizasyonları X-ışınları difraktometre (XRD) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Mineralojik karakterizasyona göre, S-MA'da baskın mineralin pirit (FeS<sub>2</sub>= %29,66) olduğu ve dolayısıyla %15,82 oranında sülfür (S<sup>2-</sup>) içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir (Çizelge 1).



Şekil 1. S-MA, PÇ, KK ve DK'nin tane boyutu dağılımları (Yılmaz vd., 2020)

### Çizelge 1. Malzemelerin fiziksel, kimyasal ve mineralojik özellikleri (Yılmaz vd., 2020)

Malzemeler	Kimyasal Özellikler						
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	S <sup>2-</sup>	FeS <sub>2</sub>
S-MA	31,89	8,97	33,09	4,08	3,48	15,82	29,66
KK	0,86	0,23	0,06	0,22	55,26	-	-
DK	0,12	0,09	0,06	20,18	32,28	-	-
PÇ	21,02	5,27	3,06	2,19	62,91	-	-

Malzemeler	Fiziksel Özellikler		Mineralojik Özellikler
	Özgül ağırlık (g/cm <sup>3</sup> )	Özgül yüzey alanı (cm <sup>2</sup> /g)	
S-MA	3,37	4440	Pirit, Albit, Kuvars, Kalsit, Klorit
KK	2,63	5665	Kalsit
DK	2,79	5020	Kalsit, Dolomit
PÇ	3,12	4335	-

### 1.2. Kalsitik ve dolomitik kireçtaşı

ÇMD karışımı içerisinde S-MA yerine %10 oranında ikame edilecek olan kireçtaşları (KK ve DK) sırasıyla Araklı-Taşönü ham madde ocağından (Aşkale Çimento A.Ş.) ve Antalya-Karaöz bölgesinden temin edilmiştir. Laboratuvara getirilen KK ve DK (Şekil 2a,b), çeneli kırıcı ile kırılarak -2 mm boyutlu malzemeler elde edilmiştir (Şekil 2c,d). Ardından, öğütme işlemi öncesinde malzemeler etüvde (50°C/36 saat) kurularak KK ve DK'nin doğal nemi uzaklaştırılmıştır. Sonra KK ve DK bilyalı değirmen kullanılarak -100 µm boyutuna öğütülmüştür (Şekil 2e,f) (Yılmaz vd., 2020).



Şekil 2. KK (a,c,e) ve DK'nin (b,d,f) boyut küçültme süreci

KK ve DK'nin fiziksel karakterizasyonu (TBD, ÖA ve ÖYA) için S-MA ve bağlayıcı malzemelerin analizlerinde belirtilen cihazlar kullanılmıştır. KK ve DK'nin şlam (<20 µm) malzeme miktarı, ÖA ve ÖYA değerleri Şekil 1 ve Çizelge 1'de gösterilmiştir. XRF analizleri, KK'nin çoğunlukla kalsiyum oksit (CaO) içerdiğini, DK'nin ise kalsiyum oksit (CaO) ve magnezyum oksit (MgO) bileşimlerinden oluştuğunu göstermiştir. XRD ile belirlenen mineralojik kompozisyonlarından ise KK'nin kalsit mineralinden, DK'nin ise kalsit ve dolomit minerallerinden oluştuğu tespit edilmiştir (Çizelge 1).

### 1.3. Asit-baz hesaplama (A-BH) testi

Bu statik test yöntemi ile S-MA ve kireçtaşlarının (KK ve DK) asit potansiyelleri (AP) ve nötralizasyon potansiyelleri (NP) hesaplanarak S-MA'nın asit üretme potansiyeline karşılık KK ve DK'nin

nötralizasyon potansiyelleri belirlenmiştir. Bu kapsamda, standart Sobek test metodu (Sobek vd., 1978) doğrultusunda S-MA'nın AP değeri, Eşitlik 1 yardımı ile hesaplanmıştır (Çizelge 2). Ardından, S-MA, KK ve DK'nın NP değerlerinin hesaplanmasında kullanılan fıçırdama sınıfları belirlenmiştir. Daha sonra, asit-baz titrasyon testi yapılarak malzemelerin NP ve net nötralizasyon potansiyeli (NNP) değerleri Eşitlik 2 ve 3 vasıtasıyla hesaplanmıştır (Çizelge 2). A-BH testi ile ilgili bilgiler Yılmaz vd. (2021)'nin çalışmasında daha detaylı olarak açıklanmıştır.

$$AP = 31,25 \times S^2 \quad (1)$$

$$NP = ((A_n \times A_h) - (B_n \times B_h)) / a \quad (2)$$

$$NNP = NP - AP \quad (3)$$

Burada,  $A_n$  ve  $A_h$ ; sırasıyla kullanılan asitin normalitesi (N) ve hacmi (ml),  $B_n$  ve  $B_h$ ; sırasıyla kullanılan bazın normalitesi (N) ve hacmi (ml) ve a; numune ağırlığıdır (g).

#### 1.4. ÇMD numunelerinin hazırlanması

Testlerde kullanılan tüm ÇMD numuneleri %8,5 PÇ oranında ve 19,05 cm akışkanlıkta hazırlanmıştır. Çünkü, yapılan ön testlerde ÇMD'nin dayanım ve duraylılığını koruyabilmesi ve maden üretim döngüsünün güvenli bir şekilde yürütülebilmesi için maden operatörleri tarafından 28 günde istenen kritik basınç dayanımı değeri ( $\geq 1,0$  MPa) (Yumlu, 2001) bu bağlayıcı oranında ve akışkanlıkta sağlanmıştır. Kontrol numuneleri tamamen (%100) S-MA ile üretilirken, diğer ÇMD numunelerinin (10KK ve 10DK) üretiminde S-MA yerine %10 oranında KK ve DK ikame edilmiştir. Düşük oranda KK ve DK ikamesinin sebebi; giriş bölümünde açıklandığı üzere, ÇMD teknolojisi ile maden atıklarının yaklaşık

%50-55'inin yeraltı maden açıklıklarında depolanabilmesinden dolayı ÇMD operatörlerinin yeraltında depolanacak maden atığı miktarının mümkün olduğunca azaltılmasını istememeleridir. İki farklı kireçtaşı kullanılmasının sebebi ise, farklı fiziksel, kimyasal ve mineralojik özelliklere (Çizelge 1) sahip malzemelerin ÇMD'nin çevresel özelliklerine etkisinin araştırılmak istenmesidir. ÇMD karışım tasarımı kullanılan parametreler Çizelge 3'te detaylı olarak verilmiştir.

Hazırlanan ÇMD karışımları, 20,8 lt hacimli karıştırıcıda (105 devir/dk dönme hızı ve 7 dk) karıştırılmıştır. Homojenleştirilen ÇMD karışımları, 5x10cm (çap x boy) boyutlu silindirik kalıplara doldurulmuş ve 24 saat boyunca drenaj masasında bekletilerek ÇMD karışımları içerisindeki fazla suyun dışarı atılması sağlanmıştır (Şekil 3a). Daha sonra, kür dolabında (%85 nem ve 20°C sıcaklık) açık bir biçimde 180 güne kadar kür işlemi uygulanmıştır (Şekil 3b).



Şekil 3. Drenaj masası (a) ve kür dolabındaki (b) ÇMD numunelerinin görünümü (Yılmaz ve Erçikdi, 2021)

Çizelge 2. Malzemelerin A-BH testi sonuçları (Yılmaz vd., 2020)

Özellikler	S-MA	KK	DK	Özellikler	S-MA	KK	DK
S <sup>2</sup> içeriği (%)	15,82	-	-	Asit hacmi (ml)	20	40	80
CaO içeriği (%)	3,48	55,26	32,28	AP*	494,4	0	0
Fıçırdama sınıfı	Yok	Sert	Orta	NP*	8,6	987,6	741,3
Asit normalitesi (N)	0,1	0,5	0,5	NNP*	-485,8	987,6	741,3

\*: kg CaCO<sub>3</sub>/ton atık

Çizelge 3. ÇMD numunelerine ait karışım parametreleri

Parametreler	Kontrol	KK	DK	Parametreler	Kontrol	KK	DK
İkame oranı (%)	0	10		Su/çimento oranı	4,20	4,20	4,13
Bağlayıcı oranı (%)		8,5		Slamp (cm)		19,05	
Katı oranı (%)	73,70	73,69	74,03	180 günlük dayanım (MPa)	1,56	1,62	1,67

Çizelge 4. ÇMD'lerin metal analizi sonuçları ve WHO (2011)'ya göre yeraltı suyu sınır değerleri

Karışım tipi	Ana elementler (%)					Eser Elementler (ppm)						
	Fe	Ca	Al	Mg	Cu	Co	As	Ni	Pb	Cr	Mo	Cd
Kontrol	16,88	4,99	2,84	1,79	1153	582	144	54	88	126	9,6	3,1
10KK	15,19	7,02	2,48	1,60	1023	522	130	46	80	109	8,6	2,8
10DK	14,76	5,89	2,44	2,41	1010	516	124	46	74	104	8,7	2,6
Yeraltı suyu sınır değerleri				(mg/L)	2,0	-	0,01	0,07	0,01	0,05	0,07	0,03
				(mg/m <sup>2</sup> )	201	-	1,0	7,0	1,0	5,0	7,0	3,0

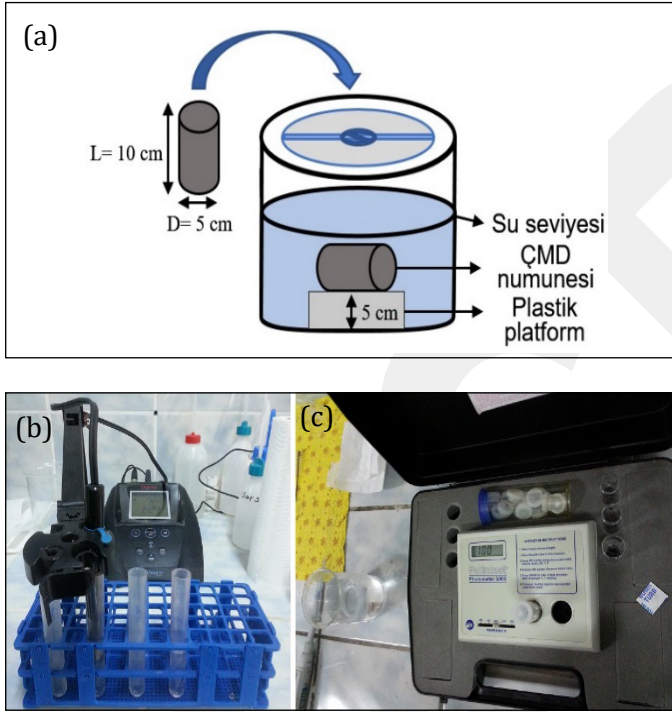
### 1.5. Dinamik tank liçi (DTL) testi

180 günlük kür işlemi sonunda ÇMD numuneleri (Kontrol, 10KK ve 10DK) kalıplardan çıkarılarak yüzeyleri (alt ve üst) düzeltilmiş ve uzunluğu (h) kumpas ile ölçülmüştür. Numunelerin kap (tank) içerisinde tamamen ıslanabilmesi amacıyla her bir numunenin geometrik yüzey alanı (GYA) ve buna bağlı olarak saf su hacmi (Vs) Eşitlik 4 ve 5 ile hesaplanmıştır (ASTM C1308-08, 2017; US-EPA 1315, 2013; Yılmaz vd., 2021).

$$GYA (cm^2) = 2\pi r \times (r+h) \quad (4)$$

$$Vs (cm^3) = GYA \times 9 \times 1 \quad (5)$$

Üç farklı karışım tipinde (Çizelge 3) 3'er tane olmak üzere toplam 9 adet ÇMD numunesi her analiz tankı içerisine 1 adet olacak şekilde bırakılmış ve tank, numunelerin üzeri tamamen kaplanacak şekilde saf su ile doldurulmuştur. Numuneler, ağzı kapalı bir şekilde 30, 60, 90, 180, 270 ve 360 günlük liç süreleri boyunca tank içerisinde bekletilmiş (Şekil 4a) ve her liç süresi sonunda yeni analiz tankına alınarak üzerine taze saf su eklenmiştir (Yılmaz vd., 2021).



Şekil 4. DTL testinin şematik görünümü (a) (Yılmaz ve Erçikdi, 2021), pH (b) ve  $SO_4^{2-}$  (c) analizleri

Her liç süresi tamamlandığında alınan su numunelerinin 0,45  $\mu m$ 'lik vakum filtre ile filtrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Sonrasında, alınan su numunelerinin pH ve  $SO_4^{2-}$  analizleri yapılırken (Şekil 4b,c), ICP-MS cihazı kullanılarak ağır metal (Cu, As, Pb, Cd, Co, Ni, Cr ve Mo) analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca 180 gün sonunda DTL testine tabi tutulan numuneler ile aynı karışım özelliklerinde hazırlanan ÇMD numuneleri DTL testi öncesinde öğütülerek ICP-MS cihazı ile metal analizine tabi tutulmuştur (Çizelge 4).

### 1.6. MIP ve XRD testleri

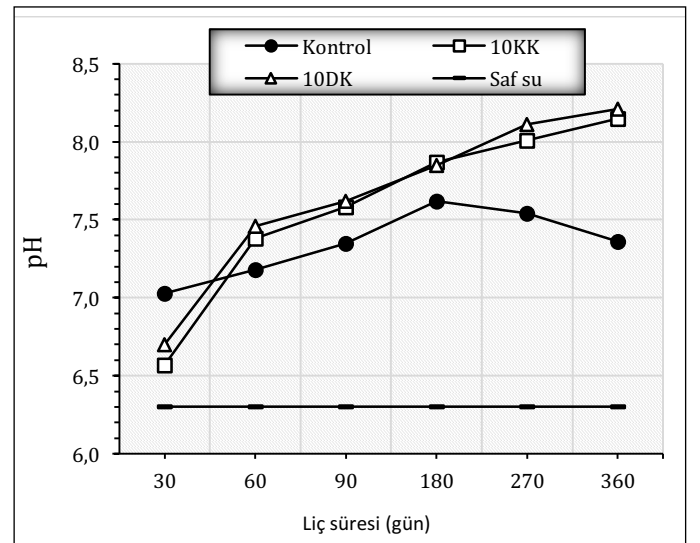
ÇMD'nin çevresel davranışına etkisini incelemek için DTL testinde kullanılan numuneler ile aynı karışım özelliklerinde hazırlanan 3 adet ÇMD numunesi (Kontrol, 10KK ve 10DK) 180 günlük kür süresi sonunda öncelikle etüvde (50°C ve 60 saat) kurutul-

muştur. Ardından, cıvalı Porozimetre (Micromeritics Autopore IV 9410) cihazı kullanılarak mikroyapı (MIP) testine tabi tutulmuştur (ASTM D 4404-18, 2018). Test prosedürü hakkında daha fazla bilgiye Yılmaz vd. (2018)'nin çalışmasından ulaşılabilir. Ayrıca, mineralojik özelliklerdeki değişimlerin ÇMD'nin çevresel davranışı üzerindeki etkisinin belirlenmesi için DTL testi öncesi ve sonrasında toplam 6 adet ÇMD numunesinin Bruker D8 Discover model cihaz vasıtasıyla XRD analizleri yapılmıştır (Şekil 6).

## 2. Bulgular ve tartışma

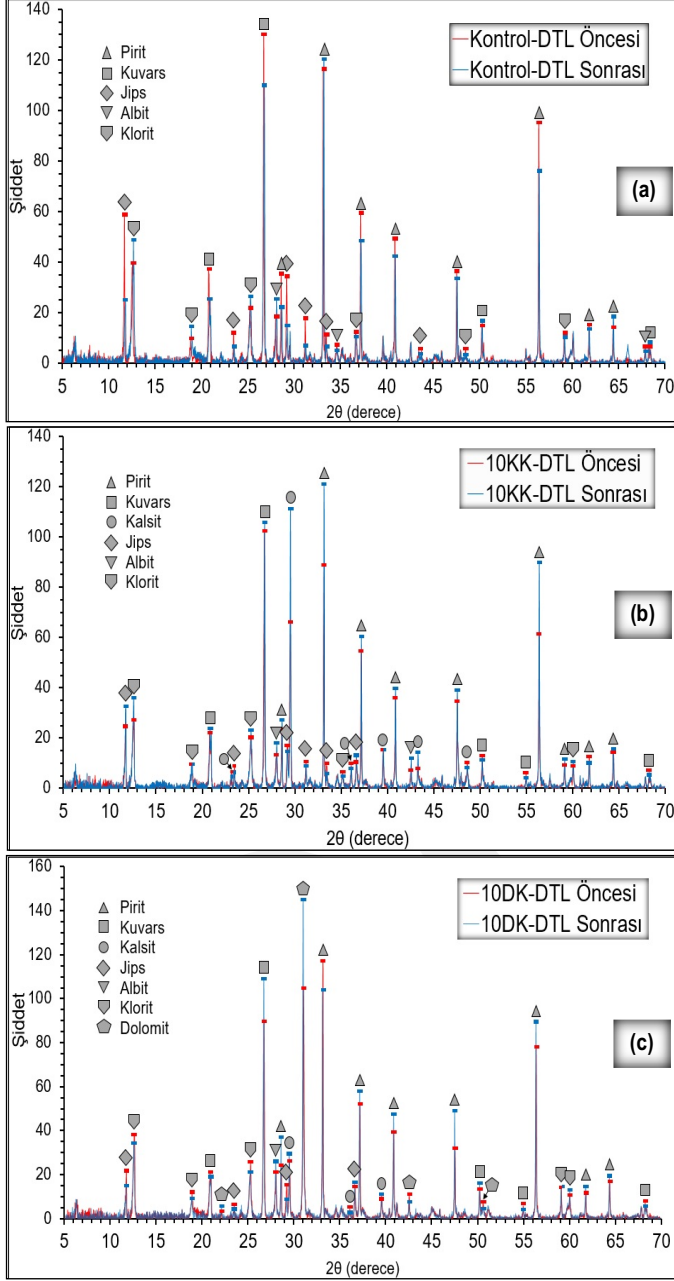
### 2.1. Asit (pH) özellikleri

30-360 günlük liç süresi boyunca DTL testine tabi tutulan ÇMD numunelerinden (Kontrol, 10KK ve 10DK) elde edilen sızıntı sularındaki pH değişimleri Şekil 5'de gösterilmiştir. Genel olarak tüm ÇMD numunelerinden elde edilen sızıntı sularının nötral seviyenin üzerinde (6,57-8,21) pH değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Kireçtaşı ikemeli numunelerde (10KK ve 10DK) ilk liç süresi (30 gün) sonunda daha düşük pH değerleri ölçülmesine rağmen, sonraki liç sürelerinde (60-360 gün) kontrol numunelerine kıyasla %11,55'e kadar daha yüksek pH değerleri gözlemlenmiştir. Ayrıca, kontrol ÇMD numunelerinin pH'ı 180 günlük liç süresinden sonra düşme eğilimi göstermiştir. Fakat kireçtaşı ikame edilen ÇMD numunelerinden elde edilen sızıntı sularının pH değerlerinde sürekli olarak artış tespit edilmiştir (Şekil 5). Kontrol ÇMD numuneleri ile karşılaştırıldığında, 10KK ve 10DK numunelerinde elde edilen daha yüksek pH'nın muhtemel sebebi, alkali malzemelerin oldukça yüksek nötralizasyon potansiyeline (Çizelge 2) ve daha yüksek ÖYA'ya (Çizelge 1) sahip olmalarıdır. Potgieter-Vermaak vd. (2006) ÖYA'daki artışın malzemenin nötralizasyon potansiyelini arttırdığını rapor etmiştir. Bu olumlu katkılara ek olarak, alkali malzemelerde bulunan kalsit ve dolomitin çözünmesi 10KK ve 10DK numunelerinin bazikliğini arttırmıştır (Şekil 6b,c) (Yılmaz vd., 2020). Jones ve Cetin (2017) geri dönüştürülmüş agrega içerisindeki çimentomsu bileşenlerin (kireç: CaO, kalsit:  $CaCO_3$ , vb.) çözünmesinin AMD'nin pH'ını yükselttiğini bildirmişlerdir. Önceki çalışma ile uyumlu olarak, kireçtaşlarının kimyasal analiz sonuçları, KK ve DK'nın önemli miktarda CaO içerdiğini göstermektedir (Çizelge 1). Geçmiş çalışmalarda gerçekleştirilen 64 günlük DTL testlerinde oldukça düşük asit oluşumu ( $pH \geq 10,4$ ) gözlemlenmiştir (Coussy vd., 2011; Taha vd., 2019) ve bu çalışmayla karşılaştırıldığında, düşük asit oluşumu beton ve ÇMD'de kullanılan atık kayaç ve atık malzemelerin oldukça düşük oranda sülfür (%0,5-0,8% < %15,8) içermesine bağlanabilir.



Şekil 5. ÇMD'nin sızıntı sularındaki pH değişimleri

ÇMD karışımlarına ikame edilen KK ve DK'nın ÇMD numunelerinden elde edilen sızıntı sularının pH değerlerine etkileri incelendiğinde ise, malzemelerin pH değerlerine katkıları oldukça benzer seviyededir (Şekil 5). Bunun muhtemel sebepleri, malzemelerin asit nötrale etme gücünü gösteren NNP değerlerinin birbirine oldukça yakın olması (Çizelge 2) ve porozite gelişimine katkı sağlayan benzer ÖYA değerleriyle (Çizelge 1) sonuçlanan birbirine oldukça yakın miktarda daha ince boyutlu tane (Şekil 1) içermesidir.

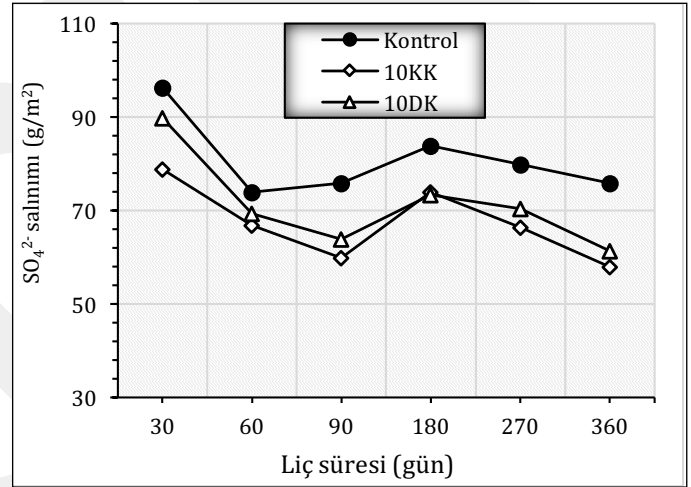


Şekil 6. Kontrol (a), 10KK (b) ve 10DK (c) numunelerinin XRD profilleri

## 2.2. Oksidasyon ( $SO_4^{2-}$ ) özellikleri

Şekil 7, DTL testine tabi tutulan ÇMD numunelerinden (Kontrol, 10KK ve 10DK) 30-360 günlük liç süresi boyunca pirit mineralinin oksidasyonu sonucu üretilen ve birincil oksidasyon ürünü olan sülfat ( $SO_4^{2-}$ ) salınımı sonuçlarını göstermektedir. Tüm liç süreleri boyunca ÇMD numunelerinden salınan sülfat konsantrasyonu miktarları 57,90-96,33 g/m<sup>2</sup> arasında ölçülmüştür. ÇMD numunelerinden salınan sülfat iyonlarının DTL testi sırasında elde

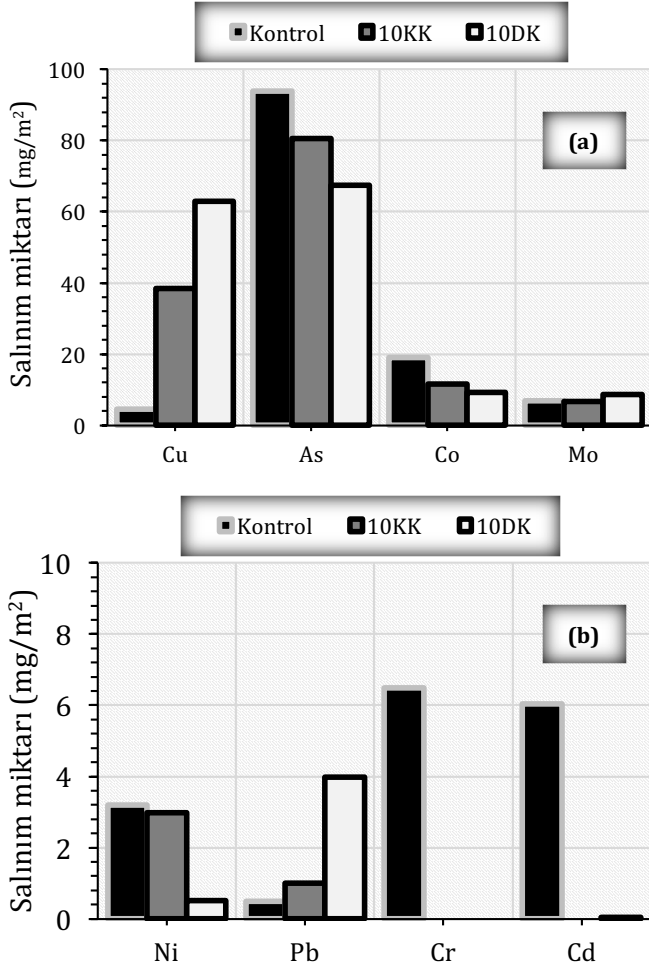
edilen sızıntı sularının pH değerleri ile bağlantılı olduğu belirlenmiştir. Yani, sızıntı suyunun pH değeri ne kadar yüksekse ÇMD numunelerinden salınan  $SO_4^{2-}$  iyonları miktarı o kadar düşüktür (Yılmaz vd., 2021). Bu bağlamda, Kontrol numuneleri ile karşılaştırıldığında, 10KK ve 10DK numuneleri liç süresinden bağımsız olarak %23,7'ye kadar daha düşük  $SO_4^{2-}$  salınımı üretmişlerdir. DTL testlerinden önce ve sonra ÇMD numuneleri üzerinde gerçekleştirilen XRD analizlerinin sonuçları, Kontrol ÇMD numunelerinde nispeten daha fazla pirit oksidasyonunun meydana geldiğini göstermektedir. Ayrıca, KK ve DK ikameli numunelerden daha düşük sülfat iyonu salınması, sırasıyla kalsitin çözünmesi ve pirit oksidasyonu sonucu oluşan serbest  $Ca^{2+}$  ve  $SO_4^{2-}$  iyonlarının jips minerallerini oluşturmasıyla ilişkilendirilebilir (Şekil 6). Bu çalışma ile uyumlu olarak Hakkou vd. (2008) jips minerallerinin çözünmesinin sülfat iyonu salınımını artırdığını belirtmiştir. Kireçtaşlarının ÇMD'den sızıntı suyuna 30-360 günlük liç süreleri boyunca salınan sülfat miktarına etkisi değerlendirildiğinde ise, sızıntı sularının pH değerleri (Şekil 5) ile uyumlu olarak 10KK ve 10DK numunelerinin sülfat iyonu salınımının birbirine çok yakın seyrettiği görülmektedir (Şekil 7).



Şekil 7. ÇMD numunelerin sülfat ( $SO_4^{2-}$ ) salınımı sonuçları

## 2.3. Ağır metal salınımı sonuçları

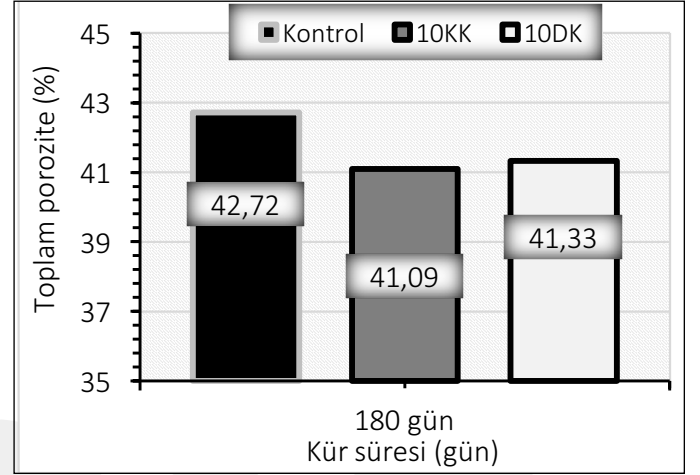
30-360 günlük liç süreleri boyunca DTL testlerine tabi tutulan ÇMD numunelerinden (Kontrol, 10KK ve 10DK) sızıntı sularına salınan ağır metallerin (As, Cu, Co, Cd, Ni, Cr, Mo ve Pb) toplam konsantrasyonları Şekil 8'de gösterilmiştir. ÇMD'lerden salınan toplam Cu-iyonu miktarları incelendiğinde (Şekil 8a), kireçtaşları içeren ÇMD numunelerinden (10KK ve 10DK) Kontrol numunelerine kıyasla oldukça yüksek miktarda Cu-iyonunun (38,4-62,9 mg/m<sup>2</sup>>4,5 mg/m<sup>2</sup>) salındığı görülmektedir. 10KK ve 10DK numunelerinden daha yüksek miktarda Cu salınımının muhtemel sebebi; KK ve DK'nın oldukça yüksek nötralizasyon potansiyeline sahip olmasından dolayı (Çizelge 2), bu numunelerin nispeten daha yüksek pH seviyesine (8,15-8,21>7,62) sahip olmalarıdır (Hamberg vd., 2018; Yılmaz ve Erçikdi 2021). Bu çalışmadaki bulgularla uyumlu olarak, Dayioglou vd. (2018), Cu çözünürlüğünün en düşük olduğu pH değerinin 6,5-7,0 olduğunu, ancak daha yüksek pH seviyelerinde (yani alkali) Cu çözünürlüğünün önemli ölçüde arttığını bildirmiştir. Karışım içerisindeki sülfür miktarının oldukça düşük olduğu beton (Gwenzi ve Mupatsi 2016) ve ÇMD numunelerinde (Hamberg vd., 2018) gerçekleştirilen önceki çalışmalarda, 64 günlük DTL testleri boyunca benzer Cu-iyonu salınımları (50,0 mg/m<sup>2</sup> ve 17,4 mg/kg'a kadar) ölçülmüştür. Ayrıca, tüm ÇMD'lerdeki Cu-iyonu salınımları (4,5-62,89<201 mg/m<sup>2</sup>), yeraltı suyu sınır değerlerinin (YS-SD) altında kalmıştır (Çizelge 4).



Şekil 8. ÇMD numunelerinden salınan ağır metal konsantrasyonu sonuçları

Şekil 8a'ya bakıldığında, tüm ÇMD numunelerinin sülfür oksidasyonu nedeniyle oldukça yüksek As-iyonu salınımı (67,4-93,8 mg/m<sup>2</sup>) ürettiği aşikârdır. Bu çalışmadaki bulgularla uyumlu olarak, geçmiş çalışmalarda maden atıklarından yeraltı suyu ortamına As-iyonu transferinin kimyasal süreçlerle (alkali desorpsiyon, sülfürlü minerallerin oksidasyonu ve ferrik oksihidroksitlerin indirgeyici çözünmesi, vb.) güçlü bir şekilde bağlantılı olabileceği rapor edilmiştir (Salzsauler vd., 2005; Sracek vd., 2014). Ayrıca Sracek vd. (2014), nötr veya alkali pH seviyelerinin, sülfürlü minerallerin oksidasyonundan dolayı katı partiküllerin yüzeyinden desorbe edilen As-iyonlarının transferini engelleyemediğini belirtmiştir. Bununla birlikte, ÇMD karışımlarında S-MA yerine sırasıyla ağırlıkça %10 oranında KK ve DK ikamesinin, muhtemelen devam eden daha fazla alkali pH'nın faydalı etkisinden dolayı (Şekil 5) As-iyonu süzülmesini önemli ölçüde (%28,2'ye kadar) azalttığı görülmüştür. Dahası, 10KK ve 10DK'da gerçekleşen daha düşük As-iyonu salınımı, ÇMD gözenek yapısının iyileştirilmesi ve böylece sülfür oksidasyonunun azaltılmasıyla sonuçlanan yüksek bağlayıcı dozajı (ağırlıkça %8,5) ve S-MA'ya kıyasla daha küçük tane boyutlu KK ve DK (Şekil 1) kullanımı ile ilişkilendirilebilir. Bu bağlamda, iri boyutlu S-MA taneleri arasındaki boşlukların daha ince boyutlu kireçtaşı taneleri ile doldurulması sayesinde 10KK ve 10DK numunelerinin toplam porozitelerinin ( $p_{\text{toplam}}$ ) Kontrol numunesine kıyasla %3,8'e kadar azaldığı belirlenmiştir (Şekil 9). Daha ince boyutlu KK ve DK tanelerinin iri boyutlu atık taneleri arasını doldurmasıyla sonuçlanan porozitedeki kısmi iyileşme KK ve DK ikameli ÇMD numunelerinin dayanımını hafif seviyede artırmıştır (Şekil 1 ve Çizelge 3). Porozite ve dayanım özelliklerinde-

ki iyileşmeye ek olarak, ÇMD'nin içsel dayanımını olumsuz etkileyen jips çözünmesinin Kontrol numunelerinde daha fazla oluşması daha yüksek As-iyonu salınımının bir diğer muhtemel sebebi olabilir (Şekil 6 ve Şekil 8a) (Yılmaz ve Erçikdi 2021). As-iyonunda gözlemlenen bu salınım seviyeleri YS-SD'nin (1,0 mg/m<sup>2</sup>) oldukça üzerinde görünmektedir (Şekil 8a ve Çizelge 4) (WHO, 2011). Bundan dolayı, yüksek zehirlilik özelliği göz önüne alındığında, ÇMD'lerden özellikle As-iyonu salınımı oldukça endişe vericidir.



Şekil 9. ÇMD numunelerinin toplam porozite ( $p_{\text{toplam}}$ ) sonuçları

ÇMD numunelerinden sızıntı sularına geçen Co-iyonu konsantrasyonları değerlendirildiğinde, Co-iyonu salınımı değerlerinin 9,3-19 mg/m<sup>2</sup> arasında değiştiği ve S-MA yerine %10 oranında KK ve DK ikamesinin numunelerden salınan Co-iyonu konsantrasyonlarını yaklaşık %51'e kadar azalttığı tespit edilmiştir (Şekil 9a). Co-iyonu salınımındaki dikkate değer kısıtlama, KK ve DK'nin oldukça yüksek miktarda CaO içermesi sebebiyle Co-iyonlarının hidrasyon ürünleri (C-S-H, vb.) içindeki CaO bağlarındaki Ca-iyonları ile yer değiştirmesi ve Co-iyonlarının C-S-H kafes yapısına zarar vermeden hidrasyon ürünlerinin yüzeylerine tutunması (yapışması) ile açıklanabilir (Yang vd., 2020). YFC ve C-UK içeren ÇMD (1,20 mg/m<sup>2</sup> kadar) ve geri dönüşüm agregası içeren betonda ( $\approx 2$  mg/m<sup>2</sup>) gerçekleştirilen geçmiş çalışmalarda bu çalışmaya kıyasla oldukça düşük miktarlarda Co-iyonu salınımını ölçülmüştür (Taha vd., 2019; Yılmaz vd., 2021). Bu sonuçların nedenleri, YFC ve C-UK'nın daha düşük CaO içermesine rağmen ilave bağlayıcılık ve puzolanik özelliklerinin bulunmasından dolayı (Fall vd., 2009; Erçikdi ve Yılmaz, 2019; Yılmaz vd., 2020), ÇMD'nin mikroyapısının iyileştirilmesine daha fazla katkı sağlaması ve betonda oldukça yüksek miktarda (340 kg/m<sup>3</sup>) bağlayıcı kullanılmasıdır. Ayrıca, WHO (2011) tarafından yeraltı sularında kobalt (Co) için bir sınır değeri belirlenmemiştir. Diğer taraftan, tüm ÇMD karışımlarından (Kontrol, 10KK ve 10DK) benzer seviyede (6,6-8,6 mg/m<sup>2</sup>) Mo-iyonu salınımı meydana gelmiştir. Ayrıca, sızıntı suyuna benzer miktarlarda Mo-iyonu salınmasına rağmen, sadece 10DK'nın Mo-iyonu salınım miktarı YS-SD'nin hemen üzerinde (8,6>7,0 mg/m<sup>2</sup>) gerçekleşmiştir (Şekil 8a ve Çizelge 4).

Şekil 8b, ÇMD karışımı içerisinde S-MA yerine özellikle %10 DK ikamesinin Ni-iyonu hareketliliğini (0,5 mg/m<sup>2</sup>) neredeyse önlediğini göstermektedir. 10KK numunesi ise, Kontrole kıyasla Ni-iyonu hareketliliği konusunda nispeten daha başarılı olmuştur. Bu da Chen vd. (2009) tarafından önerildiği üzere KK ve DK gibi alkali malzemelerin eklenmesinin ÇMD'den Ni-iyonu salınımının engellenmesi veya azaltılması yönündeki faydalı etkisini göstermektedir. Bu çalışma ile karşılaştırıldığında, Hamberg vd. (2018) ağırlıkça %1,0 çimento dozajında hazırlanan ve 446 günlük kür süresine tabi tutulan ÇMD'lerden nispeten yüksek bir Ni-iyonu sa-

lını (8,5 mg/m<sup>2</sup>) bildirmiştir. Araştırmacılar, bağlayıcı dozajını %3'e çıkarıp kür süresini 31 güne düşürdüklerinde Ni-iyonu salınımlarında önemli bir azalma (3,3 mg/m<sup>2</sup>'ye kadar) gözlemlenmiştir. Böylece, ÇMD kütlesinin tamamen su altında kalma süresinin uzamasının Ni-iyonu salınımlarında önemli miktarda artışa yol açtığı belirlenmiştir (Hamberg vd., 2018). Dahası, bu çalışmada elde edilen Ni-iyonu salınımları WHO (2011) tarafından belirlenen YS-SD'nin epey altında kalmıştır (Şekil 8b ve Çizelge 4).

ÇMD numunelerinden 30-360 günlük DTL testi boyunca sızıntı suyuna geçen toplam Pb-iyonu konsantrasyonları değerlendirildiğinde, en düşük (0,5 mg/m<sup>2</sup>) salınım Kontrol numunelerinden elde edilirken en yüksek (4,0 mg/m<sup>2</sup>) salınım DK ikameli ÇMD numunelerinde ölçülmüştür. Kireçtaşı içeren numunelerden daha yüksek Pb-iyonu salınması, sızıntı suyunun pH değerinin alkali seviyelere doğru yükselmesiyle Pb-iyonu çözünürlüğünün artmasıyla açıklanabilir (Yılmaz vd., 2021). Ek olarak, sadece 10DK'dan Pb-iyonu salınımlarının, yeraltı suyu için belirlenen sınır değeri (<1,0 mg/m<sup>2</sup>) aştığını belirtmek yerinde olacaktır (Şekil 8b ve Çizelge 4). Bu çalışmanın aksine, monolitik beton numunelerinin çevresel davranışını araştırmak için farklı karışım özelliklerinde beton numuneleri üreten araştırmacılar (Taha vd., 2019; Gwenzi ve Mupatsi, 2016) DTL testlerindeki tüm betonlardan yüksek miktarda toplam Pb-iyonu salınımları (sırasıyla ≈9,0 mg/m<sup>2</sup> ve 10,0-25,0 mg/kg) rapor etmişlerdir.

ÇMD karışımı içerisinde tespit edilen diğer bir ağır metal olan Cr-iyonu salınımları Şekil 8b'den incelendiğinde, Kontrol numunelerinden sızıntı suyuna 6,5 mg/m<sup>2</sup> Cr-iyonu geçerken 10KK ve 10DK numunelerinde herhangi bir salınım tespit edilmemiştir. Bu faydalı katkıları, Cr-elementinin C-S-H ile fiziko-kimyasal bağının geliştirilmesine bağlanabilir (Taha vd., 2019). Böylece, daha yüksek dayanıma (Çizelge 3) ve daha düşük toplam poroziteye (Şekil 9) sahip ÇMD numunelerinde daha yoğun olarak bulunan hidrasyon ürünleri (C-S-H, vb.) ile metal taşıyan fazlar kapsüllenmiş olabilir (Şekil 8b) (Zheng vd., 2016; Hamberg vd., 2018; Yılmaz vd., 2020; Yılmaz vd., 2021). Ayrıca, ÇMD numuneleri Cd-iyonu salınımlarında benzer davranış sergilemişlerdir. Kontrol ÇMD numunelerinden sızıntı suyuna 6,0 mg/m<sup>2</sup> Cd-iyonu salınırken, KK ve DK içeren ÇMD numunelerinde salınım ya oldukça düşük (0,05 mg/m<sup>2</sup>) olarak gerçekleşmiş ya da salınım olmamıştır (Şekil 8b). KK ve DK ikameli ÇMD numunelerinden Cd-iyonu hareketliliğinin neredeyse tamamen engellenmesinin nedenleri, nispeten daha alkali pH seviyelerinde (Şekil 5) Cd-çözünürlüğünün düşük olması ve daha düşük poroziteyle sonuçlanan daha yoğun ÇMD mikroyapısının olmasıdır (Şekil 9) (Yılmaz ve Erçikdi 2021). Dahası, Yang vd. (2020) Ca ve Cd iyonlarının elektrik potansiyeli özellikleri benzerlik gösterdiğinden dolayı, ÇMD'lerden Cd-iyonu salınımlarının, Ca ve Cd arasındaki iyon değişiminden sonra Cd-iyonlarının hidrasyon ürünleri içerisine absorbe olmasıyla (emilmesiyle) azaltılmış/engellenmiş olabileceğini belirtmiştir. Cr ve Cd iyonlarının salınımlarının miktarları WHO (2011) tarafından belirlenen YS-SD'ye göre incelendiğinde, sadece Kontrol numunelerinden salınan Cr ve Cd iyonlarının sınır değerleri aştığı belirlenmiştir (Şekil 8b ve Çizelge 4).

## Sonuçlar

Bu çalışmada, laboratuvar ölçekli DTL testleri uygulanarak S-MA yerine ikame olarak ağırlıkça %10 oranında KK ve DK kullanılması ÇMD'nin uzun dönem çevresel davranışı üzerine etkileri araştırılmıştır. Bu amaç kapsamında, 180 günlük kür süresinin ardından ÇMD numuneleri 30-360 günlük liç periyotları boyunca DTL testlerine tabi tutulmuş ve elde edilen sızıntı sularının pH, sülfat (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) ve ağır metal (Cu, As, Pb, Cd, Co, Ni, Cr ve Mo) analizleri yapılmıştır. Ayrıca, ÇMD numunelerinin XRD ve MIP testleri yapılarak mineraloji ve mikroyapının ÇMD'lerin çevresel davranışı üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Sonuçlar değerlendirildiğinde, Kontrol numunelerinin sızıntı sularında gözlemlenen pH artışı, 180 günlük liç süresinin ardından düşük trendine girmiştir. İlk liç süresinde (30 gün) kontrole kıyasla daha düşük pH değerlerine sahip olan 10KK ve 10DK numuneleri ilerleyen liç süreleri boyunca pH artışı trendini sürdürmüş ve alkali seviyelerde kalmayı başarmıştır. Kontrol ile karşılaştırıldığında, KK ve DK'nın S-MA'ya ikame olarak kullanılması, ÇMD'den sızıntı suyuna geçen sülfat (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) iyonu konsantrasyonunu liç süresinden bağımsız olarak %23,7'ye kadar azalttığı tespit edilmiştir. Ayrıca, KK ve DK ikameli ÇMD numunelerinde ortaya çıkan daha düşük poroziteli mikroyapı ile uyumlu olarak kireçtaşı içeren ÇMD'den ağır metallerin (Cu, Mo ve Pb hariç) salınımlarının engellendiği veya büyük ölçüde azaltıldığı gözlemlenmiştir. Kontrolde As, Cr ve Cd salınımlarının WHO tarafından belirlenen YS-SD'yi aştığı belirlenirken, DK içeren ÇMD'den Cr ve Cd salınımlarının YS-SD'yi aştığı tespit edilmiştir. Öte yandan, 10KK'dan yalnızca As-iyonu salınımları, YS-SD'nin üzerinde gerçekleşmiştir.

Bu sonuçlardan, ÇMD karışımlarında alkali malzemelerin (KK, DK, vb.) kullanılmasının, ÇMD'nin kalitesini (mekanik, mikroyapı, vb.) ve çevresel etkilerini önemli ölçüde iyileştirebileceği çıkarılabilir. Fakat, bu bulgular, gelecekteki çalışmaların özellikle As gibi yeraltı suyu kirliliği bakımından oldukça zararlı kirleticilerin salınımlarının engellenmesi/kontrol altına alınması amacıyla daha yüksek kaliteli ÇMD tasarımlarının geliştirilmesine odaklanması önem arz etmektedir.

## Teşekkür

Yazarlar, mali destek ve analiz desteği için sırasıyla KTÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje No: FDK 2016-5500) ve Dr. Soner TOP nezdinde AGÜ Merkez Araştırma Laboratuvarı'na teşekkürlerini sunarlar.

## Kaynaklar

- ASTM C1308-08, 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. Annual Book of ASTM Standards, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- ASTM D 4404-18, 2018. Standard test method for determination of pore volume and pore volume distribution of soil and rock by mercury intrusion porosimetry. Annual Book of ASTM Standards, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106520>
- Cao, S., Xue, G., Yılmaz, E., Yin, Z., Yan, F. 2021. Utilizing concrete pillars as an environmental mining practice in underground mines. Journal of Cleaner Production. 278, 123433. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123433>
- Chen, Q., Zhang, L., Ke, Y., Hills, C., Kang, Y. 2009. Influence of carbonation on the acid neutralization capacity of cements and cement-solidified/stabilized electroplating sludge. Chemosphere. 74(6), 758-764. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.10.044>
- 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. <https://doi.org/10.1080/17480930.2016.1242183>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.070>

- Dayioglu, A.Y., Aydilek, A.H., Cimen, O., Cimen, M. 2018. Trace metal leaching from steel slag used in structural fills. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*. 144(12), 04018089. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)GT.1943-5606.0001980](https://doi.org/10.1061/(ASCE)GT.1943-5606.0001980)
- Ercikdi, B., Cihangir, F., Kesimal, A., Deveci, H. 2017 Practical importance of tailings for cemented paste backfill. Yılmaz, E. and Fall, M. (Eds). *Paste Tailings Management*, Springer International Publishing. Cham, 7-32. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-39682-8>
- Ercikdi, B., Yılmaz, T. 2019. Çimentolu macun dolgunun dayanım ve mikro yapı özellikleri; C-sınıfı uçucu külün etkisi. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*. 21 (61), 15-23. DOI:10.21205/deufmd.2019216102
- European Commission, 2018. Best available techniques (BAT) reference document for the management of waste from extractive industries, pp. 195.
- Fall, M., Adrien, D., Célestin, J.C., Pokharel, M., Touré, M. 2009. Saturated hydraulic conductivity of cemented paste backfill. *Minerals Engineering*. 22 (15), 1307-1317. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2009.08.002>
- Gwenzi, W., Mupatsi, N.M. 2016. Evaluation of heavy metal leaching from coal ash-versus conventional concrete monoliths and debris. *Waste Management*. 49, 114-123. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.12.029>
- Hakkou, R., Benzaazoua, M., Bussiere, B. 2008. Acid mine drainage at the abandoned Kettara mine (Morocco): 2. Mine waste geochemical behavior. *Mine Water and the Environment*. 27 (3), 160-170. <https://doi.org/10.1007/s10230-008-0035-7>
- Hamberg, R., Maurice, C., Alakangas, L. 2015. The use of low binder proportions in cemented paste backfill—effects on As-leaching. *Minerals Engineering*. 78, 74-82. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.04.017>
- Hamberg, R., Maurice, C., Alakangas, L. 2017. Lowering the water saturation level in cemented paste backfill mixtures—effect on the release of arsenic. *Minerals Engineering*. 112, 84-91. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.05.005>
- 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 (21), 20809-20822. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2222-9>
- Jiang, H., Fall, M., Yılmaz, E., Yang, L., Ren, L. 2020. Effect of mineral admixtures on flow properties of fresh cemented paste backfill: Assessment of time dependency and thixotropy. *Powder Technology*. 372, 258-266. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.06.009>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2011.09.030>
- Jones, S.N., Cetin, B. 2017. Evaluation of waste materials for acid mine drainage remediation. *Fuel*. 188, 294-309. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.018>
- Koohestani, B., Darban, A.K., Mokhtari, P., Darezereshki, E., Yılmaz, E., Yılmaz, E. 2020. Influence of hydrofluoric acid leaching and roasting on mineralogical phase transformation of pyrite in sulfidic mine tailings. *Minerals*. 10(6), 513. <https://doi.org/10.3390/min10060513>
- Liu, H., Zhang, J., Li, B., Zhou, N., Xiao, X., Li, M., Zhu, C. 2020. Environmental behavior of construction and demolition waste as recycled aggregates for backfilling in mines: leaching toxicity and surface subsidence studies. *Journal of Hazardous Materials*. 389, 121870. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121870>
- MEND, 2006. MEND Report 10.2 – Paste backfill geochemistry – Environmental effects of leaching and weathering, Mine Environment Neutral Drainage (MEND) Program, April 2006, Canada.
- Pokharel, M., Fall, M. 2013. Combined influence of sulphate and temperature on the saturated hydraulic conductivity of hardened cemented paste backfill. *Cement and Concrete Composites*. 38, 21-28. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.03.015>
- Potgieter-Vermaak, 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. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.07.009>
- Salzsauler, K.A., Sidenko, N.V., Sherriff, B.L. 2005. Arsenic mobility in alteration products of sulfide-rich, arsenopyrite-bearing mine wastes, Snow Lake, Manitoba, Canada. *Applied Geochemistry*. 20 (12), 2303-2314. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2005.06.007>
- Schafer, W. 2016. Geochemical evaluation of cemented paste tailings in a flooded underground mine. Annual Meeting of the International-Mine-Water-Association (IMWA), July, Germany, 11-15.
- 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. 13th International Mine Water Association Congress, June, Lappeenranta, 830-835.
- Sobek, A.A., Schuller, W.A., Freeman, J.R., Smith, R.M. 1978. Field and laboratory methods applicable to overburdens and minesoils, EPA-600/2-78-054, Cincinnati, Ohio: U.S. Environmental Protection Agency, p. 203.
- Sracek, O., Mihaljević, M., Křibek, B., Majer, V., Filip, J., Vaněk, A., Penížek, V., Ettler, V., Mapani, B. 2014. Geochemistry of mine tailings and behavior of arsenic at Kombat, northeastern Namibia. *Environmental Monitoring and Assessment*. 186 (8), 4891-4903. <https://doi.org/10.1007/s10661-014-3746-1>
- Taha, Y., Benarchid, Y., Benzaazoua, M. 2019. Environmental behavior of waste rocks based concrete: Leaching performance assessment. *Resources Policy*. 101419. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2019.101419>
- US-EPA 1315-1, 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.
- WHO (World Health Organization), 2011. Guidelines for drinking water quality. WHO Chron 4,104.
- Yan, B., Yılmaz, E. 2020. Analytical solution for stress distribution in cementitious backfills considering stope inclinations. *Recep Tayyip Erdogan University Journal of Science and Engineering*, 1 (2), 26-33.
- 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. <https://doi.org/10.3390/ijerph17030814>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.05.075>
- Yılmaz, T., Ercikdi, B., Cihangir, F. 2020. Evaluation of the neutralization performances of the industrial waste products (IWP) in sulphide-rich environment of cemented paste backfill. *Journal of Environmental Management*. 258, 110037. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.110037>
- 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. <https://doi.org/10.1080/17480930.2020.1829778>
- Yılmaz, T., Ercikdi, B. 2021. Effect of construction and demolition waste on the long-term geo-environmental behaviour of cemented paste backfill. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 1-14. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03359-2>
- Yılmaz, E., Fall, M. 2017 Introduction to paste tailings management. Yılmaz, E. Fall, M. (Eds). *Paste Tailings Management*. Springer International Publishing. Cham, 1-5. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-39682-8>
- Yılmaz, E., Yılmaz, E. 2018. Sustainability and tailings management in the mining industry: paste technology. *Mugla Journal of Science and Technology*, 4 (1), 16-26. <https://doi.org/10.22531/muglajsci.383095>

Yumlu, M. 2001. Backfill Practices at Cayeli Mine. Proceedings of the International Mining Conference, 19-22 June, Ankara, Turkey, 333-339.

Yumlu, M. 2020. The general framework and international applications regarding the paste backfill method. Workshop on the evaluation of paste backfill support system in terms of technical, environmental and legislation, Turkey Miner Association, 26 August, Ankara, Turkey (In Turkish).

Zheng, J., Zhu, Y., Zhao, Z. 2016. Utilization of limestone powder and water-reducing admixture in cemented paste backfill of coarse copper mine tailings. Construction and Building Materials. 124, 31-36. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.07.055>

GCRIIS