



Balya Pb/Zn flotasyon atığının BCR sıralı ekstraksiyon tekniği ile metal türleşmesinin belirlenmesi

Determination of metal fractionation of Balya Pb/Zn tailings by BCR sequential extraction technique

Emin Ender Çelebi^{1,*} 

¹ Gebze Teknik Üniversitesi, Yer ve Deniz Bilimleri Enstitüsü, 41400, Gebze, Kocaeli, Türkiye

Öz

Madencilik atıklarının potansiyel metal kirliliğinin fraksiyonel olarak belirlenmesinde metal türleşmelerinin bilinmesinin atığın jeokimyasal davranışının anlaşılması ve yönetiminde avantajlar sağlayacağı düşünülmektedir. Bu doğrultuda, Balya Pb/Zn flotasyon atığındaki metallerin fraksiyonlarının belirlenmesi amacıyla modifiye Avrupa Topluluğu Referans Bürosu (BCR) yaklaşımı ile üç adımlı bir sıralı çözme gerçekleştirilmiştir. Sırasıyla asetik asit, hidroksilamin hidroklorik + nitrik asit, hidrojen peroksit + asit amonyum asetat ve mikrodalga ortofosforik + nitrik asit özütlemeleri yapılarak metallerin iyon değiştirilebilir (F1), indirgenbilir (F2), oksitlenebilir (F3) ve kalıntı (F4) fraksiyonları belirlenmiştir. Bunun sonucunda, en yüksek kolayca çözünebilen fazlar sırasıyla Ca, Cd, Zn, Pb, Mn ve Cu için elde edilirken; indirgenbilir fazlar Pb, Cu, Ag, Zn, Mg ve Mn olarak belirlenmiştir. K, Ti ve Al metallerinin ise neredeyse tamamı kalıntı fazda saptanmıştır. Çok değişkenli analizler yürütülerek metallerin fraksiyonel dağılım benzerliği istatistiksel olarak üç farklı kümede tespit edilmiştir. Kümelere birinde, çoğunlukla oksitlenebilir fraksiyonda tespit edilen Co ve Ni yer alırken; toksik Pb, Cd ve Cu metallerinin ise istatistiksel olarak farklı bir küme içerisinde toplandığı saptanmıştır.

Anahtar kelimeler: Pb/Zn flotasyon atığı, Sıralı ekstraksiyon, Metal türleşmesi, Çok değişkenli analiz

1 Giriş

Balıkesir ili, Balya ilçesi sınırları içerisinde yer alan kurşun-çinko (Pb/Zn) madenciliği 1860'lı yıllardan itibaren yoğun bir şekilde devam etmektedir. Söz konusu madencilik faaliyetlerinden kaynaklı sülfütlü izabe ve flotasyon atıkları bölgenin farklı lokasyonlarında düzenli ve düzensiz şekilde depolanmaktadır [1]. Özellikle düzensiz depolanan atıklarda asitli drenajlar ve buna bağlı olarak sucul ekosisteme metal mobilizasyonu riski bulunmaktadır [2]. Son yıllarda uygulanan modern madencilik faaliyetleri ile ciddi miktarlarda meydana gelen flotasyon atıkları sürdürülebilir çevre yaklaşımı ile düzenli olarak depolanmaktadır. Ancak bu atıkların özellikle madencilik faaliyetleri tamamlandıktan sonra yönetimi de büyük önem arz etmekte olup potansiyel jeokimyasal risklerin belirlenmesi gerekmektedir. Bu kapsamda, literatürde saha özelinde temel jeokimyasal

Abstract

It is believed that knowing the speciation of metals is advantageous in understanding and managing the geochemical behavior of mine tailings with respect to potential metal pollution. Accordingly, a three-step sequential extraction was carried out by modified European Community Bureau of Reference (BCR) approach for fractionation of metals in Balya Pb/Zn tailing. Acetic acid leaching, hydroxylamine hydrochloride + nitric acid leaching, hydrogen peroxide + acid ammonium acetate leaching, and orthophosphoric + nitric acid digestion in microwave were performed to determine ion exchangeable (F1), reducible (F2), oxidizable (F3), and residual (F4) fractions of metals, respectively. As a result, the highest readily soluble fractions were obtained for Ca, Cd, Zn, Pb, Mn and Cu, respectively; while reducible fraction were determined as Pb, Cu, Ag, Zn, Mg and Mn. Almost all K, Ti, and Al metals were detected in the residual fraction. Multivariate analyses were carried out and the fractional distribution similarity of metals was statistically determined as three different clusters. In one of the clusters, Co and Ni, which are mainly found in the oxidizable fraction, were placed, while toxic metals of Pb, Cd, and Cu were found to be statistically grouped in a different cluster.

Keywords: Pb/Zn mine tailings, Sequential extraction, Metal fractionation, Multivariate analysis

analizler, asit maden drenajı potansiyeli, biyojeokimyasal karakterizasyon, petroloji ve alterasyon jeokimyası, metal geri kazanımı, ağır metal kirliliği riskleri ve radyoaktif karakterizasyon çalışmaları raporlanmıştır [1–11]. Ancak metallerin farklı redoks koşullarındaki davranışını anlamak amacıyla fraksiyonlarının belirlendiği bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Metallerin geri kazanılması ve türleştirilmesi için bilimsel araştırmalarda sıklıkla sıralı ekstraksiyon işlemleri uygulanmaktadır [12, 13]. Türleşme için sıralı ekstraksiyon prosedürleri ilk olarak işlevsel olarak tanımlanmış olup fraksiyonlarına bağlı olarak eser elementlerin çıkarılması amacıyla Tessier vd. [14] tarafından önerilmiştir. Söz konusu prosedürler tam olarak spesifik olmamakla birlikte değişen çevresel koşullar ile topraklardaki jeokimyasal değişimleri ve metal hareketliliğini değerlendirmeye yardımcı

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: e.celebi@gtu.edu.tr (E. E. Çelebi)

Geliş / Received: 13.06.2023 Kabul / Accepted: 08.09.2023 Yayınlanma / Published: 15.10.2023

doi: 10.28948/ngumuh.1314247

olabilmektedir [15, 16]. Sıralı ekstraksiyonun değiştirilmiş versiyonu daha sonra Avrupa Topluluğu Referans Bürosu (European Community Bureau of Reference, BCR) tarafından önerilmiştir. Bu üç adımlı sıralı ekstraksiyon prosedürü, kirlenmiş toprakları, sedimentleri ve atıkları karakterize etmek için sıklıkla güvenilir ve doğrulanmış bir yöntem olarak kullanılmıştır [15, 17–22]. Bu yöntemde, seçilen kimyasal reaktiflerin seçiciliği ve çalışma koşulları göz önüne alındığında, metaller onları barındıran matristen serbest bırakılmaktadır. Metaller operasyonel olarak asitte çözünür fraksiyon (suda çözünür ve karbonatlara bağlı, F1), indirgenebilir fraksiyon (Fe-Mn oksitlere gevşek bir şekilde bağlı, F2), oksitlenebilir fraksiyon (organik madde ve sülfite bağlı, F3) ve kalıntı fraksiyon (kuvvetli bağ fazları, F4) olmak üzere dört farklı fraksiyona ayrılmaktadır [23]. Balya flotasyon atıklarının potansiyel metal kirliliğinin fraksiyonel olarak belirlenmesinde metal türleşmelerinin bilinmesinin atığın jeokimyasal davranışının anlaşılması ve yönetiminde avantajlar sağlayacağı düşünülmektedir.

Bu çalışmanın birincil amacı, Balya Pb-Zn flotasyon atık malzemesinde bulunan majör ve minör metallerin türleşmesini belirlemektir. İkincil amaç, türleşmenin daha iyi anlaşılması için kimyasal verileri mineralojik verilerle desteklemektir. Bu amaçlar için, X-ışını kırınımı (XRD) ve ardından Rietveld arıtmasından oluşan kantitatif mineraloji prosedürlerinin yanı sıra, değişebilir (F1), indirgenebilir (F2), oksitlenebilir (F3) ve kalıntı (F4) fraksiyonların tayini için modifiye BCR üç aşamalı sıralı ekstraksiyon prosedürü uygulanmıştır.

2 Materyal ve metot

2.1 Çalışma sahası ve örnekleme

Pb-Zn cevher yatağı, Türkiye'nin Marmara bölgesinde, Balıkesir ilinin Balya ilçesi sınırında ve Balıkesir il merkezinin 49 km kuzeybatısında yer almaktadır. Kontakt/metasomatik (dasit-kireçtaşı dokanağı) tipte bir cevher yatağıdır. Maden sahası, dendritik drenaj ağları oluşturan inişli çıkışlı tepeler ve dar vadilerden oluşan dağlık bir bölgede kuruludur. Saha özelinde sülfütlü mineral toplulukları galen (PbS), sfalerit (ZnS), pirit (FeS₂) ve kalkopirit (CuFeS₂) oluşmaktadır [1, 2]. 2009 yılından

itibaren Eczacıbaşı ESAN A.Ş. tarafından yürütülen modern madencilik faaliyetleri neticesinde 2023 yılı itibarı ile yılda 1.5 milyon ton flotasyon atığı meydana gelmekte ve bu atıklar yaklaşık 450,000 m² yüzey alanlı atık depolama sahasında düzenli olarak depolanmaktadır. Üretim tesisi, atık sahası ve Balya şehir merkezinin konumları Şekil 1 içerisinde sunulmaktadır.

Bu çalışmada incelenen flotasyon atığı numunesi, atık sahasının on farklı noktasında neredeyse tamamen homojen olarak bulunan atık malzemesinin eşit miktarlarda bir araya getirilmesi ile toplam 10 kg olmak üzere kompozit halde elde edilmiştir. Baraj yüzeyinde karşılaşılan 10 cm kalınlığındaki kuru tabaka dikkate alınarak yüzeyin 50 cm altından örnekleme yürütülmüştür. Atıklar yaklaşık iki yıllık olup bu süre zarfında depolama sahasında doğal jeokimyasal süreçlere maruz kalmış şekilde seçilmiştir. Daha sonra laboratuvar ortamına alınan kompozit flotasyon atık örneği ilk önce 24 saat 105°C sıcaklık altında etüvde kurutulmuştur. Ardından Retch BB100 çeneli kırıcıda birkaç döngüde öğütülüp sonrasında elendikten sonra 63 µm tane boyulu elek altı malzeme elde edilmiş ve BCR sıralı ekstraksiyon prosedürüne hazır olarak stoklanmıştır.

2.2 Kimyasal ve mineralojik analizler

Balya flotasyon atığının kimyasal bileşimi ve bir metalin psödo toplam konsantrasyonu (*psödo total_m*), sırasıyla X-ışını floresans (XRF) tekniği ve indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) ile gerçekleştirilen mikrodalga parçalama sonrası metal analizleri ile tespit edilmiştir. Mikrodalga parçalama işlemi, Milestone Start D marka ve model cihaz ile analitik saflıkta hidroklorik (HCl) asit, nitrik (HNO₃) asit ve hidroflorik (HF) asitten oluşan bir karışık çözelti ortamı (4:2:1, v:v:v) kullanılarak 24 dakika boyunca maksimum 650 W enerji sağlanarak gerçekleştirilmiştir. Majör oksitler ise Rigaku Primus ZSX IV marka ve model enstrümental XRF cihazı ile saptanmıştır. Ayrıca, Balya flotasyon atığının mineralojisini belirlemek için Bruker D8 Advance marka ve model XRD cihazı oda sıcaklığında 40 kV işletme gerilimi ve CuKα radyasyonu uygulanarak kullanılmıştır. Ek olarak, kantitatif mineraloji PROFEX yazılımı kullanılarak Rietveld rafinasyon tekniği ile belirlenmiştir [24].



Şekil 1. Balya Pb/Zn zenginleştirme tesisi birimlerinin ve ilçe merkezinin konumları

2.3 Sıralı ekstraksiyon prosedürü

Balya Pb/Zn flotasyon atığının metal türleşmesi modifiye BCR sıralı ekstraksiyon tekniği ile belirlenmiştir. Orijinal BCR prosedürü adımlar 1'den 3'e kadar (F1-F3) uygulanırken, mikrodalga parçalama prosedürü ise artık metal fraksiyonu (F4) ve psödo toplam metal içeriğinin belirlenmesi için kullanılmıştır. Yürütülen sıralı ekstraksiyon prosedürü Tablo 1'de detaylı olarak sunulmaktadır.

Verilerin tekrar üretilebilirliğini belirlemek için üç tekrarlı deneyler yürütülmüştür. Bir metalin fraksiyonlanan toplam konsantrasyonu (F_{toplam_m}) Denklem (1) ile hesaplanmıştır. Ek olarak, ekstrakte edilen toplam metal miktarı ile psödo total metal ekstraksiyonun sonuçları karşılaştırılarak geri kazanım kontrol prosedürü yürütülmüştür. Sıralı ekstraksiyon yönteminin metal geri kazanım yüzdeleri, Denklem (2) ile hesaplanmıştır.

$$F_{toplam_m} = \text{aşama 1 } (F1_m) + \text{aşama 2 } (F2_m) + \text{aşama 3 } (F3_m) + \text{kalıntı } (F4_m) \quad (1)$$

$$\text{Geri kazanım (\%)} = \frac{F_{toplam_m}}{Psödo\ total_m} \times 100 \quad (2)$$

2.4 Çok değişkenli analizler

Çok değişkenli istatistikler, birbirinden bağımsız olarak birden fazla çıktı değişkeninin aynı anda gözlemlenmesi ve analiz edilmesini kapsayan istatistik dalıdır. Bu bağlamda, metal fraksiyonlarının dağılımının daha iyi anlaşılması için hiyerarşik kümeleme analizi (HCA) ve temel bileşen analizi (PCA) yapılmıştır [25]. Değişkenler, metallerin yüzde olarak fraksiyonel dağılımı iken gözlemler incelenen metallerdir. Metaller, Öklidyen uzaklıklar temelinde gruplandırılmıştır. Öte yandan, korelasyon matrisi PCA kapsamında iki bileşen çıkarılarak analiz edilmiştir.

3 Bulgular ve tartışma

3.1 Mineraloji ve majör oksitler

Mineralojik tanımlama kapsamında, flotasyon atığının XRD deseni elde edilmiş ve Şekil 2 içerisinde verilmektedir. XRD deseni üzerinden, flotasyon atığında kaolinit, ortoklaz, muskovit, kalsit, kuvars ve pirit mineralleri majör mineraller olarak tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra, kalkantit, anhidrit, ankerit, dolomit ve sfalerit minerallerinin ise minör olarak varlıkları saptanmıştır. Ek olarak, Balya flotasyon atığı XRD verilerinin Profex yazılımı kullanılarak Rietveld rafinasyonu ile elde edilen kantitatif mineraloji sonuçları, XRF tekniğiyle belirlenen kantitatif majör oksit sonuçlarıyla birlikte Tablo 2 içerisinde verilmektedir. Rafinasyon parametrelerinin istatistiksel verileri de Tablo 3'te sunulmaktadır.

Ca, Fe, Al, K ve Mg elementlerinin XRF ve Rietveld rafinasyon tekniği ile elde edilen kantitatif sonuçları arasında %30 üzerinde rölatif standart sapma (RSD) değerleri saptanmıştır (Tablo 2). Rietveld rafinasyonunda elde edilen kabul edilebilir χ^2 (1.38) ve GoF (1.17) değerlerine rağmen (Tablo 3) atık bünyesindeki kil minerallerinin (aluminosilikatlar, kaolinit, ortoklaz, muskovit) XRD tekniği ile tespitindeki güçlük (çok bileşenli matris ve yazılımsal tercihler) bu duruma sebep olabilmektedir [26]. Her iki ölçüm tekniğinden flotasyon atıkları içerisinde ciddi miktarda kalsit (% 12.6) ve dolomit (% 1.15) alkali kaynakları ve kayda değer miktarda potansiyel asit üreticisi olarak pirit (%3.5) minerali tespit edilmiştir (Tablo 2). Ek olarak, ikincil sülfat mineralleri olarak kalkantit ve anhidrit ve ikincil karbonat minerali olarak ankerit saptanmıştır. Kalkantit minerali, bakır sülfür (kalkopirit gibi) yataklarının oksitlenmiş kısımlarında, genellikle madencilik faaliyetleri sonucu oluşan gang malzemesinde ikincil bir mineral olarak tanımlanmaktadır [27]. Anhidrit ise sülfürlü ve kalsitli mineralizasyon kontaklarında oluşabilen tipik bir gang mineralidir [28].

Tablo 1. Balya Pb/Zn flotasyon atığına BCR yaklaşımı ile uygulanan sıralı ekstraksiyon prosedürü

Fraksiyon	Ekstraksiyon koşulları (1 g atık başına)	Ekstraksiyon prosedürü	İlişkili tipik faz
F1: değiştirilebilir ve zayıf asitte çözünebilir	CH ₃ COOH 0.11 M (40 mL)	16 saat ^a oda sıcaklığında çalkalama, santrifüjleme ^b , katı-sıvı ayırma ^c , kalıntıyı yıkama, santrifüjleme ^b , katı-sıvı ayırma ^c (atıldı)	Kolay çözünebilir fazlar; karbonatlar, fosfatlar
F2: indirgenebilir	NH ₂ OH.HCl 0.1 M + HNO ₃ 0.15 M (pH= 1-2) (40 mL)	16 saat ^a oda sıcaklığında çalkalama, santrifüjleme ^b , katı-sıvı ayırma ^c , kalıntıyı yıkama, santrifüjleme ^b , katı-sıvı ayırma ^c (atıldı)	Mn ve Fe oksihidroksitler, zayıf bağlar
F3: okside edilebilir	Aşama 1: H ₂ O ₂ 8.8 M (pH= 2-3), (10 ml) Aşama 2: H ₂ O ₂ 8.8 M (pH= 2-3), (10 ml)	Kapalı kaptan oda sıcaklığında 1 saat ^a çalkalama, açık kaptan ~ 85 °C'de 1 saat ^a çalkalama	Organik madde ve sülfür kükürdü
F4: kalıntı	Aşama 3: CH ₃ COONH ₄ 1 M (pH= ~2), (50 ml) Hidroklorik, nitrik ve hidroflorik asit karışımı, (28 mL) (4:2:1, hacmen)	16 saat ^a oda sıcaklığında çalkalama, santrifüjleme ^b , katı-sıvı ayırma ^c , kalıntıyı yıkama, santrifüjleme ^b , katı-sıvı ayırma ^c (atıldı)	Kuvvetli bağ fazları

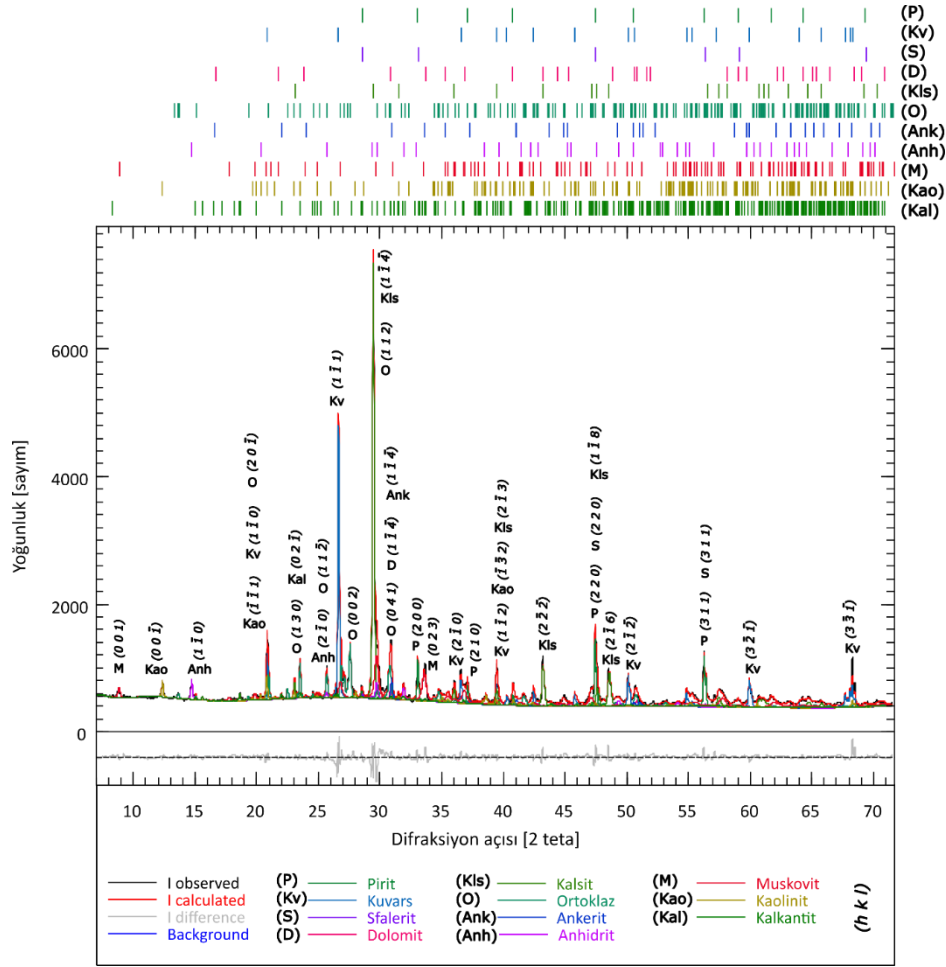
^a Isıtıcı orbital çalkalama, Biosan ES-20/60, 300 rpm

^b Hettich EBA 20 ile santrifüjleme, 6000 rpm, 15 dk

^c Süpermatant Pasteur pipeti ile alınmıştır

▪ Aşama 1-3 arasında orijinal BCR protokolü uygulanmıştır.

▪ Kalıntı faz parçalama işlemi orijinal BCR prosedürüne ait değildir.



Şekil 2. Balya flotasyon örneği X-Işını difraktomu ve piklerin Miller indisleri (h k l)

Tablo 2. Balya Pb/Zn flotasyon atığının majör oksitleri ve kantitatif mineralojisi

Kimyasal kompozisyon		Mineral kompozisyon		Element bazda sonuçlar				
Oksitler	%	Mineral	Kimyasal formül	%	Element	XRF	Rietveld	RSD%
SiO ₂	39.80	Kaolinit	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	24.0	Si	18.60	22.26	9.0
CaO	23.40	Ortoklaz	KAlSi ₃ O ₈	23.6	Ca	16.72	6.10	46.5
SO ₃	10.10	Muskovit	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂	19.5	S	4.04	2.49	23.7
Fe ₂ O ₃	10.00	Kalsit	CaCO ₃	12.6	Fe	6.99	1.66	61.6
Al ₂ O ₃	8.07	Kuvars	SiO ₂	10.9	Al	4.27	10.83	43.4
K ₂ O	3.21	Pirit	FeS ₂	3.50	K	2.38	4.85	34.2
MgO	1.41	Kalkantit	CuSO ₄ .5H ₂ O	1.71	Mg	0.85	0.36	40.5
ZnO	1.18	Anhidrit	CaSO ₄	1.65	Zn	0.94	0.03	93.8
MnO	0.597	Ankerit	Ca(Fe ²⁺ .Mg)(CO ₃) ₂	1.56	Mn	0.46	n/d	utd
Na ₂ O	0.477	Dolomit	CaMg(CO ₃) ₂	1.15	Na	0.35	n/d	utd
PbO	0.404	Sfalerit	ZnS	0.05	Pb	0.37	n/d	utd
TiO ₂	0.314	Toplam		100.2	Ti	0.19	n/d	utd
As ₂ O ₃	0.120				As	0.09	n/d	utd
P ₂ O ₅	0.102				P	0.04	n/d	utd
CuO	0.054				Cu	0.04	0.44	83.3
SrO	0.026				Sr	0.02	n/d	utd
Cl	0.018				Cl	0.02	n/d	utd
Rb ₂ O	0.015				Rb	0.01	n/d	utd
ZrO ₂	0.011				Zr	<0.01	n/d	utd
Co ₂ O ₃	0.001				H	n/d	0.44	utd
Diğerleri	0.005				C	n/d	1.86	utd
Toplam	99.31				O	n/d	48.90	utd

n/d: tespit edilmedi. utd: tespiti mümkün değil

RSD %: Rölatif standart sapma

Tablo 3. Rietveld rafinasyonu istatistiksel verileri

Parametreler	Değer
^a Rwp	4.68
^b Rexp	3.99
^c χ^2	1.38
^d GoF	1.17
Zemin değer katsayıları	10

^a ağırlıklı profil artışı: kabul edilebilir değer <10
^b beklenen profil artışı: kabul edilebilir değer <10
^c ki-kare: kabul edilebilir değer <1,5
^d uyum iyiliği: 1,0'e yakın olması istenir

3.2 Metallerin sıralı ve psödo toplam ekstraksiyonları

Balya flotasyon atığındaki majör ve minör metallerin türleşmesi modifiye sıralı BCR testi ile belirlenmiştir. Ek olarak, bu metallerin psödo toplam konsantrasyonları mikrodalga parçalamayı takiben ICP-OES ile saptanmıştır. Fraksiyonlarına ayrılmış ve psödo toplam metallerin konsantrasyonları ve fraksiyonel rölatif yüzde dağılımları bar grafiği Tablo 4 ve Şekil 3 içerisinde sırasıyla verilmektedir.

Uygulanan yöntemin güvenilirliği ve verilerin tekrarlanabilirliği sırasıyla %96.1 ile %105.6 aralığında değişen tatmin edici geri kazanım değerlerinden ve <0.01 ile 7.33 aralığında değişen %RSD değerlerinden anlaşılmaktadır (Tablo 4). En yüksek iyon değiştirilebilir fraksiyon (F1) ise sırasıyla Ca, Cd, Zn, Pb, Mn ve Cu için tespit edilmiştir (Şekil 3). Bu duruma sebep olarak, kalsitin asetik asit çözeltisindeki yüksek çözünürlüğü ve flotasyon sonrası Zn ve Pb gibi proseste hedef metallerin serbest olarak bulunması düşünülmektedir [29]. Diğer metallerin ise kolay

çözünebilir fraksiyonları (F1) %8 mertebesinin altında kalmıştır (Şekil 3). Diğer yandan, Fe, Ti, Cr, Al ve K metallerinin neredeyse tamamının iyon değiştirilebilir formda olmadığı anlaşılmıştır (Tablo 4).

En yüksek indirgenebilir fraksiyona (F2) sahip metaller ağırlıkça %21.7 ile %60.2 aralığında olmak üzere sırasıyla Pb, Cu, Ag, Zn, Mg ve Mn olarak belirlenmiştir (Şekil 3). Proseste hedef metaller olan Pb ve Zn metallerinin atıklardaki mevcudiyetinin zayıf bağlar ile teşkil olduğu tekrar anlaşılmıştır. Diğer metallerin indirgenebilir fraksiyonu ise %13 altında tespit edilmiştir (Şekil 3). Ca metalinin indirgenebilir fraksiyonuna (F2) çoğunlukla kalsiyum sülfat tuzlarının zayıf nitrik asit çözeltisi içerisindeki çözünürlüğünün katkı verdiği düşünülmektedir [30]. Artık fraksiyondaki (F4) Ca varlığının ise ilk üç fraksiyondaki yetersiz liç ajanı konsantrasyonu sebebiyle olduğu tespit edilebilmektedir.

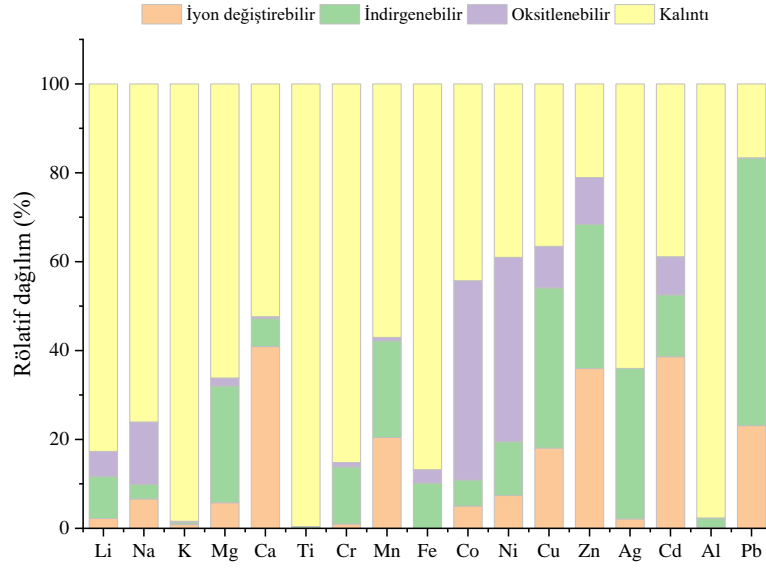
En yüksek artık fraksiyona (F4) sahip metaller ise sırasıyla Ti, K ve Al olarak %97.6 dağılım oranı üzerinde skorlar ile belirlenmiştir. Bu durum, aluminosilikatların (kaolinit, ortoklaz, muskovit vb.) ve titanyum oksitlerin zayıf asitli ve zayıf oksidasyon potansiyeline sahip ortamlara yüksek direnci ile açıklanabilmektedir [31, 32]. Ek olarak, Fe, Cr, Li, Na, Mg, Ag ve Mn metalleri de çoğunlukla (>%57 dağılım oranı ile) artık fraksiyonda (F4) saptanmıştır (Şekil 3).

Mineralojik analizde tespit edilen kalkantit (CuSO_4) mineralinin sudaki görece yüksek çözünürlüğü sebebiyle Cu metalinin hemen hemen yarısının iyon değiştirilebilir (F1) ve zayıf bağlarla bağlı fraksiyonda (F2) yer aldığı anlaşılmıştır [16].

Tablo 4. Balya Pb/Zn flotasyon atığının psödo toplam ve fraksiyonlarına ayrılmış metal konsantrasyonları (mg/kg)

	F1		F2		F3		F4, artık		Fraksiyonlanan toplam (n=3)		Psödo toplam (n=2)		Geri kazanım
	Ortalama	RSD%	Ortalama	RSD%	Ortalama	RSD%	Ortalama	RSD%	Ortalama	RSD%	Ortalama	RSD%	%
Li	0.29	6.43	1.24	2.63	0.75	5.44	10.52	3.21	12.80	4.43	13.19	1.59	97.1
Na	159.4	6.22	78.59	1.56	337.9	3.83	1,791	2.15	2,367	3.44	2,407	2.39	98.3
K	204.6	2.34	101.7	6.41	76.72	4.08	23,514	3.15	23,897	3.99	24,097	1.34	99.2
Mg	867.3	4.10	3,954	6.54	270.7	3.68	9,912	4.65	15,004	4.74	15,054	1.46	99.7
Ca	78,106	0.42	12,022	6.89	841.5	4.78	100,011	1.54	190,981	3.41	191,034	1.12	100.0
Ti	n/d	utd	7.36	7.33	0.24	4.88	1,892	2.65	1,900	utd	1,895	0.81	100.3
Cr	0.71	2.67	9.21	6.06	0.72	3.29	65.19	3.45	75.83	3.87	71.82	0.75	105.6
Mn	945.8	3.16	1,004	5.02	36.37	2.90	2,537	4.21	4,524	3.82	4,624	0.70	97.8
Fe	1.87	1.01	7,209	3.05	2,116	1.68	61,356	2.01	70,683	1.94	70,623	0.50	100.1
Co	0.75	2.53	0.87	4.35	6.67	3.08	6.78	3.54	15.06	3.37	14.86	0.80	101.3
Ni	2.00	1.63	3.28	1.72	11.23	4.95	11.56	2.13	28.07	2.61	27.08	1.03	103.7
Cu	75.88	2.44	151.3	4.34	39.38	0.71	150.5	2.65	417.1	2.53	420.1	0.19	99.3
Zn	3,410	1.55	3,076	3.40	998.8	6.19	1,929	3.87	9,414	3.75	9,485	0.20	99.3
Ag	0.16	<0.01	2.55	6.45	n/d	utd	4.52	1.25	7.23	utd	7.52	1.79	96.1
Cd	22.83	2.17	8.23	4.35	5.08	2.82	24.98	3.54	61.12	3.22	59.13	0.04	103.4
Al	76.44	0.70	936.9	2.95	21.22	4.95	43,605	3.68	44,639	3.07	44,139	0.13	101.1
Pb	868.1	1.78	2,260	3.84	3.42	5.39	554.2	2.47	3,686	3.37	3,757	0.88	98.1

n/d: tespit edilmedi. utd: tespiti mümkün değil
RSD %: Rölatif standart sapma



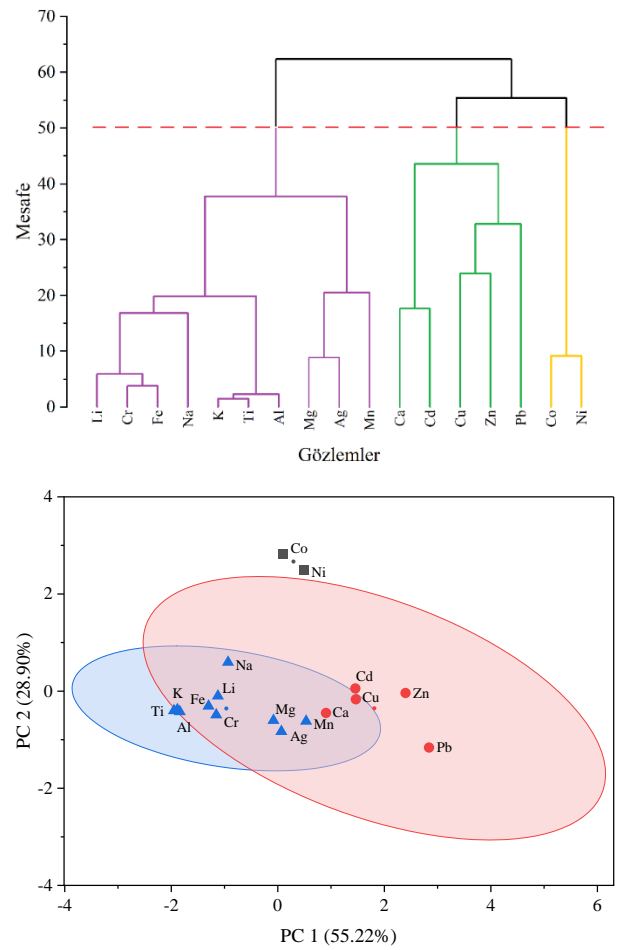
Şekil 3. Modifiye BCR ekstraksiyon tekniği ile belirlenmiş metal fraksiyonlarının bar grafiği

Fe metalinin indirgenebilir fraksiyonu (F2) ankerit varlığından; oksitlenebilir formu (F3) ise kısmen pirit (FeS_2) varlığından ileri geldiği dūřünölmektedir. Fe metalinin artık fraksiyonda (F4) oldukça yüksek tespit edilmesinin sebebi, flotasyon atığındaki majör Fe minerali olan piritin çoğunlukla güçlü asit ajanları kullanımı ile yüksek enerji seviyelerinde mobilize olmasından ileri gelmektedir [16].

3.3 İstatistiksel değerlendirme

Balya Pb-Zn flotasyon atığının modifiye BCR sıralı ekstraksiyon prosedürü ile belirlenen metallerin fraksiyonel dağılımlarının hiyerarşik kümeleme ve temel bileşen analizleri yürütölerek üç farklı küme içerisinde benzerlik gösterdiği anlaşılmıştır (Şekil 4). Ek olarak, fraksiyonlarına ayrılmış metallerin temel bileşen analiz verileri ve korelasyon matrisinin özdeğerleri sırasıyla Tablo 5 ve Tablo 6 içerisinde verilmektedir.

Hiyerarşik küme analiz sonuçları incelendiğinde metaller fraksiyonel benzerlik açısından üç farklı kümede toplanmıştır. Artık fraksiyonda (F4) en fazla bulunan elementler, kısacası mobilizasyonu en zor elementler mavi elipsin içerisinde kalan Ti, K, Al, Fe, Cr, Li, Na, Mg, Ag ve Mn (1. grup); en kolay serbest kalan elementler ise çoğunlukla iyon değiştirenabilir ve indirgenebilir fraksiyonlarda (F1, F2) bulunan Pb, Zn, Cd, Cu ve Ca olarak tespit edilmiştir (2. grup). Mobilizasyon potansiyeli yüksek diğer bir grup, oksitlenebilir fraksiyonu (F3) yüksek Co ve Ni metallere oluşan 3. grup olarak belirlenmiştir.



Şekil 4. Fraksiyonlarına ayrılmış flotasyon atığı metallerinin hiyerarşik kümeleme (üşte) ve temel bileşen (PC) (altta) analizleri görselleri. Elipsler %95 güven aralığı ile tahmin edilmiştir.

Tablo 5. Fraksiyonlarına ayrılmış metallerin temel bileşen analizi verileri

Temel bileşen sayısı	Özdeğerler	PC 1	PC 2	PC 1	PC 2	
Özdeğer	Özdeğer	Yükleme çizimi	Yükleme çizimi	Yükleme çizimi	Yükleme çizimi	Yükleme çizimi
1	2.20892	0	0	0.537	-0.11197	F1
2	1.15608	0	0	0.52103	-0.33242	F2
3	0.635	0	0	0.10633	0.91306	F3
4	9.93913E-31	0	0	-0.65487	-0.20804	F4

Tablo 6. Metallerin temel bileşen analizinin korelasyon matrisinin özdeğerleri

Özdeğer	Varyans yüzdesi	Kümülatif
1	2.22654	55.66%
2	0.97584	24.40%
3	0.79762	19.94%
4	0	0.00%

4 Sonuçlar

Çalışmada Balya Pb-Zn flotasyon atığının metal fraksiyonları BCR sıralı ekstraksiyon prosedürü ile belirlenmiş olup sonuçlar ve değerlendirmeler maddeler halinde özetlenmiştir;

- Mineralojik analizde kil mineralleri (alüminosilikatlar), kalsit (CaCO_3), kuvars (SiO_2) ve pirit (FeS_2) majör mineraller olarak tespit edilmiştir.
- Kalkantit (CuSO_4), anhidrit (CaSO_4) ve ankerit ($\text{Ca}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})(\text{CO}_3)_2$) ikincil mineraller olarak saptanmıştır.
- Metaller fraksiyonel olarak üç farklı grupta kümelenmiştir.
- Çoğunlukla iyon değiştirilebilir fraksiyonda saptanan Pb, Cd ve Cu ağır metallerinin sucul ekosisteme kolaylıkla mobilize olarak toksik etki yaratabileceği anlaşılmıştır.
- Proseste hedef metaller olan Pb ve Zn metallerinin çoğunlukla kolay ayrışabilir fraksiyonda olması adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçlerinden kaynaklı olduğu tahmin edilmektedir.
- Co ve Ni metallerinin ise metalik sülfid formunda buldukları ve hidroliz-oksidasyon süreçleri ile liberasyon potansiyeli taşıdıkları tahmin edilmektedir.
- K, Ti, ve Al metallerinin neredeyse tamamı kalıntı fazda olup kuvvetli bağlar ile teşkil olduğu (kil mineralleri içerisinde) saptanmıştır.

Teşekkür

Yazar, araştırma altyapı imkânı sağladığı için Prof. Dr. M. Salim Öncel'e ve örnekleme sürecindeki yardımlarını esirgemeyen ESAN Eczacıbaşı personellerine en içten teşekkürlerini sunar.

Benzerlik oranı (iThenticate): %8

Çıkar çatışması

Yazar herhangi bir çıkar çatışmasının söz konusu olmadığını beyan eder.

Kaynaklar

- [1] E. E. Çelebi, M. S. Öncel, and M. Kobya, Acid production potentials of massive sulfide minerals and lead-zinc mine tailings: a medium-term study. *Water Science and Technology*, vol. 77, no. 1, pp. 260–268, Jan. 2018. doi: 10.2166/wst.2017.541.
- [2] E. E. Çelebi and M. S. Öncel, Determination of acid forming potential of massive sulfide minerals and the tailings situated in lead/zinc mining district of Balya (NW Turkey). *Journal of African Earth Sciences*, vol. 124, 2016. doi: 10.1016/j.jafrearsci.2016.09.014.
- [3] I. Kursun, S. Ozkan, K. Baztmaz, M. Terzi, and T. D. Tombal, Silver leaching from lead-zinc process tailings in Balya mines. in 16th International Symposium on Environmental Issues and Waste Management in Energy and Mineral Production (SWEMP2016), pp. 1–6, 2016.
- [4] C. Şimşek, O. Gündüz, and A. Elçi, Terkedilmiş Balya (Balıkesir) Pb-Zn maden atıklarının ağır metal ve doğal radyoaktivite içeriği ve çevre kalitesi açısından değerlendirilmesi. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, vol. 2, no. 1, p. 0, 2012.
- [5] G. Gürtekin and E. Aydar, Quantitative mineralogy in characterization of historical tailings: A case from the abandoned Balya Pb-Zn mine, Western Turkey. *Natural Resources Research*, vol. 32, no. 1, pp. 195–212, 2023. doi: 10.1007/s11053-022-10128-6.
- [6] N. Agdemir, M. S. Kirikoglu, B. Lehmann, and J. Tietze, Petrology and alteration geochemistry of the epithermal Balya Pb-Zn-Ag deposit, NW Turkey. *Miner Depos*, vol. 29, no. 4, pp. 366–371, 1994. doi:10.1007/bf00191043.
- [7] A. Aykol, M. Budakoğlu, M. Kumral, A. H. Gültekin, M. Turhan, V. Esenli, F. Yavuz, and Y. Orgun, Heavy metal pollution and acid drainage from the abandoned Balya Pb-Zn sulfide mine, NW Anatolia, Turkey. *Environmental Geology*, vol. 45, no. 2, pp. 198–208, 2003. doi:10.1007/s00254-003-0866-2.
- [8] I. Kursun, O. Ozdemir, F. Eskibalci, H. Hacifazlioglu, and M. Terzi, Dissolution of lead from lead-zinc tailings with nitric acid. XVII. Balkan Mineral Processing Congress, pp. 493–499, 2017.
- [9] T. D. Tombul and İ. Kurşun Ünver, Characterization of Balıkesir Balya lead-zinc ore and determination of its particle shape factor. *MT Bilimsel*, no. 22, pp. 67–81, 2022.
- [10] A. Baştürk and S. Aydoğan, Balya (Balıkesir, KB Türkiye) bölgesindeki flotasyon ve izabe atıklarında

- jeostatistiksel parametreler kullanarak modelleme ve kaynak hesabına örnek bir çalışma. Türkiye Jeoloji Bülteni, vol. 65, no. 1, pp. 53–78, 2022.
- [11] N. Çelik Balcı, S. Gül, M. M. Kılıç, N. G. Karagüler, E. Sarı, and M. Ş. Sönmez, Balya (Balıkesir) Pb-Zn madeni atık sahasının biyojeokimyası ve asidik maden drenajı oluşumuna etkileri. Türkiye Jeoloji Bülteni, vol. 57, no. 3, pp. 1–24, 2014.
- [12] E. E. Çelebi and M. S. Öncel, Boron recovery from montmorillonite clay waste using sequential leaching followed by cooling crystallization techniques. Arabian Journal of Geosciences, vol. 14, no. 9, p. 817, 2021. doi: [10.1007/s12517-021-07188-y](https://doi.org/10.1007/s12517-021-07188-y).
- [13] A. Hass and P. Fine, Sequential selective extraction procedures for the study of heavy metals in soils, sediments, and waste materials—a critical review. Crit Rev Environ Sci Technol, vol. 40, no. 5, pp. 365–399, 2010. doi: [10.1080/10643380802377992](https://doi.org/10.1080/10643380802377992).
- [14] A. Tessier, P. G. C. Campbell, and M. Bisson, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Anal Chem, vol. 51, no. 7, pp. 844–851, 1979. doi: [10.1021/ac50043a017](https://doi.org/10.1021/ac50043a017).
- [15] M. Pueyo, J. Mateu, A. Rigol, M. Vidal, J. F. López-Sánchez, and G. Rauret, Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace element dynamics in contaminated soils. Environmental Pollution, vol. 152, no. 2, pp. 330–341, 2008. doi: [10.1016/j.envpol.2007.06.020](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.020).
- [16] B. Dold, Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste. J Geochem Explor, vol. 80, no. 1, pp. 55–68, 2003. doi: [10.1016/s0375-6742\(03\)00182-1](https://doi.org/10.1016/s0375-6742(03)00182-1).
- [17] M. Alan and D. Kara, Comparison of a new sequential extraction method and the BCR sequential extraction method for mobility assessment of elements around boron mines in Turkey. Talanta, vol. 194, pp. 189–198, 2019. doi: [10.1016/j.talanta.2018.10.030](https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.10.030).
- [18] V. Cappuyns, R. Swennen, and M. Niclaes, Application of the BCR sequential extraction scheme to dredged pond sediments contaminated by Pb-Zn mining: A combined geochemical and mineralogical approach. J Geochem Explor, vol. 93, no. 2, pp. 78–90, 2007. doi: [10.1016/j.gexplo.2006.10.001](https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2006.10.001).
- [19] E. Fernández-Ondoño, G. Bacchetta, A. M. Lallena, F. B. Navarro, I. Ortiz, and M. N. Jiménez, Use of BCR sequential extraction procedures for soils and plant metal transfer predictions in contaminated mine tailings in Sardinia. J Geochem Explor, vol. 172, pp. 133–141, 2017. doi: [10.1016/j.gexplo.2016.09.013](https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.09.013).
- [20] R. Larios, R. Fernández-Martínez, V. Silva, and I. Rucandio, Chemical availability of arsenic and heavy metals in sediments from abandoned cinnabar mine tailings. Environ Earth Sci, vol. 68, no. 2, pp. 535–546, 2013. doi: [10.1007/s12665-012-1757-1](https://doi.org/10.1007/s12665-012-1757-1).
- [21] K. F. Mossop and C. M. Davidson, “Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments,” Analytica Chimica Acta, vol. 478, no. 1, pp 111–118, 2003.
- [22] A. A. Qureshi, T. G. Kazi, J. A. Baig, M. B. Arain, and H. I. Afridi, Exposure of heavy metals in coal gangue soil, in and outside the mining area using BCR conventional and vortex assisted and single step extraction methods. Impact on orchard grass. Chemosphere, vol. 255, p. 126960, 2020. doi: [10.1016/j.chemosphere.2020.126960](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126960).
- [23] L. Tong et al., Evaluation of the BCR sequential extraction scheme for trace metal fractionation of alkaline municipal solid waste incineration fly ash. Chemosphere, vol. 249, p. 126115, 2020. doi: [10.1016/j.chemosphere.2020.126115](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126115).
- [24] N. Doebelin and R. Kleeberg, “Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN,” J Appl Crystallogr, vol. 48, no. 5, pp. 1573–1580, 2015. doi: [10.1107/s1600576715014685](https://doi.org/10.1107/s1600576715014685).
- [25] R. Devesa-Rey, F. Díaz-Fierros, M.T. Barral, “Trace metals in river bed sediments: An assessment of their partitioning and bioavailability by using multivariate exploratory analysis,” Journal of Environmental Management, vol. 91, no 12, pp. 2471–2477, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.06.024>.
- [26] X. Zhou, D. Liu, H. Bu, L. Deng, H. Liu, P. Yuan, P. Du, H. Song, XRD-based quantitative analysis of clay minerals using reference intensity ratios, mineral intensity factors, Rietveld, and full pattern summation methods: A critical review. Solid Earth Sciences, vol. 3, no. 1, pp. 16–29, 2018. doi: <https://doi.org/10.1016/j.sesci.2017.12.002>.
- [27] M. Bissengaliyeva, L. Ogorodova, M. Vlgasina, L. Mel’chakova, D. Kosova, I. Bryzgalov, D. Ksenofontov, Enthalpy of formation of natural hydrous copper sulfate: Chalcantite. J Chem Thermodyn, vol. 95, pp. 142–148, 2016. doi: [10.1016/j.jct.2015.12.010](https://doi.org/10.1016/j.jct.2015.12.010).
- [28] E. C. Creaser, M. Steele-MacInnis, and B. M. Tutolo, A model for the solubility of anhydrite in H₂O-NaCl fluids from 25 to 800 °C, 0.1 to 1400 MPa, and 0 to 60 wt% NaCl: Applications to hydrothermal ore-forming systems. Chem Geol, vol. 587, p. 120609, 2022. doi: [10.1016/j.chemgeo.2021.120609](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120609).
- [29] Y. C. Kim and H. Yoon, Exploitation of acetic acid for calcite dissolution in small-capacity desalination plants. Desalination, vol. 516, p. 115227, 2021. doi: [10.1016/j.desal.2021.115227](https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115227).
- [30] Yu. A. Vershkova, O. A. Tareeva, K. G. Ivlev, and E. P. Lokshin, Solubility of calcium sulfate dihydrate in nitric acid at 20°C. Russian Journal of Applied Chemistry, vol. 76, no. 1, pp. 156–157, 2003. doi: [10.1023/a:1023380925093](https://doi.org/10.1023/a:1023380925093).
- [31] B. Lottermoser, Mine wastes: Characterization, treatment and environmental impacts. Springer, 2010.
- [32] Y. Wu, Preparation of ultrafine powders by reaction–precipitation in impinging streams III: nano titania. Impinging Streams, pp. 301–315, 2007. doi: [10.1016/b978-044453037-0/50045-8](https://doi.org/10.1016/b978-044453037-0/50045-8).

