

**ÇOKLU METAL İLE KİRLENMİŞ TOPRAKLARIN
İMMOBİLİZASYONUNDA NANOZEOLİT KULLANIMININ
ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HASAN CANKUT ERGÜN

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

**MERSİN
KASIM - 2019**

**ÇOKLU METAL İLE KİRLENMİŞ TOPRAKLARIN
İMMOBİLİZASYONUNDA NANOZEOLİT KULLANIMININ
ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HASAN CANKUT ERGÜN

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**


**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

**Danışman
Prof. Dr. Nurcan KÖLELİ**

**MERSİN
KASIM - 2019**

ONAY

Hasan Cankut ERGÜN tarafından Prof. Dr. Nurcan KÖLELİ danışmanlığında hazırlanan “Çoklu Metal İle Kirlenmiş Toprakların İmmobilizasyonunda Nanozeolit Kullanımının Araştırılması” başlıklı çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından 08/11/2019 tarihinde yapılan Tez Savunma Sınavı sonucunda oy birliği ile Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Görevi	Ünvanı, Adı ve Soyadı	İmza
Başkan	Prof. Dr. Nurcan KÖLELİ	
Üye	Prof. Dr. Hatice DAĞHAN	
Üye	Doç. Dr. Mehmet Ali KURT	

Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 13/12./2019 tarih ve 2019.48.1882 sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, tablo ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

ETİK BEYAN

Mersin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğinde belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
 - Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlâk kurallarına uygun olarak sunduğumu,
 - Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
 - Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak kullandığımı,
 - Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
 - Bu tezin herhangi bir bölümünü Mersin Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı,
 - Tezin tüm telif haklarını Mersin Üniversitesi'ne devrettiğimi
- beyan ederim.

ETHICAL DECLARATION

This thesis is prepared in accordance with the rules specified in Mersin University Graduate Education Regulation and I declare to comply with the following conditions:

- I have obtained all the information and the documents of the thesis in accordance with the academic rules.
- I presented all the visual, auditory and written informations and results in accordance with scientific ethics.
- I refer in accordance with the norms of scientific works about the case of exploitation of others' works.
- I used all of the referred works as the references.
- I did not do any tampering in the used data.
- I did not present any part of this thesis as an another thesis at Mersin University or another university.
- I transfer all copyrights of this thesis to the Mersin University.

08/11/2019



Hasan Cankut ERGÜN

ÖZET

ÇOKLU METAL İLE KİRLENMİŞ TOPRAKLARIN İMMOBİLİZASYONUNDA NANOZEOLİT KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI

Günümüzde tekli ya da çoklu ağır metal ile kirlenmiş topraklar, tüm dünyadaki en büyük çevre kirliliği sorunlarından biridir. Bu çalışmada, doğal zeolit (klinoptilolit) ve nanozeolitin, Kayseri ili İncesu ilçesinden alınan çoklu metal ile (As, Cd, Pb ve Zn) kirlenmiş toprakların immobilizasyonu ve mobilizasyonu üzerine etkisi incelenmiştir. Nanozeolit Manisa ili Gördes ilçesinden temin edilen doğal zeolitin (klinoptilolit) boyut olarak 100 nm'den daha küçük boyuta (~41-57 nm) getirilmesi ile elde edilmiştir. İki aşamada laboratuvar koşullarında toprak profilini simüle etmek amacıyla yapılan kolon testleri katkısız toprakta, %3 oranında zeolit katkılı ve %3 oranında nanozeolit katkılı toprakta yapılmıştır. Birinci aşamada yapılan çalışmanın asıl amacı toprağa %3 oranında zeolit ve nanozeolit ilave ederek çoklu metal ile aşırı kirlenmiş toprakta kirleticileri 0,01 M CaCl₂ ile immobilize etmektir. İkinci aşamada yapılan çalışmanın amacı ise toprak kolonunda immobilize edilen metallerin yapay yağış ile mobilize olarak yer altı sularına olası geçme riskini öngörmektir. Toprağın doğal pH'sında yapılan çalışmada CaCl₂ ile yıkama sonucunda katkısız toprak kolonuna kıyasla zeolit ve nanozeolit uygulamaları yıkama çözeltilerinde büyük değişimlere neden olmamıştır. Bu durum yüksek pH'da metallerin çözünürlüğünün düşük olmasından kaynaklanmaktadır. %3 zeolit ilaveli toprak kolonunda As, Cd, Pb ve Zn için sırayla %85,25; %100; %100 ve %99,75 immobilizasyon verimi elde edilmiştir. Toprak+%3 nanozeolit kolonunda ise immobilizasyon verimleri As için %99,75; Cd için %99,92; Pb için %99,99 ve Zn için %96,59'dur. Immobilizasyon testlerinin yapıldığı kolon çıkış sularında zeolit ve nanozeolitten kaynaklı yüksek Al, Na ve Ca ölçümleri, çoklu metal immobilizasyonunun esas olarak iyon değişim reaksiyonlarına bağlı olduğunu göstermektedir. Metallerin immobilize edildiği kolonda olası asit yağmurunu simüle etmek için yapay yağış (pH 4,2) ile yapılan testte metal konsantrasyonunun yüksekliğine bağlı olarak en fazla immobilizasyon nanozeolitte gözlemlenmiştir. Immobilizasyon verimleri As, Cd ve Pb için sırayla katkısız toprak kolonunda %24,60; %77,84; %90,58 ve toprak+%3 zeolit katkılı kolonda %38,46; %83,46; %93,30 olarak tespit edilmiştir. Çinko elementi her iki kolonda da tamamen mobil hale geçmiştir. %3 nanozeolit ilaveli kolonda ise As, Cd, Pb ve Zn için sırayla %100; %100; %99,80 ve %99,32 immobilizasyon verimi elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Zeolit, Nanozeolit, Immobilizasyon, Remediasyon, Çoklu Metal.

Danışman: Prof. Dr. Nurcan KÖLELİ, Mersin Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Mersin.

ABSTRACT

STUDY OF USING NANOZEOLITE IN IMOBILIZATION OF SOIL CONTAMINATED WITH MULTIMETALS

Nowadays, soils contaminated with single or multiple heavy metals are one of the major environmental contamination issues all over the world. In this study, the effect of natural zeolite (clinoptilolite) and nanozeolite on immobilization and mobilization of multi-metal contaminated soil (As, Cd, Pb and Zn), which is taken from Incesu district of Kayseri province was studied. The nanozeolite was obtained by natural zeolite from Gördes district of Manisa province, to a size of less than 100 nm (~41-57 nm). Column tests were performed in two stages to simulate the soil profile under laboratory conditions in undoped, 3% zeolite doped and 3% nanozeolite doped soils. The main purpose of the first stage study is to immobilize pollutants with 0.01 M CaCl₂ in highly contaminated soil by adding 3% zeolite and 3% nanozeolite to the soil. The aim of the second stage of the study is to predict the possible penetration risk of the metals immobilized in the soil columns to groundwater by mobilizing with synthetic precipitation. In the study carried out at the natural pH of the soil, zeolite and nanozeolite treatments were not caused any significant changes in leaching solutions compared to the undoped soil column, after washing with CaCl₂. This is due to the low solubility of metals at high pH. The immobilization efficiency of the soil As, Cd, Pb and Zn was obtained as 85.25%; 100%; 100%; 99.75%, respectively in the soil column with 3% zeolite doped. In the soil+3% nanozeolite column, the immobilization efficiencies were 99.75% for As, 99.92% for Cd, 99.99% for Pb and 96.59% for Zn. High Al, Na and Ca measurements of zeolite and nanozeolite in the effluent water of the column where the immobilization tests were performed indicate that the multi-metal immobilization is mainly due to ion exchange reactions. In the test performed by synthetic precipitation (pH 4.2) to simulate a possible acid rain in the columns in which the metals were immobilized, the highest immobilization due to the level of metal concentration was observed in nanozeolite column. The immobilization efficiencies of As, Cd and Pb were obtained 24.60%, 77.84%, 90.58% in the undoped soil column and 38.46%, 83.46%, 93.30% in the 3% zeolite doped soil column for respectively. The zinc element was fully mobile in both columns. In the soil+3% nanozeolite column, the immobilization efficiencies of soil As, Cd, Pb and Zn were determined 100%, 100%, 99.80% and 99.32% respectively.

Keywords: Zeolite, Nanozeolite, Immobilization, Remediation, Multimetal.

Advisor: Prof. Dr. Nurcan KÖLELİ, Department of Environmental Engineering, University of Mersin, Mersin.

TEŞEKKÜR

Lisansüstü eğitimim boyunca hiçbir zaman desteğini esirgemeyen, bizlere hep sevgisi ve saygısıyla yol gösteren değerli hocam ve aynı zamanda tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Nurcan KÖLELİ'ye içten saygılarımı sunar, çok teşekkür ederim.

Lisansüstü eğitimim sürecinde tanıdığım, her zaman bize katkı sağlayan ve yönlendiren hocam Sayın Prof. Dr. Hatice DAĞHAN'a teşekkür ederim.

ICP-MS analizlerinin yapılmasında emeği geçen ve her zaman bilgisi ve birikimiyle bize yol gösteren hocam Sayın Doç. Dr. Mehmet Ali KURT'a teşekkür ederim.

MEİTAM'daki çalışmalarına her zaman destek sağlayan Sayın Öğr. Gör. Sevda İldan ÖZMEN'e, Öğr. Gör. Aynur GÜRBÜZ'e, Öğr. Gör. Seher KURU'ya ve Öğr. Gör. Cihan GEÇGEL'e teşekkür ederim.

Bu süreç boyunca desteklerini gördüğüm, deneylerim süresince her zaman yardıma koşan Dilan YILDIRIM, Deniz KÖLELİ, Başak ÖZER, Ceyhun AKARSU, Ali ÇİFTÇİ ve Emre TÜTÜNCÜ'ye, üniversite hayatım boyunca her zaman manevi desteğini hissettiğim değerli dostum Mustafa KIRSEVEN'e içten teşekkürlerimi sunarım.

Her türlü teknik yardımları için Sayın Zeynep Dere, Erdoğan TÜRKER ve Mustafa SAKAR'a teşekkür ederim.

Hayatımın her anında yanımda hissettiğim annem Gülseren ERGÜN, babam Kâzım ERGÜN, ablam İrem Gözde ÜSTA'ya sonsuz teşekkür ederim.

Bu araştırma Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje (MEÜ BAP) Birimi tarafından 2017-2-TP2-2615 no'lu proje ile desteklenmiştir. Bu desteğinden dolayı MEÜ BAP Birimi'ne teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇ KAPAK	i
ONAY	ii
ETİK BEYAN	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
KISALTMALAR ve SİMGELER	x
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	4
2.1. Ağır Metaller	4
2.2. Toprak Arıtım Yöntemi: İmmobilizasyon	7
2.3. Zeolit	11
2.3.1. Klinoptilolit	13
2.4. Önceki Çalışmalar	15
3. MATERYAL ve YÖNTEM	18
3.1. Materyal	18
3.2. Yöntem	19
3.2.1. Toprak Örneğinde Yapılan Bazı Fiziksel ve Kimyasal Analizler ve Uygulama Metotları	20
3.2.2. Toprak Örneği, Zeolit ve Nanozeolit ile Gerçekleştirilen Kolon İmmobilizasyon Testleri	21
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	25
4.1. Araştırmada Kullanılan Materyallerin Özellikleri	25
4.1.1. Toprak Örneğinin Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	25
4.1.2. Toprak, Zeolit ve Nanozeolit'in Mevcut Konsantrasyon Bulguları	27
4.1.3. Toprak ve Zeolit Materyallerinin Ana Oksit Bileşenleri Analiz Bulguları	29
4.2. Nanozeolit'in SEM Analiz Bulguları	29
4.3. Kolon Testi Bulguları	30
4.3.1. Kolon Fiziksel Özelliklerinin Belirlenmesi	30
4.3.2. 0.01 M CaCl ₂ ile Yapılan Kolon Deney Bulguları	32
4.3.3. Yapay Yağış ile Yapılan Kolon Deneyi Bulguları	34
4.3.4. Zeolit ve Nanozeolit'in Toprak pH'sı ve Metal İmmobilizasyonuna Etkileri	39
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	41
KAYNAKLAR	43
ÖZGEÇMİŞ	50

TABLolar DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Farklı ülkelerde tarım topraklarında ağır metaller için izin verilen maksimum sınır (MAL) değerleri (mg/kg)	4
Tablo 2.2. Dünya çapında, bazı ağır metallerle kirlenmiş toprakların izin verilen limitleri aşan bazı örnekleri	6
Tablo 2.3. Ağır metal immobilizasyonu için kullanılan organik ve inorganik maddeler	10
Tablo 2.4. Yörelere göre Türkiye'deki zeolit minerali bileşimleri	14
Tablo 4.1. Araştırmada kullanılan toprağın bazı fiziksel, kimyasal özellikleri ve standartları	26
Tablo 4.2. Toprak, zeolit ve nanozeolitın toplam element analiz verileri(mg/kg)	27
Tablo 4.3. Toprak örneğinin çoklu metal analiz sonuçları ve TKKNKSDY Jenerik Kirletici Sınır Değerleri ile karşılaştırılması (mg/kg)	28
Tablo 4.4. Araştırmada kullanılan materyallerin ana oksit bileşenleri analiz sonuçları	29
Tablo 4.5. Toprak, toprak-zeolit ve toprak-nanozeolit ile hazırlanan kolonların genel özellikleri	31
Tablo 4.6. 0.01 M CaCl ₂ ile yıkama yapılan kolonların pH'sı, toplam yıkanan As, Cd, Pb ve Zn konsantrasyonu(mg/kg) ve immobilizasyon verimi(%)	40
Tablo 4.7. SPLP ile yıkama yapılan kolonların pH'sı, toplam yıkanan As, Cd, Pb ve Zn konsantrasyonu(mg/kg) ve immobilizasyon verimi(%)	40

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Klinoptilolit'in molekül yapısının görünümü	13
Şekil 2.2. Türkiye'deki doğal zeolit yatakları	14
Şekil 2.3. Dünya zeolit üretimi (USGS)	15
Şekil 3.1. Toprak örnekleme noktasının yer bulduru haritası	18
Şekil 3.2. Kolon testleri için hazırlanan ve inkübasyona bırakılan materyaller	19
Şekil 3.3. Kolon testi deney düzeneği	22
Şekil 4.1. Nanozeolitin SEM görüntüsü	30
Şekil 4.2. Bromür bitme eğrisi	31
Şekil 4.3. Toprak, zeolit ve nanozeolitte kümülatif As taşınımı	32
Şekil 4.4. Toprak, zeolit ve nanozeolitte kümülatif Cd taşınımı	33
Şekil 4.5. Toprak, zeolit ve nanozeolitte kümülatif Pb taşınımı	33
Şekil 4.6. Toprak, zeolit ve nanozeolitte kümülatif Zn taşınımı	34
Şekil 4.7. SPLP ile toprak,zeolit ve nanozeolitte kümülatif As taşınımı	35
Şekil 4.8. SPLP ile toprak,zeolit ve nanozeolitte kümülatif Cd taşınımı	36
Şekil 4.9. SPLP ile toprak,zeolit ve nanozeolitte kümülatif Pb taşınımı	36
Şekil 4.10. SPLP ile toprak,zeolit ve nanozeolitte kümülatif Zn taşınımı	37
Şekil 4.11. Toprak, zeolit ve nanozeolitte kümülatif Na, Al, Mg ve Si taşınımı	38

KISALTMALAR ve SİMGELER

Kısaltma/Simge	Tanım
As	Arsenik
Cd	Kadmiyum
DOM	Çözünmüş Organik Madde
EC	Elektriksel İletkenlik
EPA	Çevre Koruma Ajansı
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma Çiftli Kütle Spektrometresi
JKSDL	Jenerik Kirletici Sınır Değer Listesi
KDK	Katyon Değişim Kapasitesi
MEİTAM	Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji, Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi
OM	Organik Madde
Pb	Kurşun
PV	Boşluk Hacmi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SPLP	Yapay Yağış Yıkama İşlemi
TKKNKSDY	Toprak Kirliliğinin Kontrolü ve Noktasal Kaynaklı Kirilenmiş Sahalara Dair Yönetmelik
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
XRD	X-Işını Difraktometresi
XRF	X-Işını Floresans Spektrometresi
Zn	Çinko
µS	Mikro Siemens

1.GİRİŞ

Endüstrileşmenin ve kentleşmenin bir sonucu olarak ağır metalle kirlenmiş topraklar, ülkemizde ve dünyadaki en büyük çevre kirliliği sorunlarından biri haline gelmiştir. Toprakta ağır metal kirliliğine neden olan kaynaklar arasında madencilik, metal işleme ve galvanizleme gibi sanayii etkinlikleri, atık su deşarjları, pestisit, herbisit ve aşırı gübre kullanımı gibi tarımsal etkinlikler, antropojenik faaliyetlerden kaynaklanan emisyonlar önemli yer kaplamaktadır [1]. Toprak, çevreden bu tip faaliyetlerle gelen ağır metaller için bir depo görevi görmekte ve toprakta biriken ağır metaller, toprak-bitki sisteminden kolaylıkla gıda zincirine girebilmektedir [2]. Toprakta aşırı metal birikimi, insan, bitki ve diğer canlı organizmalar üzerinde toksik etkiye sahiptir [3]. Metalle kirlenmiş topraklarla ilgili kaygılardan bir diğeri de metal kirleticilerin çözünerek topraktan yer altı suyuna sızması ve su kütlelerini kirletmesidir. Bu yüzden dünyada ve ülkemizde birçok toprak kadmiyum (Cd), bakır (Cu), kurşun (Pb), krom (Cr), çinko (Zn) vb. metallerle kirlenmiştir. Hatta çoğu zaman tek bir metal ile kirlense de azımsanmayacak düzeyde çoklu metalle yani birden fazla metal ile kirlendiği tespit edilmiştir [4-8]. Toprakta organik kirliliğin aksine, çoğu ağır metal kirletici herhangi bir kimyasal veya mikrobiyal bozulmaya uğramaz. Bu nedenle, bu metallerin toplam konsantrasyonları çevrede uzun süre kalıcıdır.

Toprağın ağır metal ve metaloidlerle kirlenmesi önemli sayıda ülkeyi (Avrupa [9], Brezilya [10], ABD [11] ve Japonya [12]) tehdit ettiği gibi ülkemizi de tehdit etmektedir. Topraktaki ağır metaller toprak ekosistemine zarar verebilir, toprak biyoçeşitliliğini azaltabilir, bitkiler üzerinde toksik etki yaratabilir, tarımsal verimliliği azaltabilir ve besin zincirinde birikerek insan sağlığını tehdit edebilirler [13]. Ülkemiz genelinde toprakların ne kadarı kirlenmiş ve kirlenmiş toprakların yüzde kaçını metaller veya metaloidler tarafından kirlenmiş ne yazık ki bilinmemektedir. Ancak toprak kirliliğini kontrol etmek ve kirleticilerin giderimini sağlamak amacıyla 2010 yılında Toprak Kirliliğinin Kontrolü ve Noktasal Kaynaklı Kirlenmiş Sahalara Dair Yönetmelik (TKKNKSDY) çıkarılmıştır.

Ülkemizde kirleticilerin topraktan giderilmesi üzerine yapılan çalışmalar oldukça sınırlıdır. Bu çalışmaları sınırlayan en büyük etken ise toprak arıtım maliyetlerinin yüksek olmasıdır. Ekonomik yönden uygun teknik yöntemlerin geliştirilmesi, ülkemizin toprak kalitesinin artırılması için bir gerekliliktir. Bu doğrultuda yapılan bu çalışmanın çoklu metal kirliliğini önleme ve kontrol altında tutacak çalışmalara öncülük etmesi amaçlanmıştır.

Günümüzde ağır metal ile kirlenmiş toprakların arıtımında fiziksel, kimyasal, termal ve biyolojik prosesleri içeren yerinde (*in situ*) ve doğal yeri dışında (*ex situ*) birçok yöntem uygulanmaktadır. Yerinde uygulama yöntemleri arasında elektrokinetik arıtım, vitrifikasyon, yıkama, fitoremediasyon, biyoremediasyon ve immobilizasyon gibi yöntemler yer almaktadır. Bu uygulanan yöntemlerin çoğunda, arıtım sonrası bir son işlem adımı olarak ikincil bir eylem

gereklidir. Örneğin, elektrokinetik arıtım yönteminde, ağır metaller elektrotlarda konsantre edilip yüzeye pompalandıktan sonra, pompalanan çözeltiden metal kirleticilerin uygun şekilde tekrar arıtılması gerekir. Benzer şekilde fitoremediasyon tekniğinde de işlemten sonra elde edilen tehlikeli bitkisel biyolojik kütlelerin arıtılması gerekir [14].

Toksik düzeyde ağır metal içeren topraklarda ağır metallerin katı matrikse immobilize edilmesine yönelik teknikler hem yerinde hem de doğal yeri dışında uygulamalar için yaygın olarak kullanılmaktadır. Topraklarda ağır metal hareketliliğini azaltmak için genellikle farklı bağlayıcıların, atık ürünlerin veya minerallerin (örneğin; çimento, kırmızı çamur, zeolit) kullanılmasına dayanan katılaşma/stabilizasyon teknikleri uygulanır [15].

Toprağın remediasyonuna yönelik yaygın yöntemler arasında, yerinde immobilizasyon en uygun maliyetli tekniklerden biri olarak geliştirilmiştir. Ağır metaller toprakta üç mekanizma (adsorpsiyon, çöktürme ve kompleksleştirme) ile immobilize edilebilir [16]. Immobilizasyon, pek çoğu toksik ve kanserojenik olma özelliği taşıyan Cd, Pb, Zn, Cr, nikel (Ni), kobalt (Co) gibi metallerin yerinde arıtımına imkân sağladığından ve diğer arıtım yöntemlerine kıyasla ucuz, hızlı ve kolay uygulanabilir olduğundan son yıllarda kullanımı giderek yaygınlaşan bir toprak arıtım teknolojisidir. Bu teknikte, ağır metalleri toprakta sabitlemek için toprağa dışarıdan düşük maliyetli bir madde eklenir ve böylece metallerin sızıntı ve biyoyararışlılığı azaltılır [17-19]. En çok uygulanan immobilizasyon maddeleri; kil, çimento, zeolitler, mineraller, fosfatlar ve organik kompostlardır.

Yerinde immobilizasyonun temel amacı, ağır metallerin topraktaki hareketliliğini ve biyoyararışlılığını azaltmaktır. Ancak, bu işlem sonucu topraktaki toplam ağır metal miktarı azalmaz. Bu nedenle immobilizasyon sonrası ağır metallerin biyoyararışlılığı olası bir asit yağmuru tarafından önemli ölçüde etkilenebilir [17]. Günümüze kadar immobilizasyon amacıyla kireç [20, 21], biyokömür [22, 23] ve zeolit [6, 24] gibi materyaller toprakta ağır metalleri immobilize etmek için test edilmiştir. Yapılan bu çalışmalarda tek bir ağır metalin immobilizasyonu araştırılmıştır. Bu çalışmada ise zeolit ve nanozeolit kullanılarak çoklu metalle (Cd, Zn, Pb ve arsenik (As)) kirlenmiş toprağın immobilizasyonu araştırılmıştır.

Zeolit kelime olarak eski Yunanca zeo (kaynama) ve lithos (kaya) kelimelerinin birleştirilmesiyle oluşturulmuş ve “kaynayan taş” anlamına gelmektedir. İlk kez 1756 yılında Reiherr Axel Fredrick Cronstedt isimli İsveçli bir mineralog tarafından bulunmuştur [25]. Zeolitler alkali ve toprak alkali metallerin alümina silikat kristalleridir [26]. Zeolitler toprak düzenleyicisi olarak kullanımı dışında hayvan yemi olarak, koku giderimi, şehir, endüstri ve tarım atık sularının temizlenmesi, kağıt sanayisi, radyoaktif akıntıların tutulması, baca gazlarının temizlenmesi, içme sularının temizlenmesi, güneş enerjisinin depolanması, hava kirliliğinin giderilmesi gibi bir çok alanda da yaygın olarak kullanılmaktadır [27, 28]. Doğada

yaklaşık kırk farklı doğal zeolitten yalnızca 6 adeti (analsim, kabazit, klinoptilolit, heulandit, laumontit ve nartolit) yaygın olarak büyük rezervler halinde bulunmaktadır [29].

Zeolitin bir çeşiti olan klinoptilolit, tatlı su hidrojenik sistemine sahip olup zeolit tüfleri arasında yüksek oranda silis içeren en yaygın mineraldir. Ülkemizde başta Manisa olmak üzere bu mineralin rezervleri bulunmaktadır [30]. Klinoptilolit; yüksek absorpsiyon, iyon değişimi, kataliz ve dehidrasyon özelliklerine sahiptir. Klinoptilolit, saf veya karışım olarak bitki yetiştirme ortamında ve toprak özelliklerinin düzenlenmesinde de kullanılmaktadır [31].

Literatürde zeolit topraklarda ağır metalleri immobilize etmek için yaygın olarak zaten kullanılmaktadır. Ancak, ucuz bir doğal malzeme olan ve ülkemizde bolca bulunan zeolitin öğütülmesi ile nanoboyuta (<100 nm) getirilen nanozeolitin toprakta bir immobilizasyon maddesi olarak kullanıldığı literatürde henüz bildirilmemiştir.

Nanoteknoloji, son yıllarda oldukça yaygın kullanılan ve hemen her alanda (tekstil, kozmetik, ilaç, otomotiv ve savunma sanayi) karşımıza çıkan yeni endüstriyel malzemelerin kaynağını oluşturmaktadır. Nano, Yunanca'da oldukça küçük anlamındadır. Bilimsel olarak ölçü birimlerinden biridir ve metrenin milyarda biri olarak tanımlanmaktadır. Nanoteknoloji, boyut olarak 100 nm'den küçük olan madde ve sistemleri inceleyen bir disiplin ve bilim dalıdır [32].

Bu çalışmada, toprağa %3 oranında ilave edilen zeolit ve bu zeolitten hazırlanan nanozeolitin çoklu metalle (As, Cd, Pb ve Zn) kirlenmiş toprakta kirleticilerin immobilizasyonu üzerine etkisi araştırılmıştır. Elde edilen veriler kolon testleriyle zeolit ilaveli ve ilavesiz toprak ile kıyaslanmıştır. Bu çalışmada toprak remediasyonu için toprağın kimyasal özelliklerini zeolit ve nanozeolit ilavesi ile değiştirip, As, Pb, Cd ve Zn'nun biyoyararışlılığını ve suda çözünübilirliğini azaltmak amaçlanmıştır. Böylece bu kirleticilerin bitkilere alımı ve yer altı suyuna sızması önlenmiş olacaktır. Bu araştırmanın amacına ulaşmak için laboratuvar koşullarında yapay yağış (pH 4,2) ile asit yağış koşullarının simüle edildiği kolon testleri ile suda çözünübilirlik deneyleri yapılmıştır. Kolon testleri, As, Pb, Cd ve Zn gibi inorganik kirleticilerin toprağa ve yer altı sularına geçişinin çevresel risklerini değerlendirmek için kullanılan yaygın bir yöntemdir. Yapılan kolon testinin amacı, zeolit ve nanozeolit ile yapılan immobilizasyon sonrası doğal akifer koşullarına yakın bir ortamda olası asit yağmuruyla topraktan kirleticinin yeniden taşınımını simüle etmektir.

2.KAYNAK ARAŞTIRMALARI

Toprak kirliliği, nitelik ve nicelik açısından toprağın fiziksel, kimyasal ve biyolojik yapısının genellikle insan aktiviteleri sonucu bozulmasıdır. Dünyada ve Türkiye’de çeşitli çevresel sorunlar nedeniyle özellikle verimli tarım toprakları giderek azalmaktadır. Ağır metallerin neden olduğu toprak kirliliği insan sağlığı için ciddi bir tehdit oluşturmaktadır. Çoğu zaman topraklar tek bir metal ile kirlense de bazen özellikle madencilik ve metal ergitme gibi antropojenik faaliyetlerin yoğun olduğu sahalarda çoklu metalle kirlenmektedir. Biyojeokimyasal mobilizasyonları nedeniyle ağır metaller içme suyu temini için kullanılan su kütlelerine ulaşabilmekte veya tarımsal alanlarda bitki alımının bir sonucu olarak besin zincirine girebilmektedir [33]. Toprak, su ve hava ortamlarının içerdiği kirleticilerin ulaştığı son depolama noktasıdır. Böyle bir riski önlemek için, günümüzde ağır metaller ile kirlenmiş toprakların remediasyonu zorunlu hale gelmiştir.

2.1. Ağır Metaller

Periyodik çizelgede atom numarası 20'den büyük veya özgül ağırlıkları 5 g/cm^3 ve bu değerin üzerinde olan elementlere (alüminyum (Al), As, Cd, Co, Cr, Cu, Pb, civa (Hg), mangan (Mn), Ni, Zn vs.) ağır metal denir [34]. Bu grubun içine 70 kadar element girmekle birlikte 20 element ekolojik bakımdan dikkati çekmektedir. Bunlardan bir kısmı (Zn, Cu, Mn vb.) bitki, hayvan ve insanlar için gerekli olmasına rağmen, biyolojik sistemde birikerek yüksek derişimlere ulaştığında canlı sağlığı için oldukça tehlikeli boyuta gelmektedir.

Kabata-Pendias ve Pendias’a (1994) göre kirlenmemiş topraklar için limitler mg/kg cinsinden; As 10, Cd 0,5, Pb 50, Zn 80'dir. Tarım topraklarında izin verilen maksimum sınır (MAL) değerleri her element için ülkeden ülkeye değişim göstermektedir. Farklı ülkelerde kullanılan topraklarda ağır metaller için izin verilen maksimum sınır (MAL) değerleri (mg/kg) Tablo 2.1.'de verilmiştir [35].

Tablo 2.1. Farklı ülkelerde tarım topraklarında ağır metaller için izin verilen maksimum sınır (MAL) değerleri (mg/kg)

Element	Avusturya	Kanada	Polonya	Japonya	Britanya	Almanya
As	50	25	30	15	20	40
Cd	5	8	3	-	3	2
Co	50	25	50	50	-	-
Cr	100	75	100	-	50	200
Cu	100	100	100	125	100	50
Ni	100	100	100	100	50	100
Pb	100	200	100	400	100	500
Zn	300	400	300	250	300	300

Araştırmaya konu olan As, Cd, Pb ve Zn topraklarda en sık rastlanan metal kirleticiler olup, ekoloji ve insanların sinir sistemi üzerindeki bilinen zararlı etkilerinden dolayı ABD Sağlık ve İnsan Hizmetleri Bakanlığına bağlı Toksik Maddeler ve Hastalık Kayıt Ajansı'nın (ATSDR) listesindeki öncelikli kirleticilerdir [36]. ATSDR'nin 2017 yılı Öncelikli Maddeler Listesi'ne göre As birinci sırada, Pb ikinci sırada, Cd yedinci sırada, Zn ise yetmiş beşinci sıradadır. Kadmiyum, Pb ve Zn ağır metal katyonu olarak nitelendirilirken As hem metal hem de yarı metal yani metalloid olarak nitelendirilmektedir. Aşağıda bu metallerin insanlara olan etkileri kısaca irdelenmiştir.

Kadmiyum: Japonya'da 1960'lı yıllarda Cd'un yol açtığı önemli boyutlardaki zehirlenme olayları dünya kamuoyunu Cd konusuna duyarlı hale getirmiş ve Cd'un toksik etkileri konusunda birçok araştırma yapılmasına yol açmıştır. Kendini ciddi boyutlarda ağrılarla gösteren ve "inleme, of " anlamına gelen İtai-İtai hastalığı, 1960'lı yıllarda Japonya'nın Tayoma kentinde, yüksek dozda Cd içeren bir Zn işletmesine ait atık suların nehre verilmesi ve bu nehir suyunun çeltik tarlalarında kullanılması sonucu ortaya çıkmış ve binlerce insan ölmüştür. İnsanlara pirinçle geçen fazla miktarda Cd, kemiklerdeki kalsiyumu (Ca) seyreltmış ve bunun sonucu iskelet çarpıklaşmasına ve ölüme yol açmıştır [37].

Çinko: Çinkonun fazla miktarda alınması mide krampları, ciltte alerji, mide bulantısı ve kusma gibi bilinen bazı sağlık sorunlarına neden olur. Ayrıca kronik Zn maruziyeti pankreasa zarar verebilir, protein metabolizması bozulabilir ve damar sertliğine neden olabilir [38].

Kurşun: Kandaki Pb düzeyinin 0,4 mg/L düzeyini aşması kurşun zehirlenmesi olarak değerlendirilir. Bu durumda insanlarda öğrenmede zorluk, baş ağrısı, konuşmada zorluk, kusma, dikkat dağınıklığı, felç gözlemlenebilmektedir. Özellikle çocuklarda tehlikeli şekilde merkezi sinir sistemine etki etmektedir [39].

Arsenik: İnorganik As'e kronik olarak maruziyet, insanlarda deri lezyonları, hematolojik bozukluklar, immünolojik, nörolojik ve üreme bozuklukları, kalp-damar hastalıkları ve kansere neden olmaktadır [40].

Dünya üzerinde bazı ağır metaller ile kirlenmiş ve izin verilen limitlerin üzerinde bulunan yerlerden örnekler aşağıda Tablo 2.2.'de verilmiştir [41].

Tablo 2.2. Dünya çapında, bazı ağır metallerle kirlenmiş toprakların izin verilen limitleri aşan bazı örnekleri

Ağır Metal	Topraktaki Konsantrasyonu (mg/kg)	İzin Verilen Maksimum Limit*	İzin Verilen Limit Aşımı	Çalışma Alanı	Referanslar
Kadmiyum	42	3	14.0	Güney İtalya	Baldantoni vd., 2016
	19		6.3	Hindistan	Tiwari vd., 2011
	16		5.3	İsviçre	Quezada-Hinojosa vd., 2015
	14		4.7	Meksika	Torres vd., 2012
	14		4.7	Çin	Shi vd., 2015
Kurşun	4500	100	45.0	Çin	Luo vd., 2011
	1988		19.9	Çin	Niu vd., 2015
	711		7.1	Birleşik Krallık	Nabulo vd., 2011
	452		4.5	Uganda	Nabulo vd., 2012
	302		3.0	Brezilya	Carvalho vd., 2014
Arsenik	7490	20	374.5	İspanya	Beesley vd., 2014
	4357		217.9	İtalya	Marabottini vd., 2013
	354		17.7	Çin	Wei vd., 2015
	131		6.6	Kore	Myoung Soo Ko vd., 2015
	64		3.2	Bolivya	Acosta vd., 2015
Çinko	3833	300	12.8	Çin	Niu vd., 2015
	370		1.2	Nijerya	Obiora vd., 2016
	1168		3.9	Almanya	Shaheen vd., 2014
	905		3.0	Portekiz	Anjos vd., 2012
	393		1.3	-	Kwon vd., 2015

* Dünya Sağlık Örgütü (WHO), Gıda ve Tarım Örgütü (FAO)

Ağır metaller topraklarda genellikle toprak oluşumuna yol açan ana materyalin jeolojisinde ya da sanayileşme, kentleşme ve dünya nüfusunun hızlı büyümesi gibi insan aktiviteleri sonucunda bulunabilir [42]. Çeşitli jeolojik ve antropojenik aktiviteler, toprak matrisinde ağır metallerin miktarını hayvanlar, bitkiler ve insan sağlığı için zararlı konsantrasyon seviyelerine kadar artırabilir [43]. Özellikle, topraklarının kirlenmesine neden

olabilecek ana antropojenik faaliyetler arasında endüstri, gübre kullanımı, sulama suyu, uygun olmayan endüstriyel ve belediye atıklarının bertarafı sayılabilir [44].

Birincil kirlenme kaynağına bağlı olarak, ağır metaller farklı toprak bileşenlerine bağlanabilir. Antropojenik aktiviteler sonucunda toprağa karışan ağır metaller temel olarak toprak çözeltisinde çözülmüş formda bulunur, değişebilir organik bileşenlerin yerlerine bağlanır veya çözünmeyen organik maddeler üzerinde adsorbe edilir, saf veya karışık katılar olarak çöker [42]. Birincil ve/veya ikincil mineral yapısı tarafından tutulan metaller ise genellikle doğal aktivitelerden kaynaklanır. Ağır metaller ve toprak arasındaki sorpsiyon gibi bazı farklı kimyasal-fiziksel ilişki türleri kirlenme varlığını güçlü bir şekilde etkileyebilir [45]. Metal kirlenmeler ve toprak katı arasındaki sorpsiyon reaksiyonunun şekli, bir elementin yer altı suyuna tekrar harekete geçebileceğini, bunun sonucunda kirliliğin sucul yaşama ve insanlara yayılabileceğini belirler. Toprakta meydana gelen ağır metal kirliliği; tarımsal verimi, atmosferik ve sucul çevre kalitesini ve besin zinciri yoluyla insan sağlığını tehdit etmektedir [46]. Bu nedenle, kirlenmiş arazilerden ağır metallerin uzaklaştırılması çok önemlidir. Toprak ve akiferlerdeki kirlenme maddelerinin akışını tahmin etmek için gözenekli ortamlarda reaktif taşınmanın iyi anlaşılması gereklidir. Ağır metaller en zararlı çevre kirlenmeler arasında yer alır [47].

Tüketicilerin sağlığını korumak, toksik metallerin gıda yoluyla alınmasını ve birikimini önlemek, arıtım sonrası araziye tekrar kullanılabilir hale getirmek için bu kirlenmelerin topraktan uzaklaştırılması gerekmektedir.

Aslında, jeolojik kaynaklı metallerin, topraktan daha kolay bir yıkama çözeltisi ile karakterize edilen antropojenik türetilmiş metallere kıyasla daha stabil toprak bileşenlerine (örneğin toprağın mineral matrislerine) bağlı olduğu bildirilmektedir [48]. Dahası, çevrede ağır metallerin taşınması ve toksisiteyi kimyasal formlarına ve özelliklerine büyük ölçüde bağlıdır [49]. Bu sonuçlar ayrıca farklı metaller için önemli olan ağır metal toksisitesini de etkiler [50]. Örneğin, inorganik As (III), As (V) 'den daha yüksek (25-60 kat) toksisiteye sahiptir [51]. Benzer şekilde, topraktaki Cr (VI), Cr (III) 'e kıyasla daha yüksek toksisite ve mobiliteye sahiptir [49]. Çinko, canlı organizmalar için önemli bir besindir, ancak aşırılığının insan ve hayvan sağlığı üzerinde olumsuz etkiye neden olabileceği bildirilmektedir. Kadmiyum ise potansiyel olarak toksik ve canlılar için mutlak gerekli (esansiyel) olmayan bir elementtir [52].

2.2. Toprak Arıtım Yöntemi: İmmobilizasyon

Son yıllarda geniş alanlarda ağır metallerle kirlenmiş topraklarda düşük maliyet ve toprak sistemine daha az zarar vermesi nedeniyle kirliliği önlemek için kimyasal immobilizasyon yöntemi birçok araştırmacı tarafından tercih edilen bir yöntem haline gelmiştir. Kirlenme türü ve derişimi, toprağın organik madde içeriği, yoğunluğu, toprak tekstürü,

tamponlama kapasitesi, partikül boyutu, kıvam (Atterberg) limitleri, nem içeriği, permeabilite, pH, sülfat içeriği gibi fiziksel ve kimyasal özellikler yöntemin karar verme aşamasında gerekli olan veri ihtiyacıdır [53].

İmmobilizasyon, kirleticinin türüne göre doğal yeri dışında veya yerinde uygulanabilir. Doğal yeri dışında tekniği, yüksek oranda kirlenmiş toprakların olduğu yer dışında başka bir işletmede ya da alanlarda uygulanır. Genellikle depolaması yüksek bir ekolojik risk teşkil eden kirleticilere uygulanır. İşgücü ve enerji gereksinimlerinin düşük olması nedeniyle yerinde işlemler tercih edilmektedir. Ağır metal immobilizasyon teknolojilerinin temel avantajları; hızlı ve kolay uygulanabilirliği, nispeten düşük yatırım, işletme, enerji ve iş gücü maliyeti, kullanıldığı kirletici türlerinin fazlalığı, kirletici hareketini oldukça iyi engellediğinden uygulamanın oldukça başarılı olmasıdır [53].

Dezavantajları ise uygulamadan sonra zamanla toprağın değişen bazı fiziksel ve kimyasal değişimi sonucu kirleticilerin tekrar aktive olması, bir toprak profilinin yaklaşık 30-50 cm yüzeyinde uygulanabilmesi, geçirimsizliği düşük topraklarda, kirleticinin derinde (en fazla 13 m) olduğu ve bloklu-sert yapıların bulunduğu zeminlerde uygulama zorlukları, uygulama yapılan toprağı tekrar kullanılmasına olanak vermemesi, kirlenmiş bölgenin hacmini önemli ölçüde artırması, kalıcı izleme gerektirmesidir. Kirletici, ortamdaki alınamadığından risk devam etmektedir [53].

Yerinde immobilizasyon, topraktaki bir metal kirleticinin biyoyararlı olmayan forma dönüşüm prosesidir ve kirletici bir toprak matrisi içinde taşınmaz formda bulunur. Böylece toprak daha güvenli olsa da kirletici potansiyel olarak hâlâ toprakta mevcut olduğundan giderimi sağlanmış olmaz. İncelenen toprak arıtım teknolojileri içinde immobilizasyon ile kirleticinin yerinde hareketini engelleme yöntemi diğer arıtım yöntemleri içinde bağlayıcılarının çeşitliliği sebebiyle ayrılır. İmmobilizasyon yönteminde As, Cr, Cu, Pb ve Zn ile kirlenmiş toprakların arıtımında demir bileşikleri, alüminyum oksitler, mangan oksit, kil gibi birçok kimyasallar kullanılmaktadır [54]. Demir içeren materyaller, adsorpsiyon özellikleri nedeniyle araştırılmaktadır [55]. Sıfır değerlikli demir ve demir sülfatın, Pb ve As'in toprakta hareketliliğini azaltma yeteneği olduğu birçok çalışmada belirtilmiştir [56-59]. Bununla birlikte, ağırlıkça sıfır değerlikli demirin % 5'ten daha fazla uygulaması gözeneklilik ve agrega oluşumu gibi toprak yapısı (strüktür) problemlerine yol açmaktadır [60]. Demir sülfat toprağın asitlenmesine ve immobilize (hareketsiz) As'in yeniden salınımına neden olabilir. Bunun yanı sıra, götit (α -FeOOH), lepidokrosit (G-FeOOH) ve ferrihidrit ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) gibi birçok Fe oksit mineralleri de ağır metal immobilizasyonu için kullanılmıştır [61, 62].

Yerinde immobilizasyon diğer deyimle stabilizasyon yönteminde, kirlenmiş toprak pozzolan (çimentolayıcı) maddelerle karıştırılarak katılaştırılır. Böylelikle kirleticilerin stabilize bir maddenin içinde fiziksel veya kimyasal olarak bağlanması veya hapsedilerek mobilitelerinin

düşürülmesi sağlanır. “İnert inaktivasyon” olarak da ifade edilen yerinde stabilizasyon kimyasal kirleticinin potansiyel riskini azaltmak için kirleticinin hareketliliğini ve biyoyararlılığını hedefler ve böylece toksik bir kirleticiyi, toprak matrisinde hala mevcut olan fakat hedef organizmalara ulaşamayan veya bunlara zarar veremeyen bir kirleticiye dönüştürür [63, 64]. Bu pratikte söz konusu metallerin çökeltmesi ve/veya sorblanması için toprakta değişiklikler yaparak metal kirleticileri ayıran bir remediasyon sürecidir. Bu yaklaşımda, toplam metal içeriği değişmemiş olur ancak çözünürlük ve hareketlilik büyük ölçüde azalır. Metal stabilizasyonunu sağlamak için üzerinde en çok çalışılan ve ön plana çıkan materyaller arasında fosfat, Fe, Mn oksit, alkalın ve stabilize biyokatları bulunur [63]. Bu stabilizasyon mekanizmaları kesin olarak belirlenmemiştir ancak birçok proses (örneğin; artan KDK (kasyon değişim kapasitesi), hidroksit veya karbonatların çökeltmesi ya da mikroporlar içine geçiş yapan iz elementler gibi) metal hareketliliğini azaltabilir.

Hidroksiapatit, bol ve ucuz doğal bir mineral olduğundan, metalleri özellikle metal piromorfite olarak Pb'yi, geniş bir pH aralığında oldukça stabil bir çökelti olarak etkisiz hale getirmek için kullanılmış ve tavsiye edilmiştir [65]. Ayrıca, Zn, Cd, ve topraklardaki diğer iz metalleri stabilize için kullanılmıştır [66]. Metallerin (Fe, Mn ve Al) bolluğu ve reaktif doğası gereği çoğu iz elementle oksitlenerek metal inaktivatör olarak kullanımlarını artırır. “Çelik bilye” veya sıfır değerlikli Fe gibi ticari yan ürünler, As gibi anyonik ve katyonik iz elementler için toprak ıslahında kullanılabilmiştir [67]. Çünkü bu materyal toprağa bir kez uygulandığında, metalik Fe oksitlenmiş ve daha reaktif hale gelmiş olur. Organik maddelerin heterojen ve değişken kimyasal doğası, daha spesifik olarak biyokatlar, bir metal inaktivatör kullanımını güçsüz hale getirmektedir. Alkalın kullanımının adsorbsiyon vasıtasıyla metal iyonları hareketsizleştirmede etkili olduğu kanıtlanmış olsa da çözünmüş organik maddenin kapasitesi, çoğu metal iyonlarını kompleks ve mobil hale getirerek metallerin izole olma etkisini azaltır. Bu, bir inaktivatör olarak rolünü daha da zorlaştırarak, organik maddenin ileri oksidasyon/transformasyon olasılığı etrafında gelişir.

Yerinde stabilizasyona güzel bir örnek Joplin'de yapılmıştır. Pb ile kirlenmiş toprakların olduğu kentsel bir alan olan Missouri çeşitli fosfat içeren işlemlerle iyileştirilmiştir. Bitkilere Pb transferi önemli ölçüde azalmış, hatta deney hayvanlarında mide bağırsakta bulunurluğu daha da azalmıştır [64, 68]. Bu alan denemeleri ve canlı hayvan testleri, açıkça bu tekniğin iyileştirme potansiyelini göstermiştir.

Yerinde stabilizasyon, K_d 'yi yükseltmek için toprağa yabancı materyal verilerek prosesin başlatıldığı, topraklardaki çözünürlük-çökeltme olaylarının açık bir durumudur. Esas itibarıyla yerinde stabilizasyon metallerin etkinliklerini azaltarak, onları çevre ve biyota için daha az tehdit oluşturur hale getirir. İnaktivatör materyaller oldukça bol ve ucuz olduğundan ağır metal

içeren bölgeler için uygun maliyetli bir strateji sunabilir. Ancak, saha koşullarında uzun süreli etkinliği gösteren veriler hala eksiktir [69].

Topraktaki kirleticilerin hareket yeteneğini düşürmek ve atığın toprak içerisindeki geçirgenliğinin 1.10^{-7} m/s seviyesinin altına indirilmesi için immobilizasyon teknolojileri kullanılmaktadır.

Zift, kompost, gübre gibi organik sabitleyiciler ve kil, çimento, uçucu kül, fırın cürufu, Fe/Mn oksitleri, kalsiyum karbonat, odun kömürü, zeolit gibi inorganik bağlayıcılar (Tablo 2.3.) bu yöntemde kullanılabilirler [49].

Tablo 2.3. Ağır metal immobilizasyonu için kullanılan organik ve inorganik maddeler

Organik Maddeler	İmmobilize Edilen Ağır Metaller
Kabuk kereste atıkları (Kereste endüstrisi)	Cd, Pb, Hg, Cu
Kitosan (Yengeç eti konserve endüstrisi)	Cd, Cr, Hg
Küspe (Şeker fabrikası)	Pb
Sığır Gübresi (Sığır çiftliği)	Cd
Tavuk Gübresi (Tavuk Çiftliği)	Cu, Pb, Zn, Cd
Pirinç Kabuğu (Pirinç İşleme)	Cd, Cr, Pb
Atık Çamur	Cd
Yapraklar	Cr, Cd
Saman	Cd, Cr, Pb
İnorganik Maddeler	İmmobilize Edilen Ağır Metaller
Kireç (Kireç Fabrikası)	Cd, Cu, Ni, Pb, Zn,
Fosfat Tuzu (Gübre Üretim Tesisi)	Pb, Zn, Cu, Cd
Hidroksiapatit (Fosforit)	Zn, Pb, Cu, Cd
Uçucu Kül (Termik Santral)	Cd, Pb, Cu, Zn, Cr
Cüruf (Termik Santral)	Cd, Pb, Zn, Cr
Portland Çimento (Çimento Fabrikası)	Cr, Cu, Zn, Pb
Bentonit	Pb

Fiziksel bariyerlerin yapımında kullanılan çimento, çelik, harç duvarları ve bentonitler kirlenmiş bölgenin üzerini kaplayarak ve kirleticinin toprak profilinde yatay ve düşey yöndeki hareketinin sınırlanması için kullanılmaktadırlar.

Katılaştırma/stabilizasyon (S/S) teknolojileri fiziksel bariyerlere benzer şekilde kirlenmiş araziden ziyade kontaminasyona sebep olan kirleticinin tutulmasını sağlarlar. Bu teknolojiye, ek kimyasal madde uygulanması ve termal bazlı uygulamalar başta olmak üzere iki tür yaklaşım mevcuttur.

Katılaştırma/stabilizasyon uygulamaları, doğal yeri dışında toprağın kazılıp alındıktan sonra belirli oranlarda organik ya da inorganik bağlayıcı maddeler ile toprağın karıştırılması

veya kontamine olmuş bölgede açılan kuyulara bağlayıcı maddelerin basınçlı şekilde pompalanarak toprağa karıştırılması şeklinde olmaktadır.

Maliyet faktörü düşünüldüğünde toprağın yerinde arıtımı tercih edilirken, bu metotta toprağa bağlayıcı malzemelerin karıştırılmasında çıkan problemler sebebiyle toprağın kazılarak arıtılması daha uygundur. Küçük boyutlu pilot tesislerde 100 ton/gün toprak arıtılırken daha büyük tesislerde 100-500 ton/gün toprak stabilize edilir.

Bir diğer S/S teknolojisi olan vitrifikasyon yani camlaştırma ise termal enerjiye dayalıdır ve toprakların ısıtılarak eritilmesinin sağlanması için elektrik enerjisinin kullanıldığı bir yöntemdir. Büyük ölçekli elektrotlar toprağın içine yerleştirilerek toprak eritilir ve geri soğuduğunda sert, monolitik, kimyasal açıdan kararlı ve cama benzer bir yapıya dönüşmektedir.

Saha uygulamalarında immobilizasyonun verimi (E) ve kapasitesi (P) aşağıda verilen (Eşitlik 2.1 ve Eşitlik 2.2) denklemlere göre hesaplanır [49].

$$E(\%) = \frac{M_o - M_e}{M_o} \times 100 \quad (2.1)$$

$$P = \frac{(M_o - M_e)}{m} \times V \quad (2.2)$$

E = immobilizasyon verimi,

P = immobilizasyon kapasitesi,

M_e = immobilize edilen topraktaki metalin ekstrakte edilebilir derişimi (mg/L),

M_o = immobilizasyon öncesi metalin ekstrakte edilebilir ilk derişimi (mg/L),

V = metal tuz çözeltisinin hacmi (mg/L),

m = immobilizasyon maddesinin kütlesi (g) [70].

Metal immobilizasyonunda E ve P değerinin yüksek olması beklenmektedir. En etkili katkı maddesinin taranmasından sonra, toprak/katkı maddesi oranının belirlenmesi gerekir. İmmobilizasyon sonrası her kirletici için Toksikite Karakteristik Yıkama İşlemi (TCLP), Yapay Yağış Yıkama İşlemi (SPLP), Kontrollü Asitlik Yıkama İşlemi (CALP), Asit Nötralizasyon Kapasitesi (ANC) ve ardışık ekstraksiyon gibi yöntemler ile çevresel riskler ölçülmelidir [71].

2.3. Zeolit

Moleküler elek olarak da bilinen sentetik zeolitler, alümina tetrahedra ve silikadan oluşan üç boyutlu bir yapıda olan kristalleşmiş metal alümina silikatlarıdır. Zeolitler hava ön saflaştırılması, basınç salımlı adsorpsiyon üniteleri, doğal gaz dehidrasyonu, desülfürizasyon, yalıtım camları, çift cam üretimi, kompozit conta şeritleri, soğutma sistemleri, deterjan üretimi, otomobillerde hava şartlandırma sistemleri, hava fren sistemi, boya ve kaplamalarda özellikle

poliüretan (boya, yapıştırıcı, derz dolgular), anti-korozif kaplamalar ve metal toz boyalarda kullanılırlar.

Literatürde zeolit ağır metalle kirlenmiş toprakların iyileştirilmesinde [72-78] ve atık su arıtımında [79-84] yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak ucuz bir doğal malzeme olan zeolitin öğütülmesi ile nanoboyuta (<100 nm) getirilen nanozeolitin toprakta bir immobilizasyon maddesi olarak kullanıldığı literatürde yok denecek kadar azdır.

Doğal zeolitler arasında klinoptilolit en etkin iyon değiştirici ve iyon seçici materyaldir [85]. Daha çok ağır metal giderimi ve immobilizasyon/stabilizasyonda kullanılmaktadır [86]. Doğal bir nanozeolit yapısında su ve katyonlar, diğer katyonlar ile tersine çevrilebilir veya değiştirilebilir [87, 88]. Nanozeolitler daha yüksek spesifik yüzey alanına ve daha iyi adsorpsiyon ve desorpsiyon kinetiğine sahiptir [89, 90]. Askari vd., (2014), çöp deponi sahalarında sızıntı sularından ağır metalleri gidermek için doğal klinoptilolit nanopartikülleri kullanmışlardır. Doğal bir klinoptilolit tanecik boyutu ıslak bilyalı bir öğütme makinasında nanoboyuta getirilerek üretilen zeolit nanoparçacıklarının katyon değişim davranışı incelenmiştir. Zeolit ve nano boyutlu malzemeler SEM-EDX, XRD ve TEM gibi çeşitli tekniklerle karakterize edildikten sonra üretilen zeolit nano tozlarının, Zn ve Fe katyonlarının gerçek bir çöp depolama sızıntı suyundan giderildiği bildirilmiştir. İyon değiştirme testleri, üretilen nano-boyutlu numunenin kristalliliğini %13 oranında kaybetmiş olmasına rağmen, katyon değişim kapasitesinin (KDK) %70 arttığını göstermiştir. Nanopartiküller boyuttaki nanozeolit için KDK değeri 162 meq/100g iken, mikron boyuttaki zeolit için için 95.6 meq/100g olduğu bildirilmiştir. Düzenli depolama sızıntı suyunun kimyasal bileşiminin karmaşıklığına rağmen, mekanik olarak üretilen nanozeolit, Zn (II) ve Fe (II ve III) için dikkate değer ölçüde ve daha kısa sürede yüksek adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir [91].

Shanbleh ve Kharabsheh (1996) üç metal karışımı ile kontamine bir topraktan Pb⁺², Cd⁺², Ni⁺² yıkanmasını azaltmak için doğal zeolit kullanmışlardır. Doğal zeolit başta klinoptilolit ve filipsit olmak üzere yaklaşık %35 aktif zeolit madde içeriyordu. Zeolit ilavesi toprağın metal adsorplama kapasitesini artırmış ve yıkanma miktarını azaltmıştır. Kurşun yıkanması 500 mg/kg'da %97, 5000 mg/kg'da %40 azalma sağlamıştır [92].

İmmobilizasyon yönteminde kullanılan zeolit ve Ca(OH)₂, Pb ve Cd çözünürlüklerini en etkili şekilde azaltan maddelerdir [93].

Kırk farklı doğal zeolitten yalnızca 6 adeti büyük rezervler halinde yaygın olarak bulunur [29].

- Analsim: Na₁₆(Al₁₆Si₃₂O₉₆).16H₂O
- Şabazit: Ca₂(Al₂Si₈O₂₄).12H₂O
- Heulandit: Ca₄(Si₂₈Al₈O₇₂).24H₂O
- Laumontit: Ca₄(Al₈Si₁₆O₄₈).16H₂O

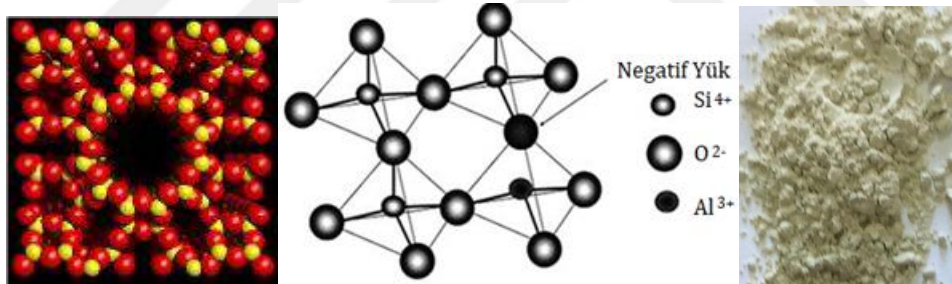
- Natrolit: $\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
- Klinoptilolit: $(\text{Na},\text{K})_6(\text{Si}_{30}\text{Al}_6\text{O}_{72}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ [94].

2.3.1. Klinoptilolit

Klinoptilolit, yüksek KDK, saflık, stabilite ve erişilebilirliği nedeniyle ticari olarak kullanılmaktadır [95]. Sebze ve meyvelerin depolanmasında oluşan ve bozulmaya yol açan etilen gazının etkisinin, klinoptilolit kullanılarak en aza indirildiği ve bu uygulama ile ürünlerin daha uzun süre bozulmadan saklanabildiği bildirilmektedir [96].

Modifiye edilmiş şabazit ve benzeri diğer doğal zeolitler sulardan krom iyonunu uzaklaştırmak amacıyla kullanılabilir. Örneğin 105 mg/kg Cr^{+6} içeren bir suyun zeolit yatağının hacminin 442 katı kadar miktarının tek yatak uygulaması ile Cr^{+6} %97'nin üstünde bir verimle uzaklaştırılabilir. Seri halinde zeolit yatakları kullanılarak gerek Cr^{+6} tutma verimi gerekse Cr^{+6} tutma kapasitesi artırılabilir [97].

Klinoptilolit çok sayıda kanal, boşluk ve kafeslerden oluşan bir zeolit tetrahedral yapısına sahiptir. Klinoptilolit molekül yapısının görüntüsü Şekil 2.1.'de verilmiştir [98, 99]. Türkiye'nin doğal zeolit yatakları haritası Şekil 2.2.'de verilmiştir [100].



Şekil 2.1. Klinoptilolit'in molekül yapısının görünümü



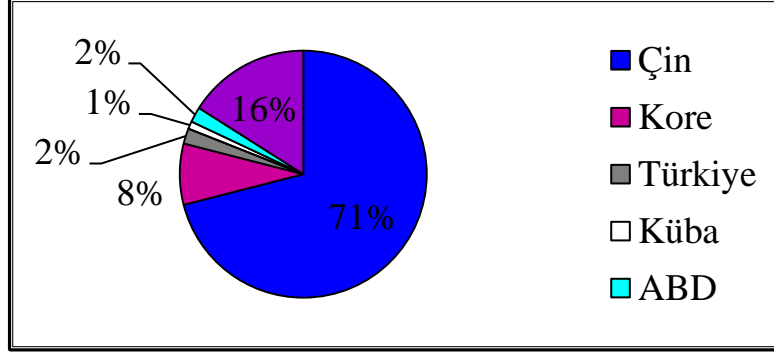
Şekil 2.2. Türkiye'deki doğal zeolit yatakları

Ülkemizin doğal zeolit yatakları mineral türleri ile birlikte Tablo 2.4'te verilmektedir [101]. Manisa ili Gördes ilçesi, Türkiye'nin 1,5 milyar ton zeolit rezervine sahiptir. Araştırmada kullanılan zeolit, Gördes'ten temin edilmiştir.

Tablo 2.4. Yörelere göre Türkiye'deki zeolit minerali bileşimleri

YÖRELER	MİNERAL BİLEŞİMLER
Sandıklı, Afyonkarahisar	Holandit, Mikrolin, Kuvarits, Klinoptilolit, Kalsit
Yağmurlu, Manisa	Holandit, Mikrolin, Şabazit, Klinoptilolit, Eriyonit, Mordenit
Urla, İzmir	Şabazit, Eriyonit, Mordenit, Klinoptilolit, Analsim
Gördes, Manisa	Holandit, Eriyonit, Mordenit, Klinoptilolit, Analsim
Gediz, Kütahya	Klinoptilolit
Şaphane, Kütahya	Analsim
Emet, Kütahya	Holandit, Klinoptilolit, Filipsit
Bigadiç, Balıkesir	Klinoptilolit, Analsim
Kalecik, Ankara	Analsim
Kırka, Eskişehir	Holandit, Klinoptilolit
Mustafa Kemal Paşa, Bursa	Mordenit, Klinoptilolit
Keşan-Enez, Edirne	Klinoptilolit
Keşan-Uzunköprü, Edirne	Klinoptilolit
Gelibolu, Çanakkale	Mordenit
Karamürsel-Yalova	Wairakit, Şabazit, Klinoptilolit, Analsim
Bey pazarı, Ankara	Klinoptilolit, Analsim
Ürgüp, Nevşehir	Analsim
Foça, İzmir	Holandit, Eriyonit, Mordenit, Klinoptilolit, Şabazit
Çeşme, İzmir	Holandit, Eriyonit, Mordenit, Klinoptilolit, Mikroklın

Dünya zeolit rezervlerini belirlenmiş rakamlarla vermek mümkün değildir. Dünyada zeolit üretimi yaklaşık 40 seneden beri yapılmaktadır. Dünyanın belli başlı zeolit üreticisi ülkeleri Çin, Kore, Türkiye, Küba ve ABD'dir (Şekil 2.3.) [102].



Şekil 2.3. Dünya zeolit üretimi (USGS)

2.4. Önceki Çalışmalar

Zeolit, toprağın fiziko-kimyasal ve mikrobik özelliklerinin geliştirilmesinde [103-109], azot kullanım etkinliğinin geliştirilmesinde [74, 106, 108-111], fosfor kullanımı verimliliğinin artırılmasında [112], organik gübre veriminin geliştirilmesinde [113-116], herbisit kullanımının verimliliğinin artırılmasında [117], su kullanım verimliliğinin artırılmasında [103, 118], ürün verimlerinin iyileştirilmesinde [113, 119, 120], ağır metaller ile kirlenmiş toprakların iyileştirilmesinde [72-74, 76, 78] ve atık su arıtımında [79-82, 84] yaygın olarak kullanılmaktadır.

Zeolitler yüzeyine metallerin bağlanmasıyla iz elementlerin çözünürlüğünü azaltır [60, 121]. Sentetik zeolitler ise doğal zeolitlere göre bu konuda daha etkilidirler. Sulu demir oksitlerinin ise metal hareketliliğini geciktirdiği bilinmektedir [122].

İran doğal zeolitinin (klinoptilolit) Cd ile kirlenmiş toprakları stabilize etmek amacıyla 0,01 M CaCl₂ yıkama çözeltisinin kullanıldığı araştırmada zeolit ile karıştırılan toprakta kesikli ve kolon deneyleri yapılmıştır. Kesikli denemeden elde edilen sonuçlar kirliliği azaltan topraklarda Cd yıkama miktarının toprağa zeolit uygulamasıyla azaldığını göstermektedir. Yüzde 15 zeolit ilave edildiğinde yıkama çözeltisindeki Cd konsantrasyonu 0,1 mg/L altına düşmüştür. Kumlu ve killi topraklarda 15 ve 75 boşluk hacminde yıkama çözeltisi ilave edildikten sonra zeolitsiz kolonda sırasıyla %12 ve %35 orijinal kadmiyum konsantrasyonu stabilize olurken %9 zeolit ilave edilen kolonda sırasıyla %97 ve %99 kadmiyumun stabilize olduğu görülmüştür [123]. Başka bir araştırmada, kesikli ve kolon deneylerinde 0,01 M CaCl₂ yıkama çözeltisi kullanarak Cd ile kontamine olmuş toprakların stabilizasyonunda sentetik zeolit etkisi araştırılmıştır. Deneyde toprak örneklerinden iki grup kullanılmıştır. Kesikli deney sonuçları, zeolit ilavesinin kirlenmiş

toprakların her türünde Cd yıkanmasını azalttığını göstermektedir. Daha fazla zeolit ilavesi ile sızıntı çözeltisinde daha düşük Cd konsantrasyonu tespit edilmiştir [124].

Katkılı doğal zeolit, Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Ni^{2+} içeren kirlenmiş topraktaki bu metallerin yıkanmasını azaltmak için kullanılmıştır. %35 aktif zeolit katkısının içeriği Fojasit ve Filisit mineralleridir. İlave edilen katkı, toprağın sorpsiyon kapasitesini arttırmış ve sızmayı azaltmıştır. Kurşun sızıntısı her bir metal için en düşük kontaminasyonda %25 katkı maddesiyle 500 mg/kg'a ve en yüksek kontaminasyonda %40 katkı maddesiyle 5000 mg/kg'a kadar düşürülmüştür. Katkı maddesi kullanımı %50'ye çıktığında ise Ni sızıntısı yaklaşık %50'ye, Cd yıkama en fazla %60'a kadar düşürülmüştür. Kadmiyum sızıntısı indirgenmesi %60lardan %25lere kadar düşürülmüştür. Tekrarlanan yıkama deneylerinden elde edilen sonuçlar katkı maddelerinin ve Pb miktarının azalmasıyla sonuçların değiştiğini doğrulamıştır [92].

Oste vd (2002), kirlenmiş topraklarda ağır metallerin yerinde immobilizasyonunu araştırmak amacıyla altı sentetik zeolit (mordenit tipi, faujasit tipi, zeolit X, zeolit P ve iki zeolit A) ve bir doğal zeolit (klinoptilolit) Cd ve Zn bağlamadaki etkisini araştırmışlardır. Araştırmacılar sentetik Zeolit A'nın, pH 5 ile 6,5 arasında en yüksek bağlanma kapasitesine sahip olduğunu fakat pH 5,5'in üzerinde sabit kaldığını bildirmişlerdir. Zeolit ilavesinin çözünmüş organik madde (DOM) konsantrasyonuna olan etkilerini de araştıran çalışmada zeolitlerin toprak pH'sını arttırdığı ve Ca'ya bağlandığından, bunların uygulanmasının organik maddenin dağılmasına neden olabileceği bildirilmiştir. Yapılan deneylerde, zeolit A ilavesi sonucunda pH 6'dan 8'e yükseldiğinde, DOM konsantrasyonunun, arttığı, özellikle deneyin başlangıcında, toprak kolonlarının sızıntı suyunda DOM'da güçlü bir artış olduğu tespit edilmiştir. Bulgular metal-DOM komplekslerinin neden olduğu daha yüksek metal mobilitesi ile sonuçlanmıştır. Buna karşılık, zeolit ilavesinden sonra Cd ve Zn'nin serbest iyonik konsantrasyonu oldukça azalmıştır. Zeolitlerin asit ile (pH artışı önlemek için) veya Ca ile (organik maddeyi koagüle etmek için) ön işleme tabi tutulması, organik maddenin dağılımını, aynı zamanda protonların veya Ca'nun bağlanmalarından dolayı zeolitlerin metal bağlama kapasitesini azaltmıştır. Oste vd. (2002), toprak kalitesini artırmak için ağır metallerle kirlenmiş topraklarda kirleticiyi immobilize etmenin iyi bir teknik olduğunu göstermişlerdir [125].

Özer ve Akçay (2007), Gördes madenlerinden elde edilmiş klinoptilolit ile Pb^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} ağır metallerinin giderimlerini incelemişlerdir. Klinoptilolitin ağır metal giderimi ve çevre kirliliği kontrolüne uygun bir iyon değiştirici olduğu tespit edilmiştir. Çalışma kapsamında ağır metal adsorpsiyonlarının sırasıyla; Pb^{+2} için 0,299-0,730 meq/g, Zn^{+2} için 0,108- 0,251 meq/g, Cu^{+2} için 0,022-0,227 meq/g ve Ni^{+2} için 0,017-0,173 meq/g aralığında olduğu tespit edilmiştir [126].

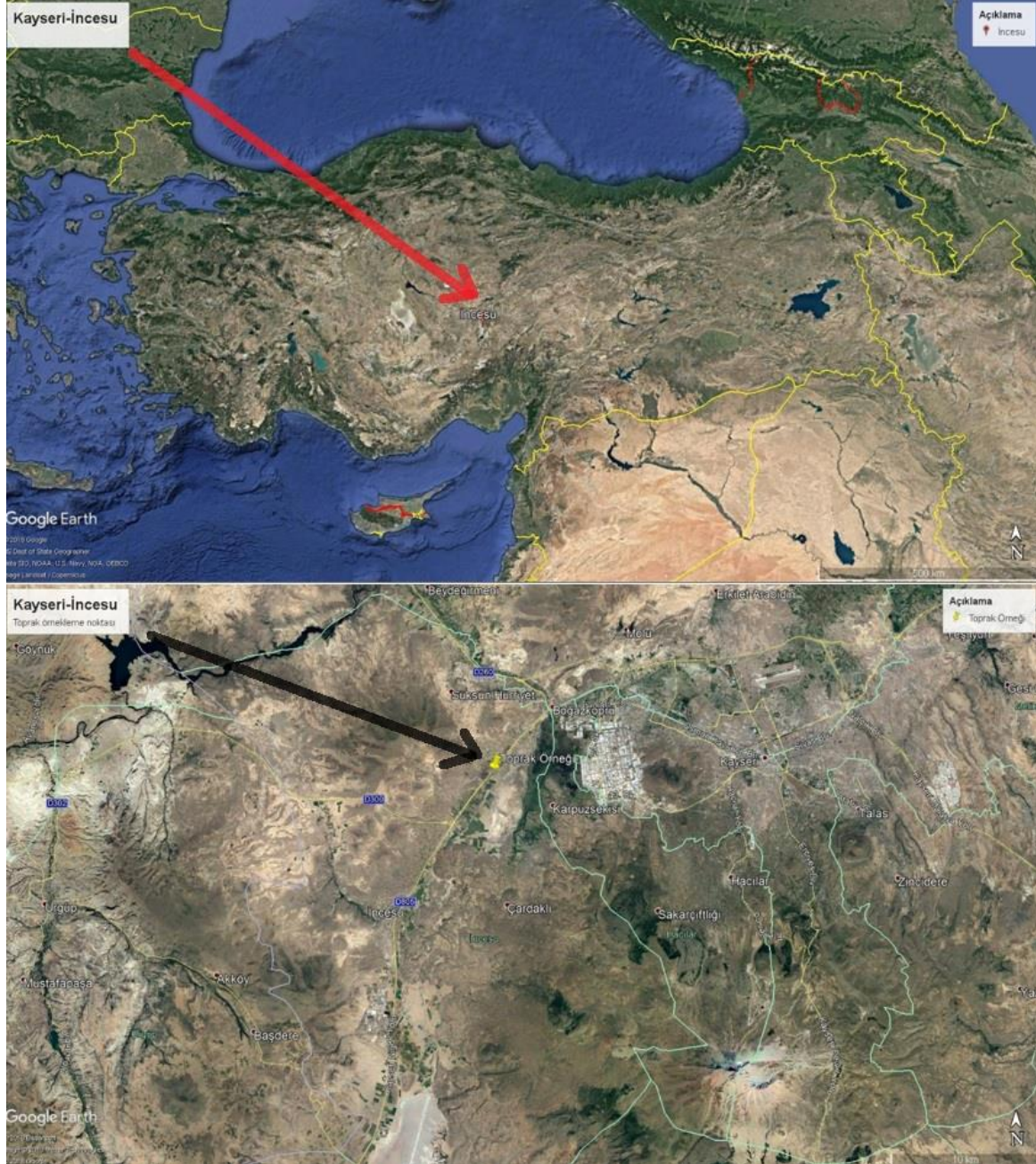
Edwards vd. (1999) sentetik zeolitler (P, 4A ve Y) ile üç farklı kirlenmiş toprağın değişimini değerlendirmiş ve ardışık ekstraksiyon prosedürlerine göre mobil fraksiyonlarının metal içeriğindeki azalmasının %42 ile %70 arasında değiştiğini bulmuşlardır [127].



3.MATERYAL ve YÖNTEM

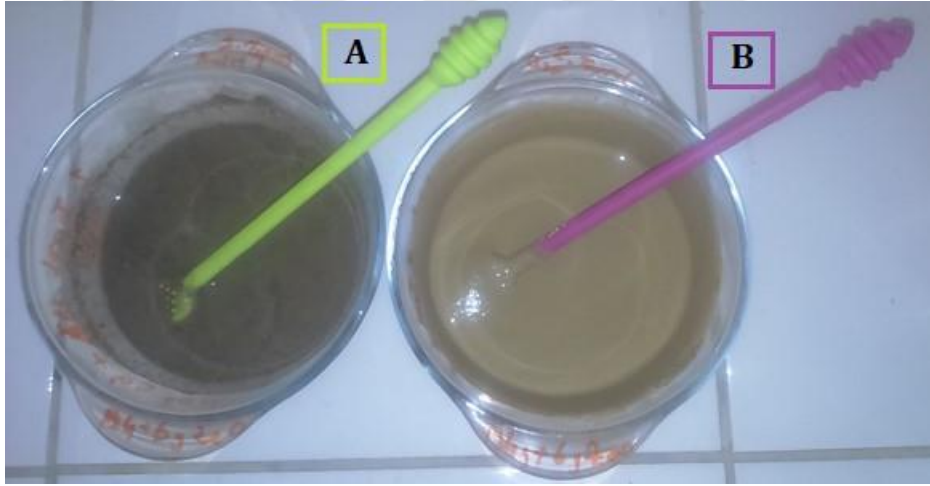
3.1.Materyal

Araştırmada Cd, Pb ve Zn içeriği yüksek Kayseri ili İncesu ilçesinden (35°15'55" Doğu ve 38°42'43" Kuzey, Şekil 3.1.), 0-30 cm derinlikten alınan toprak materyali, uygulama materyali olarak da katı formda zeolit (klinoptilolit) ve bu zeolitten hazırlanan nanozeolit solüsyonu (boyutu <100nm) kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Toprak örnekleme noktasının yer bulduru haritası

Nanozeolit materyali, TÜBİTAK-MAM'da Dr. Birol Karakaya tarafından modifiye edilen sol-jel yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Yöntemin ilk aşamasında, Manisa ilinin Gördes ilçesinden temin edilen zeolit (klinoptilolit) örneği gümüş nitrat (AgNO_3) ve çinko nitrat $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ gibi tuzlarla ile nanoboyuta getirilmiştir. Bu işlem şu şekilde gerçekleştirilmiştir; gümüş nitrat (AgNO_3) solüsyonu toluen ile karıştırılıp, 25,2 μL dodecanethiol (DT) eklenmiştir. Solüsyon 3 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılarak organik faz ayrılmıştır. Daha sonra organik fazdan zeolit nanopartikülleri ayrılmıştır. Elde edilen nanoparçacıkları stabilize etmek için nanoboyutlu reçineler (polyvinilalkol türevi polimer ya da oligomerler) kullanılmıştır. Yöntemin her aşamasında solvent olarak su kullanılmıştır. Sulu formda %3 klinoptilolit içeren nanozeolit solüsyonu hazırlanmıştır. Hazırlanan sıvı nanozeolit solüsyonunun bu oranı dikkate alınarak zeolit de katı formda %3 oranında toprağa ilave edilmiştir. Kolon testleri için tüm hazırlanan materyaller kurutulup ıslatılarak 3 ay süreyle inkübasyona bırakılmıştır. Kolon testleri için hazırlanan ve inkübasyona bırakılan materyaller Şekil 3.2'de (A: %3 nanozeolit; B: %3 zeolit karışımı) gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Kolon testleri için hazırlanan ve inkübasyona bırakılan materyaller

3.2.Yöntem

Laboratuvara getirilen toprak örneği, önce temiz bir naylon üzerine serilmiş, taş ve bitki parçacıkları ayıklanarak, kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan topraklar ufalanarak 2 mm'lik plastik elekten geçirildikten sonra bir kısmı kolon deneyleri için ayrılmış; diğer kısmı ise bazı fiziksel ve kimyasal toprak analizleri yapılmak üzere laboratuvarda temiz polietilen kaptaki muhafaza edilmiştir.

Toprak analizlerinin tümü fırın kurusu toprak kütlesi (105 °C'de) olarak hesaplanmıştır.

3.2.1.Toprak Örneğinde Yapılan Bazı Fiziksel ve Kimyasal Analizler ve Uygulama Metotları

3.2.1.1.Nem (%)

Toprak örnekleri kurutma fırınında (etüvde) 105 °C'de sabit ağırlığa gelinceye kadar 48 saat kurutularak nem içeriği % olarak hesap edilmiştir [128]. Elde edilen verilerin tümü etüv kurusu toprak kütlesi olarak verilmiştir.

3.2.1.2.Suya Doyunluk

Richards (1954) tarafından bildirildiği şekilde toprağa doyuncaya kadar saf su ilave edilerek toprağın suya doyunluğu belirlenmiştir [129].

3.2.1.3.Toprak Örneğinde Bünye Analizi

Toprakların bünyesi (kum, silt ve kil fraksiyonları) Bouyoucos (1962) tarafından bildirildiği şekilde hidrometre yöntemine göre analiz edilip bünye sınıfları tekstür üçgeninde belirlenmiştir [130].

3.2.1.4.Toprak Tepkimesi (pH) Analizi

Toprak örnekleri 1:1 (m/V) oranda hazırlanan toprak-su karışımında, suya doyun toprakta elektrotlarla sıvı arasında meydana gelen potansiyel farkın ölçülmesi prensibine göre pH metre cihazı ile ölçülmüştür [128]. Benzer deney inkübe edilen nanozeolit ve zeolit karışımı toprak örneklerinde de yapılmıştır.

3.2.1.5.Toplam Tuz Analizi

Toprağın doyun ekstraktındaki iletkenliği, iletkenlik ölçer (kondüktivimetre) aletiyle ölçülmüş ve elde edilen sonuç aşağıdaki formül ile % tuza dönüştürülmüştür [129].

$$\%Tuz = EC(\mu S/cm) \times 0,064 \times \%Suya\ Doyunluk/100$$

3.2.1.6.Organik Madde Tayini (Walkley Black Yöntemi)

Kacar (1995) tarafından bildirildiği şekilde modifiye Walkley-Black yöntemine göre toplam organik madde tayin edilip, sonuçlar % olarak ifade edilmiştir.

Toplam organik karbon ise organik maddenin %58'inin organik karbondan oluştuğu esası dikkate alınarak hesaplanmıştır [128].

3.2.1.7.Kireç Tayini

Toprak örneklerinin kireç içerikleri Scheibler kalsimetresi ile tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlar % olarak ifade edilmiştir.

Yöntemin esası; toprak örneğinin seyreltik HCl asitle reaksiyona girmesiyle açığa çıkan CO₂ gazının kapalı boruda tutulan hacminin belirlenmesidir. Ölçülen CO₂ hacminden yararlanılarak örneklerin kireç miktarları hesaplanmaktadır.

3.2.1.8.Yapay Yağış Yıkama İşlemi (SPLP) ile Yıkanabilirlik Analizi

Toprakta immobilize edilen As, Cd, Pb ve Zn'nun olası asit yağmuruyla yıkanabilirliği USEPA 1312 metoduna göre yapay yağış yıkama işlemi (SPLP; Synthetic Precipitation Leaching Procedure) ile belirlenmiştir [14]. Ağırlıkça %60 H₂SO₄ ve %40 HNO₃ karışımı kullanılarak pH 4.20±0.05 olana kadar reaktif suya ilave edilerek hazırlanmıştır.

3.2.1.9.Toprağın ve Zeolitin Ana Oksit Bileşenleri Analizi

Kullanılan toprak örneği ve zeolitin X-Işınları Floresans Spektrometre (XRF) cihazında kantitatif analizi yapılmıştır. Kullanılan toprak örneği ve zeolitin ana oksit bileşenleri X-ışını Floresans Spektrometresi (Rigaku marka ZSX Primus II model) cihazı ile Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde (MEİTAM) saptanmıştır. Ancak nanozeolit solüsyonu sıvı olduğundan XRF analizleri yapılamamıştır.

3.2.1.10.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Çalışmada kullanılan nanozeolitin boyut analizi için MEİTAM'da bulunan Philips XL-305 FEG marka Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılmıştır.

3.2.1.11.Toprak, Zeolit ve Nanozeolitin Toplam Metal Analizi

Hem toprağın hem de zeolit ve nanozeolitin toplam metal analizleri EPA 3050B yöntemine göre yapılmıştır. Arsenik, Cd, Pb ve Zn içerikleri başta olmak üzere kullanılan zeolitin (klinptilolit) ampirik formülü [(Ca, Fe, K, Mg, Na)₃₋₆Si₃₀Al₆O₇₂·24H₂O] dikkate alınarak zeolit ve nanozeolit ile toprağa ilave edilen diğer bazı element içerikleri de MEİTAM'da bulunan Agilent marka 7500ce Octopole Reaction System model ICP-MS cihazı ile belirlenmiştir.

3.2.2.Toprak Örneği, Zeolit ve Nanozeolit ile Gerçekleştirilen Kolon İmmobilizasyon Testleri

Yukarıda belirtilen tüm testler gerçekleştirildikten sonra kolon testlerine başlanmıştır. Bunun için, 50 g toprak örneği ile doldurulan cam kolona HPLC pompası yardımıyla alttan yukarı doğru 0,3 mL/dak akış hızında 0,01 M CaCl₂ çözeltisi verilmiştir. Literatürde zeolit ile yapılan testlerde 0.01 M CaCl₂ kullanımının yaygın olduğu görülmüştür [123, 124]. Kolondan çözelti geçirme işlemi şartlandırma amacıyla 48 saat sürdürülmüştür. Toplam 50 g toprak örneği ve 0,3 mL/dak akış hızındaki kolon deneyinin süresi 1 haftaya çıkarılmış ve kolondan çıkan örnekler otomatik örnek toplayıcı vasıtasıyla 1 hafta boyunca 40 dakika aralıklarla

toplanmıştır. Bu testler aynı koşullarda kesikli test ile optimize edilen konsantrasyonda yani %3 nanozeolit ve zeolit ile karıştırılmış ve inkübe edilmiş toprakta da gerçekleştirilmiştir. Kolon testi deney düzeneği Şekil 3.3'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Kolon testi deney düzeneği

Yukarıda belirtildiği şekilde 0,01 M CaCl_2 çözeltisi ile yapılan kolon testlerinin her birinde zeolit ve nanozeolit ile immobilize olan As, Cd, Pb ve Zn'nin yapay yağış ile toprak kolonunda yeniden mobil hale gelip gelmediği araştırılmıştır. Yağışların pH değeri (3-5,6) dikkate alınarak pH değeri 4,5 olacak şekilde, 2:1 mol oranında derişik H_2SO_4 ve HNO_3 karışımı hazırlanarak aynı koşullarda (0,3 mL/dak akış hızında, 1 hafta süreyle) kolona verilmiştir [14]. Her kolondan çıkan örnekler otomatik örnek toplayıcı vasıtasıyla 1 hafta boyunca 40 dakika aralıklarla toplanmış ve alınan örneklerin pH ve EC değerleri ölçülmüştür. Daha sonra çözeltiler ICP-MS'de analiz edilmiştir.

Toprak kolonunun hidrolük özelliklerini belirlemek amacıyla yapay yağış ile yıkama işlemi yapılmadan önce kolondan sodyum bromür (NaBr) çözeltisi geçirilmiştir. Sodyum bromür ile hazırlanan 8,5 mg/L Br çözeltisi, kolonun çıkış noktasında tüplere alınarak Br derişimleri iyon kromatografisinde analiz edilmiştir.

Kolon deneyleri toprak ile doldurulmuş belirli uzunluktaki (7,5 cm) bir cam kolon içinden sabit debi (0,3 mL/dak) ile bromür geçirilmesi ve çıkış noktasında zamana bağlı olarak bromürün izlenmesi temeline dayanmaktadır. Toprak gibi gözenekli bir ortamda metal taşınma mekanizmasının anlaşılması için kullanılan en yararlı yöntemlerden birisi izleyici testleridir.

Kirletici taşınımını denetleyen parametrelerin belirlenmesi için adveksiyonu ifade eden ortalama yer altı suyu hızı (V), dağılımı ifade eden dispersiyon katsayısı (D), advektif taşınımın difüzyon taşınım oranını ifade eden Peclet sayısı (Pe) ve adsorpsiyonu ifade eden geciktirme

faktörü (R_f) laboratuvar ortamında uluslararası standartlar ve materyal metoda verilen denklemler göz önüne alınarak sadece toprak kolonunda belirlenmiştir. Kullanılan toprak miktarı, zeolit ve nanozeolit ilavesi ile kolon özelliklerinde meydana gelen değişim ihmal edilmiştir. Peclet sayısı şu şekilde ifade edilmektedir:

$$\text{Peclet Sayısı (Pe)} = vL/D$$

Burada

L = mesafe,

v = su hızı,

D = hidrodinamik dispersiyon katsayısı

Pe oranı <0.02 ise Difüzyon baskın, $0.02 < Pe < 8$ ise Difüzyon ve Mekanik Dispersiyon baskın, $Pe > 8$ ise Mekanik Dispersiyon baskın demektir.

Dağılım katsayısı K_d (L/g), çözülmüş kirleticilerin zeolite adsorblanma potansiyelini tahmin etmede çok önemli bir parametre olduğu için hesaplanmıştır. Sorpsiyona bağlı hızın azalma derecesi olan kirleticilerin gecikme faktörü R_f , K_d değerlerinden hesaplanmıştır.

$$C^* = K_d C$$

C* : Katı Faz konsantrasyon

C : Sıvı Faz konsantrasyon

K_d : Dağılım katsayısı

Retardasyon Faktörü (R_f)=

$$\begin{aligned} R_f &= 1 + \frac{\rho_b}{n_e} K_d \\ &= 1 + \rho_s \frac{1 - n_e}{n_e} K_d \end{aligned}$$

Toprak kolonunun fiziksel özelliklerini hesaplamak için aşağıdaki denklemler kullanılmıştır [131]:

$$\text{Kolon Hacmi (Vt)} = L \times A$$

Burada:

Vt: Kolon Hacmi, cm^3

L: Kolon Uzunluğu, cm

A: Dairenin Çapı, cm^2

$$\text{Dairenin Çapı (A)} = \pi r^2$$

r: Kolon yarıçapı, cm

π : pi sayısı, 3,14

$$\text{Birim Kuru Hacim (Bulk) Yoğunluğu } (\rho_b) = M_s/V_t$$

Burada;

ρ_b = Bulk Yoğunluğu, g/cm³

M_s : Toprak Kütlesi, g

V_t = Kolon Hacmi, cm³

$$\text{Porozite (Gözeneklilik) } (\eta) = 1 - (\rho_b - \rho_s)$$

Burada;

η =Porosite

ρ_s : Toprak Partikül Yoğunluğu, g/cm³

Toprak Partikül Yoğunluğu (Özgül Ağırlık) (ρ_s)=

$$\text{Gözenek (Boşluk) Hacmi (V}_p) = \eta \times V_t$$

Burada;

V_p = Gözenek (Boşluk) Hacmi, cm³

$$\text{Kolon Yüzey Alanı} = 2(\pi r^2) + h(2\pi r)$$

$$\text{Kolon Hacmi} = (\pi r^2)h$$

4.BULGULAR ve TARTIŞMA

Toksik metallerin toprak ve yer altı suyunda hareketliliğinin araştırılması, metallerle kirli toprakların remediasyonu için daha etkin bir rehabilitasyon teknolojisinin seçilebilmesine bağlıdır. Araştırmada multi metalle aşırı kirlenmiş bir toprak örneğinin kirlilik riskini kontrol etmek ve etkili bir iyileştirme stratejisi geliştirmek için, topraktaki Cd, Pb, Zn ve As'i yerinde immobilize etmek amacıyla toprak profilini simüle eden bir kolonda zeolit ve nanozeolit kullanılmıştır. Yerinde immobilizasyonun temel amacı, ağır metallerin topraktaki hareketliliğini ve biyoyararışlılığını azaltmaktır. Ancak, bu işlem sonucu topraktaki toplam ağır metal miktarı azalmaz, aynı kalır. Bu nedenle immobilizasyon sonrası ağır metallerin biyoyararışlılığı olası bir asit yağmuru tarafından önemli ölçüde etkilenebilir [132]. Bu nedenle immobilize edilen metallerin tekrar mobil hale gelme riski, yapay yağış yıkama işlemi ile aynı kolonda test edilmiştir.

Araştırmada kullanılan materyallerin (toprak örneği, toprak örneğine ilave edilen zeolit ve nanozeolit) bazı fiziksel, kimyasal ve mineralojik özellikleri ICP-MS, SEM, XRF ile karakterize edilmiş ve elde edilen bulgular aşağıda verilmiştir.

4.1.Araştırmada Kullanılan Materyallerin Özellikleri

4.1.1.Toprak Örneğinin Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Kayseri ili İncesu ilçesinden, 0-30 cm derinlikten alınan toprak örnekleri laboratuvara getirildikten ve gerekli ön işlemler yapıldıktan sonra toprak verimliliği ve çoklu metal içeriği açısından değerlendirilmek üzere bazı fiziksel ve kimyasal analizler yapılmıştır. Araştırmada kullanılan toprağın bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Araştırmada kullanılan toprağın bazı fiziksel, kimyasal özellikleri ve standartları

Özellik	Toprak	Sınır Değerleri
Toprak nemi (%)	4,69±0,24	-
Suya doygunluk (%)	30±0,9	-
pH (1:1)	7,95±0,01	7,5-8,5 (Alkalin)
EC (µS/cm)	751	-
Tuz (%)	0,030±0,001	<0,15 (Tuzsuz)
Kum (0,02-2 mm) (%)	64,6±2,3	
Silt (0,002-0,02 mm) (%)	18,4±0,5	-
Kil (<0,002 mm) (%)	17,0±0,6	-
Tekstür sınıfı	SL (Kumlu Tın)	-
Kireç (CaCO ₃) (%)	3,26±0,41	%1-%5 (Az Kireçli)
Organik madde (%)	4,42±0,24	>%4 Yüksek Düzey
Organik Karbon (%)	2,57±0,01	-

Toprağın başlangıç pH değeri 7,95 olarak belirlenmiş olup alkalin (7,5-8,5) karakterlidir. Kireç içeriği %3,26 olup kireçlidir (%1,0-5,0). Tuz içeriği saturasyon ekstraktında %0,03 olup tuzsuzdur (<%0,15). Organik madde içeriği %4,42 olup yüksek düzeydedir. Kum, silt ve kil içeriği sırayla 64,6, 18,4 ve 17,0 olup toprağın tekstür sınıfı kumlu tındır.

İnkübe edilen zeolit ve nanozeolit ilaveli toprakların 1:1 (m/V) pH tayin yöntemi ile yapılan analizlerinde sırayla pH değerleri 8,20 ve 7,99 olarak belirlenmiştir. Literatürde birçok çalışmada, zeolit toprak pH değerlerini önemli ölçüde arttırabildiği ve metallerin biyoyararlılığını azaltabildiği bildirilmiştir [6, 24]. Toprak pH'sı metallerin hareketsiz katı formdan çözünür forma dönüşümünü kontrol eden en etkili parametrelerden biridir. Kolondaki toprakların pH'sı alkalin aralığında (sırasıyla 7,2-8,2) ölçülmüştür.

Zeolitlerin toprağı alkalileştirme özelliği, zeolitten gelen Na iyonlarının topraktaki H iyonlarıyla yer değiştirmesinden kaynaklanmaktadır. Suya doygunluk oranı hem zeolit ve hem de nanozeolit ilaveli topraklarda %32 olarak bulunmuştur. Bu nedenle kolon özelliklerinde %2 su tutma kapasitesindeki artış ihmal edilerek zeolit ve nanozeolit ilaveli toprakların kolonları ile toprak kolonunun özellikleri aynı kabul edilmiştir. Huang vd. (2017) tarafından zeolit XRF'de yapılan analiz bulguları, bu çalışmada gerçekleştirilen analiz bulgularıyla uyumludur. Zeolit KDK değeri 100 meq/100g, partikül yoğunluğu (ρ_s) 2,40 g/cm⁻³ ve hacim (bulk) yoğunluğu (ρ_b) 1 olarak belirlenmiştir. Kumlu tınlı bünyeye sahip toprak örneğine zeolit ve nanozeolit ilave edilmesi olasılıkla hidrolik kondaktiviteyi (cm/dak) azaltacaktır [6]. Benzer şekilde hacim (bulk) yoğunluğu toprak örneğine zeolit ve nanozeolit ilave edilmesi ile azalacaktır [133].

4.1.2. Toprak, Zeolit ve Nanozeolit Mevcut Konsantrasyon Bulguları

Toprak, zeolit ve nanozeolit ICP-MS ile belirlenen bazı toplam element analiz verileri Tablo 4.2’de gösterilmiştir.

Tablo 4.2. Toprak, zeolit ve nanozeolit toplam element analiz verileri(mg/kg)

Element	Toprak	Zeolit	Nanozeolit
As	61,00	2,70	3,60
Cd	3223	5,00	5,00
Pb	1433	26,00	20,00
Zn	8395	214	219
Na	48403	13679	10865
Mg	50820	22292	17944
Al	29205	43535	38899
Si	8572	11336	7937
K	22,91	28,97	23,58
Ca	128	31,88	51,03
Mn	2,01	0,48	0,72
Fe	54,14	13,71	27,00

Analiz sonuçları incelendiğinde toprakta; As, Cd, Pb ve Zn derişimleri sırayla 61, 3223, 1433 ve 8395 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Bu değerlerin Toprak Kirliliğinin Kontrolü ve Noktasal Kaynaklı Kirlenmiş Sahalara Dair Yönetmelik (TKKNKSDY) Ek-1 Jenerik Sınır Değerler ile karşılaştırıldığında parametre sınır değerlerinin üstünde olduğu görülmektedir. TKKNKSDY’de belirtilen inorganik kirleticilerin yer altı suyuna taşınması ve yer altı suyunun kullanılması sınır değerlerine göre yapılan değerlendirme Tablo 4.3’te verilmiştir.

Tablo 4.3. Toprak örneğinin çoklu metal analiz sonuçları ve TKKNKSDY Jenerik Kirletici Sınır Değerleri ile karşılaştırılması (mg/kg)

Kirletici	As	Cd	Pb	Zn
Mevcut Konsantrasyon	61	3223	1433	8395
TKKNKSDY'ne göre Jenerik Kirletici Sınır Değerler ile Karşılaştırma				
Toprağın yutulması ve deri teması yoluyla emilim	0,4	70	400	23464
Kaçak tozların dış ortamda solunması	471	1124	-	-
İkinci Aşama Risk Değerlendirmesine İhtiyaç Var/Yok	Var	Var	Var	Var
Uçucu Maddelerin Dış Ortamda Solunması	-	-	-	-
Kirleticilerin Yer Altı Suyuna Karışması ve Yer Altı Suyunun İçilmesi (SF=10)*	3	27	135	6811
İkinci Aşama Risk Değerlendirmesine İhtiyaç Var/Yok	Var	Var	Var	Var
Su seviyesinin 3 m'den az olması koşulu geçerli olması halinde seyrelme faktörü SF"1" alınır. 3 m'den fazla olması durumunda ise seyrelme faktörü SF"10" alınır. *SF=10 alınmıştır.				

Arsenik, Cd, Pb ve Zn analiz sonuçlarının TKKNKSDY Ek-1 JKSD ile karşılaştırılmasında; As, Cd ve Pb için "Toprağın yutulması ve deri teması yoluyla emilim" parametresi sınır değerlerinin üstünde olduğu görülmektedir. "Kaçak tozların dış ortamda solunması" parametresinin sınır değerlerine göre ise As ve Cd elementleri, sınır değerlerinin üstündedir. Arsenik, Cd, Pb ve Zn analiz sonuçlarının "Kirleticinin Yer Altı Suyuna Karışması ve Yer Altı Suyunun İçilmesi (SF=10)" parametresi sınır değerlerinin üstünde olduğu görülmektedir.

Arsenik, Cd, Pb ve Zn analiz sonuçlarının TKKNKSDY Ek-1 JKSD ile karşılaştırılması sonucunda yönetmelik uyarınca İkinci Aşama Değerlendirme ihtiyacı bulunmaktadır. Yapılacak bu değerlendirme sonucunda çalışma yapılan alan hakkında nihai karar verilecektir. Gerekmesi durumunda sahaya özgü risk çalışması yapılacak ve karşılaştırma sonucunda çalışılan alan kirlenmiş saha ya da takip gerektirmeyen saha olarak sınıflandırılabilir.

4.1.3. Toprak ve Zeolit Materyallerinin Ana Oksit Bileşenleri Analiz Bulguları

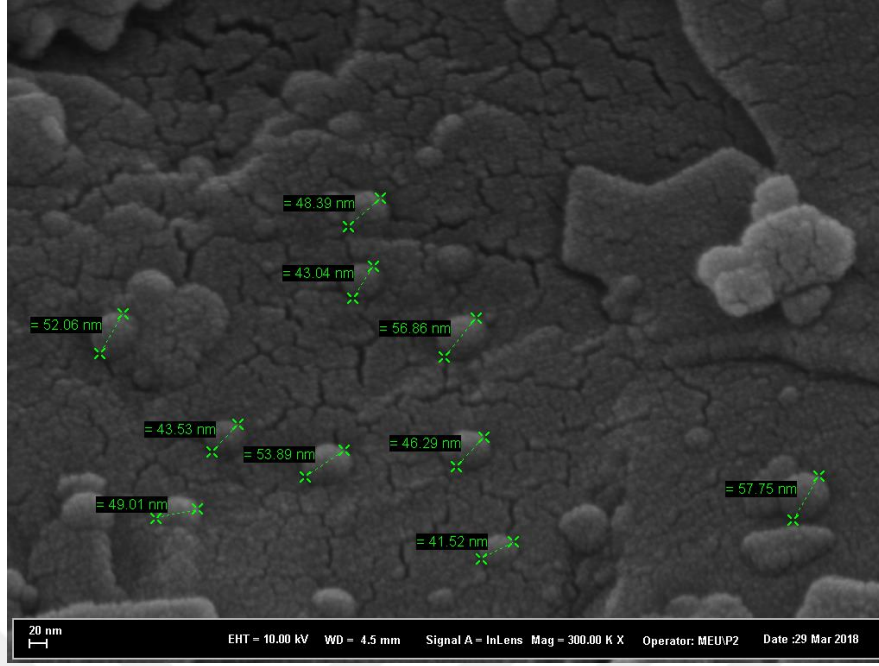
Toprak ve zeolit materyallerinin Cd, Pb, Zn, As ve diğer kimyasal bileşenlerini ortaya koymak için hazırlanan örneklerin XRF cihazında analizleri yapılmıştır. Yapılan ana oksit bileşenleri analizinde toprak için sırayla en fazla SiO₂ (%44,43) CaO (%17,92), Al₂O₃ (%9,69), Fe₂O₃ (%7,74) belirlenmiştir. Toprakta MgO (%4,22) ve ZnO (%4,19) benzer bulunmuştur. Zeolit materyali analiz sonuçlarına göre Al₂O₃, SiO₂ ve K₂O % değeri topraktakinden daha fazladır. Zeolitte SiO₂ (%67,52), Al₂O₃ (%11,85)'den daha fazladır (Tablo 4.4.). Toprakta “Diğerleri” içerisinde CdO %0,13 ve ZnO %4,19 olarak belirlenmiştir (Tablo 4.4.). Bu bulgu yukarıda ICP-MS ile belirlenen aşırı Cd, Pb ve Zn miktarlarını desteklemektedir. Zeolitte CdO ve PbO'e rastlanmazken ZnO %0,008 oranında bulunmuştur (Tablo 4.4.).

Tablo 4.4. Araştırmada kullanılan materyallerin ana oksit bileşenleri analiz sonuçları

Kimyasal Bileşim, %	Toprak	Zeolit
MgO	4,22	1,24
Al ₂ O ₃	9,69	11,85
SiO ₂	44,43	67,52
K ₂ O	2,76	3,49
CaO	17,92	4,46
Fe ₂ O ₃	7,74	1,96
PbO	2,59	-
CdO	0,13	-
As ₂ O ₃	0,40	0,03
ZnO	4,19	0,008
Diğerleri	0,24	0,95
Yanma Kaybı	5,69	8,50
Toplam	100	100

4.2. Nanozeolitin SEM Analiz Bulguları

Taramalı Elektron Mikroskobu (Philips XL-305 FEG)'nda yapılan boyut analizinde nanozeolitin 41-57 nm olduğu ve küresel yapıda olduğu belirlenmiştir. Elde edilen SEM görüntüsü Şekil 4.1.'de verilmiştir.



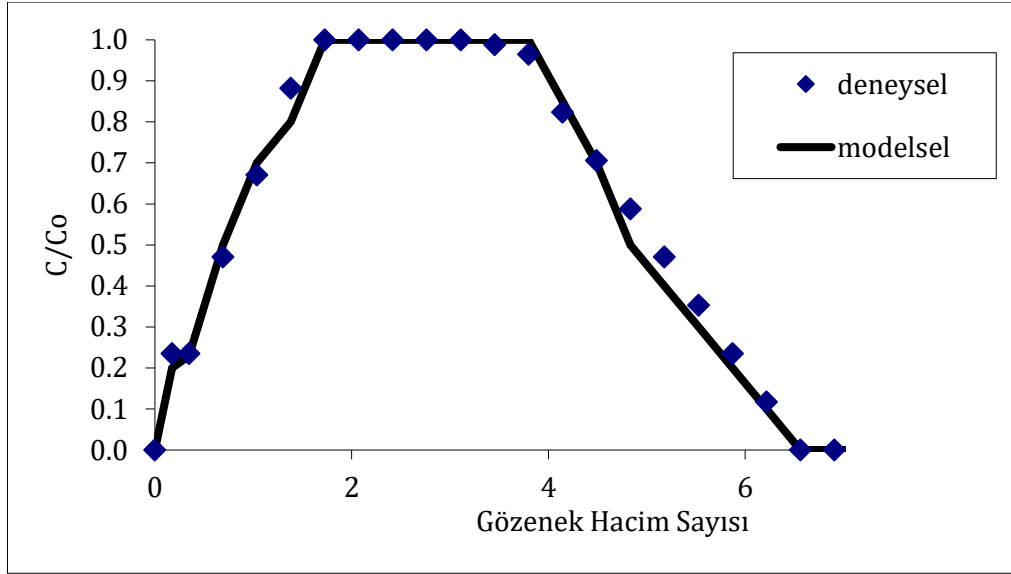
Şekil 4.1. Nanozeolitin SEM görüntüsü

4.3. Kolon Testi Bulguları

4.3.1. Kolon Fiziksel Özelliklerinin Belirlenmesi

Laboratuvar koşullarında yapılan kolon testinin amacı bir toprak profilinde doğal akifer koşullarına yakın bir ortamda zeolit ve nanozeolitin As, Cd, Pb ve Zn'yu immobilize ederek toprakta kirleticilerin alıkonulup konulmadığını simüle etmektir. Toprak gibi gözenekli bir ortamda metal taşınma mekanizmasının anlaşılması için kullanılan en yararlı yöntemlerden birisi izleyici testleridir. Bu amaçla kolon fiziksel özelliklerini ortaya koymak için kolon verilerinin denge ve dengede olmayan iki bölgeyi taşınım modelleri ile simülasyonunda bir boyutlu (1D) STANMOD v2.2 yazılımı içerisinde yer alan CXTFIT [134] lineer olmayan en küçük kareler optimizasyon programı kullanılmıştır. Denge taşınım modelinin reaktif olmayan izleyici verileri için kalibrasyonundan hidrodinamik dispersiyon katsayısı (D) elde edilmiştir. Model, laboratuvar ortamında yapılan deneysel çalışmayı doğrulamıştır (Şekil 4.2.).

Kirletici taşınımını denetleyen parametrelerin belirlenmesi için adveksiyonu ifade eden ortalama yer altı suyu hızı (V), dağılımı ifade eden dispersiyon katsayısı (D), advektif taşınımın difüzyon taşınımına oranını ifade eden Peclet Sayısı (Pe) ve adsorpsiyonu ifade eden geciktirme faktörü (R_f) laboratuvar ortamında uluslararası standartlar ve materyal metoda verilen denklemler gözönüne alınarak sadece toprak kolonunda belirlenmiştir. Kolondan geçen çözelti konsantrasyonu ve akış hızı aynı olduğundan zeolit ve nanozeolit ilavesi ile kolon özelliklerinin değişimi ihmal edilmiştir.



Şekil 4.2. Bromür bitme eğrisi

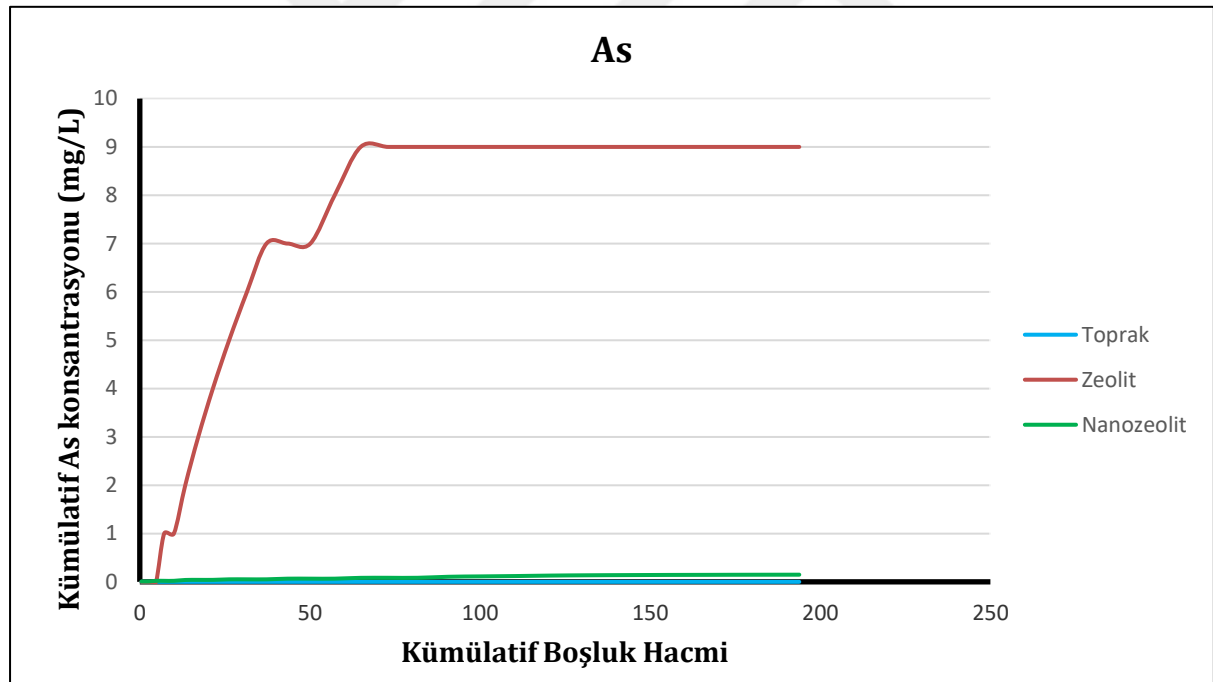
Toprak ile hazırlanan kolonların genel bazı fiziksel özellikleri Tablo 4.5'te verilmiştir.

Tablo 4.5. Toprak, toprak-zeolit ve toprak-nanozeolit ile hazırlanan kolonların genel özellikleri

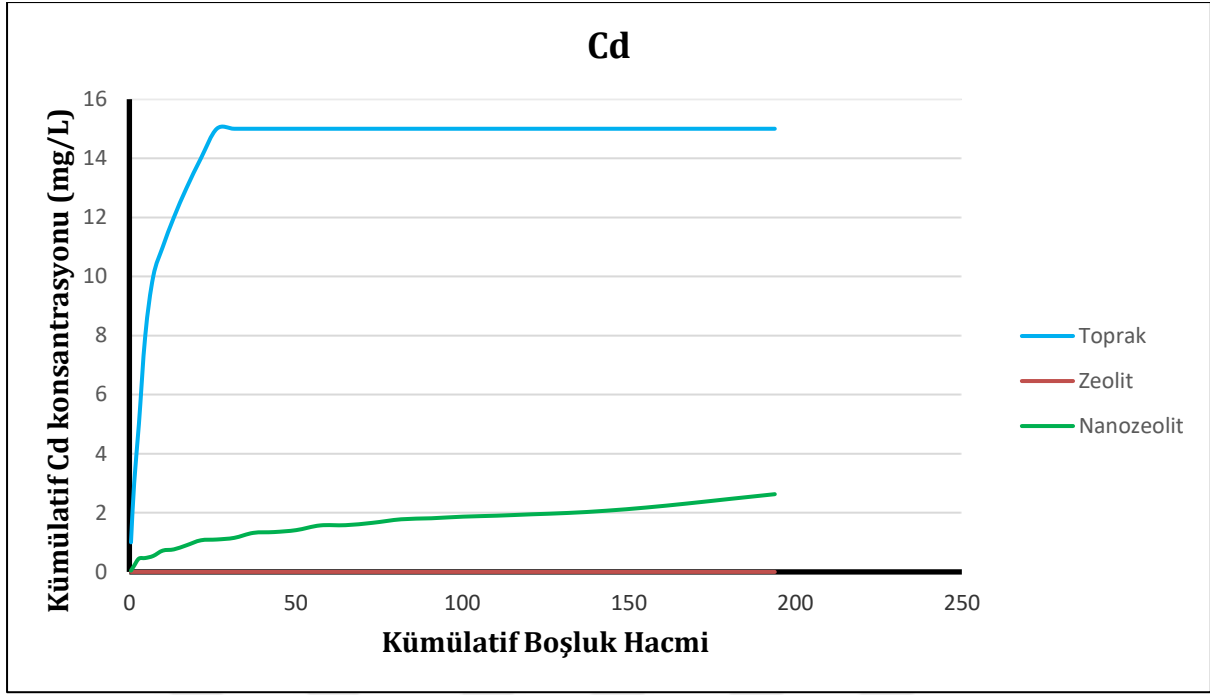
Kolon Özeliği	Toprak	Toprak+%3 Zeolit	Toprak+%3 Nanozeolit
Toprak kütlesi, ms (g)	50,00	50,00	50,00
Kolon uzunluğu, L (cm)	7,50	7,50	7,50
Kolon yarıçapı, r (cm)	1,25	1,25	1,25
Kolon hacmi, Vt (cm ³)	38,30	36,30	35,80
Porozite, η (%)	0,49	0,52	0,63
Partikül yoğunluğu, ρs (g/cm ³)	2,36	2,36	2,36
Toprak Hacim (Bulk) Yoğunluğu, ρb (g/cm ³)	1,31	1,38	1,40
Kolon akış hızı, Q (mL/dak)	0,30	0,30	0,30
Boşluk hacmi, Vp (cm ³)	18,88	18,00	17,00
Darcy hızı (cm/dak)	1,71	1,78	1,78
Bromür (mg/kg)	8,50	8,50	8,50
Gözenek Suyunun Hızı	3,45	3,41	2,82
Peclet Sayısı	0,27	0,26	0,21

4.3.2. 0.01 M CaCl₂ ile Yapılan Kolon Deney Bulguları

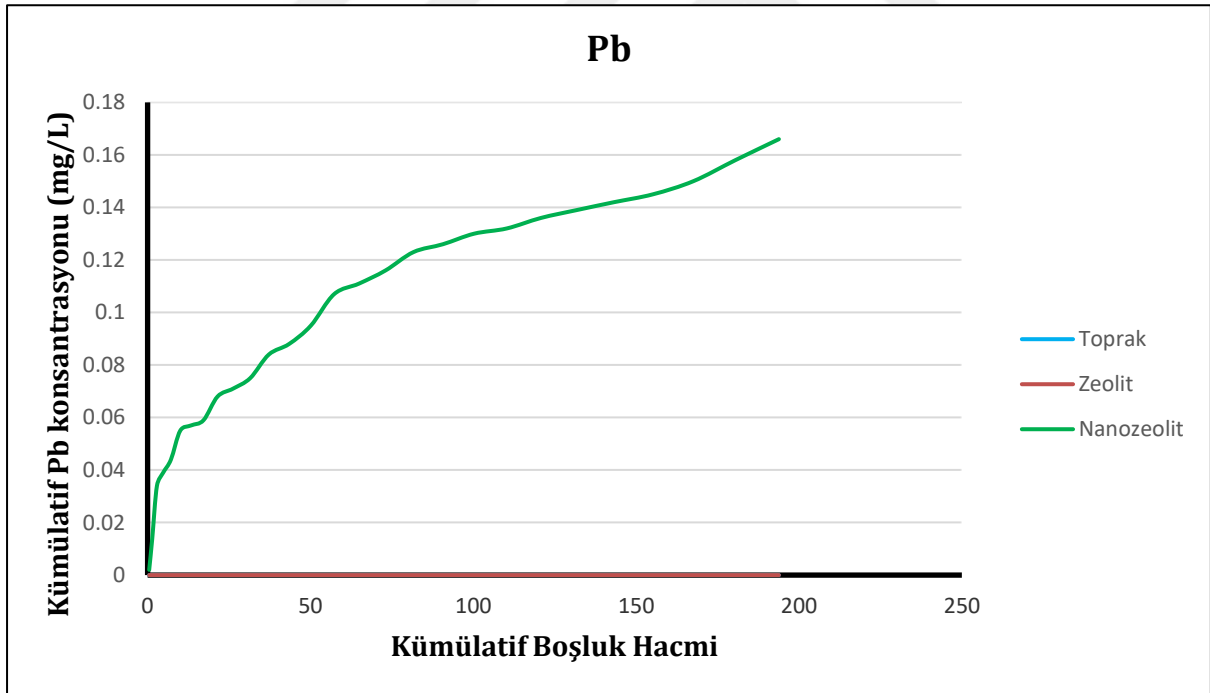
Toprak, zeolit ve nanozeolit ile elde edilen yıkama (0,01 M CaCl₂) kümülatif verilerinin kümülatif boşluk hacmine göre grafiksel gösterimleri As, Cd, Pb ve Zn için sırayla Şekil 4.3., Şekil 4.4., Şekil 4.5. ve Şekil 4.6'da gösterilmiştir. %3'lük nanozeolit çözeltisi ve bu oran dikkate alınarak zeolit de katı formda %3 oranında toprağa ilave edildiğinden zeolit ve nanozeolitten gelen As, Cd, Pb ve Zn ihmal edilmiştir. Tamamen topraktaki başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak toprakta en az Zn, daha sonra Cd ardından As ve Pb immobilize olmuştur. Kurşun sadece kontrol toprağında ve zeolit ilavesinde hareketsiz bulunmuş, nanozeolit ilavesinde ise oldukça yüksek oranda immobilize olmuştur. Bu, muhtemelen bu aşamada gözlemlenen, 6.5 ile 7.8 arasında değişen ve Pb(OH)₂'nin çözünürlük pH değerinden oldukça büyük olan pH değerlerinden kaynaklanmaktadır. Zeolit ilavesi metallerin toprakta immobilize olmasına neden olmuştur. Sonuçlar Moirou vd. (2001)'nin sonuçlarıyla uyumludur. Moirou vd.(2001) %10 zeolit ilavesiyle Pb, Zn ve Cd için sırayla %38, %33 ve %32 oranında çözünürlük düşüşleri belirlemişlerdir [135].



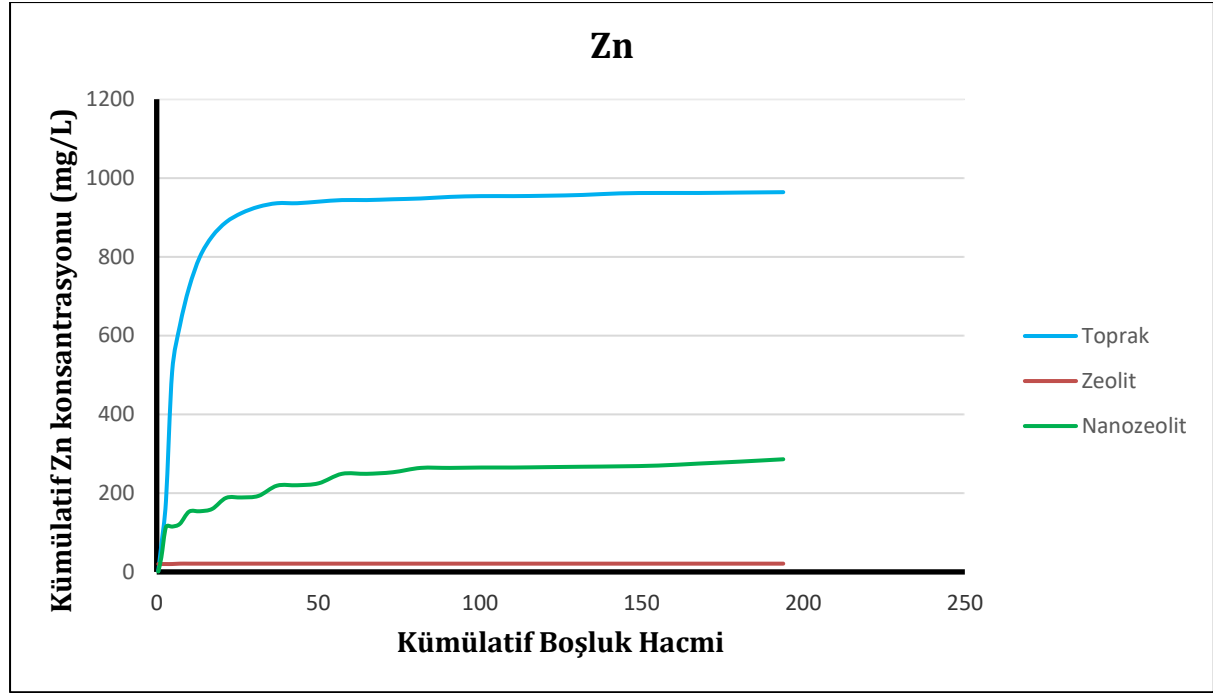
Şekil 4.3. Toprak, zeolit ve nanozeolitte kümülatif As taşınımı



Şekil 4.4. Toprak, zeolit ve nanozeolitte kümülatif Cd taşınımı



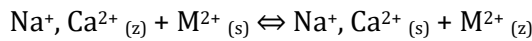
Şekil 4.5. Toprak, zeolit ve nanozeolitte kümülatif Pb taşınımı



Şekil 4.6. Toprak, zeolit ve nanozeolitte kümülatif Zn taşınımı

Toprakta bile Pb hareketliliğinin azalması, zeolitlerin tamponlama kapasitesinin yüksek olmasıyla ilgili olduğu gibi hidroksit şeklinde çökmesi ve demir oksit yüzeylerinde adsorpsiyonu ile de ilgilidir.

Toprak çözeltisinde Ca ve Na'nın çözünmesi, pH düşüşüne bağlı olarak, iyon değişim reaksiyonlarını zorlaştırır. Aynı zamanda, zeolit kanalları içindeki değiştirilebilir iyonlar olarak mevcut olan bu katyonların çözeltiliye salınımı, zeolit fazı ve çözelti fazı arasındaki dengeyi etkiler:



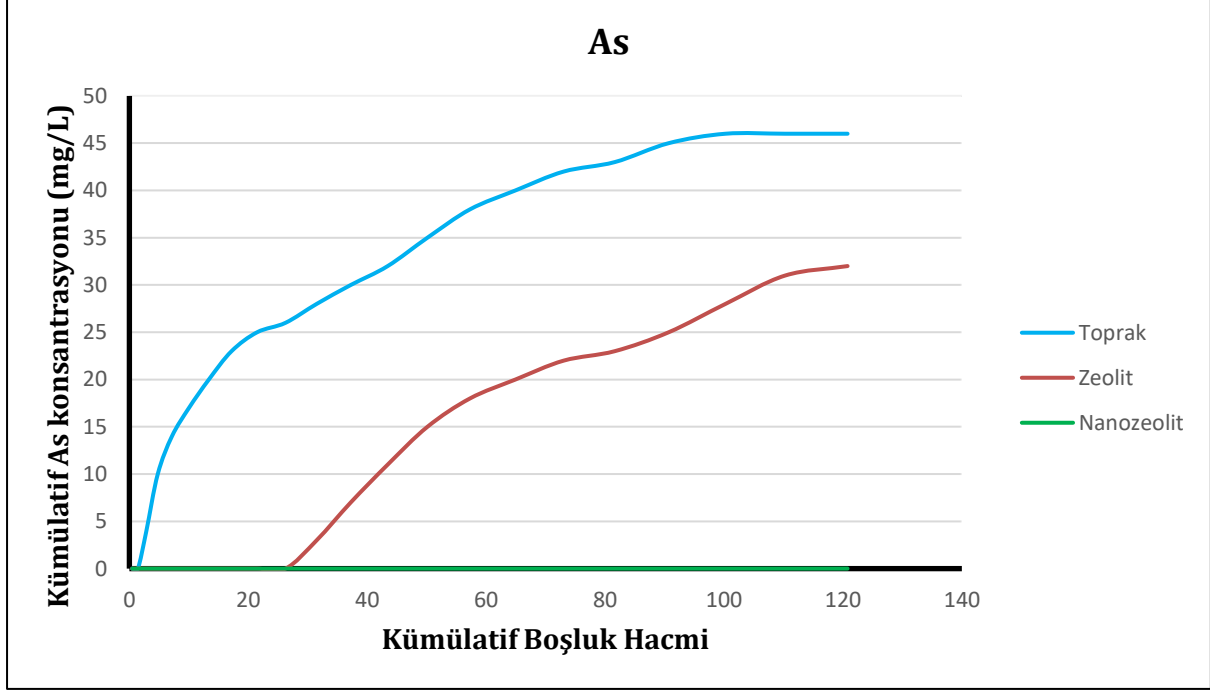
Burada M: metal iyonlarını (Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}) temsil etmektedir. Sonuç olarak, çözeltilde Na^+ , Ca^{2+} fazlası mevcut olduğunda yukarıdaki reaksiyon sol tarafa da yönelebilir ve daha önce tutulan metal iyonları mobilize olabilir [135].

4.3.3. Yapay Yağış ile Yapılan Kolon Deneyi Bulguları

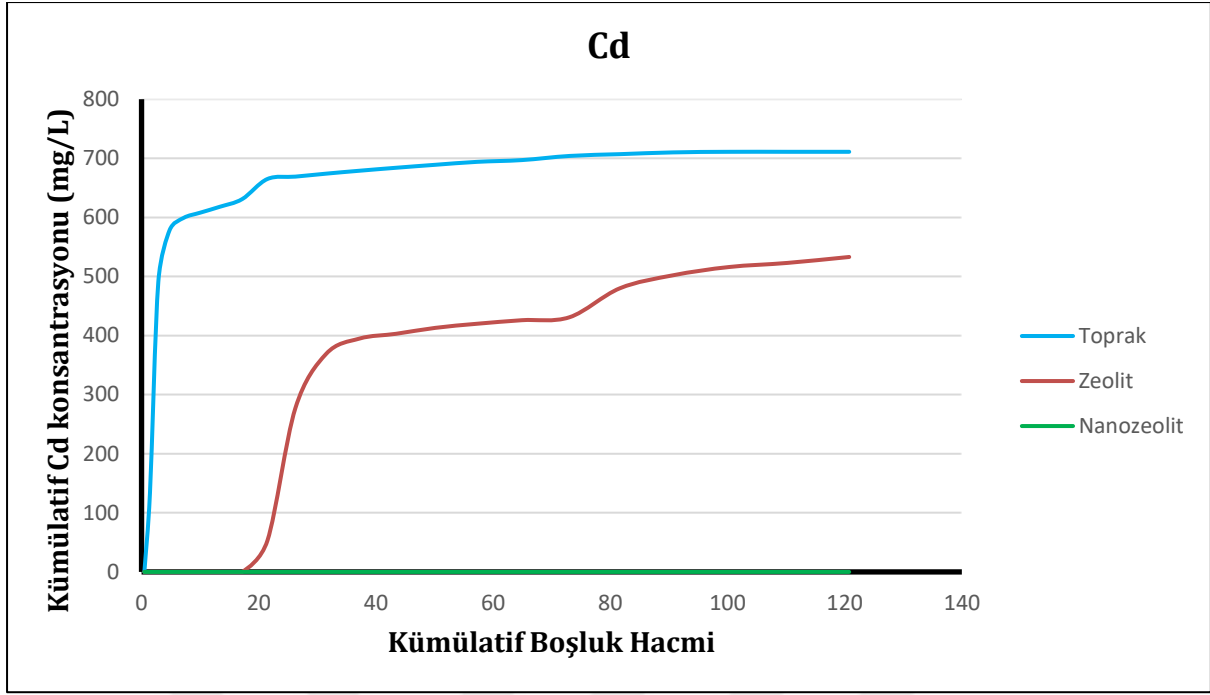
Yapılan kolon testinin amacı, zeolit ve nanozeolit ile yapılan immobilizasyon sonrası doğal akifer koşullarına yakın bir ortamda olası asit yağmuruyla topraktan kirleticinin yeniden taşınımını simüle etmektir.

Asit yağmuru altında kirlenmiş topraklardan sızan ağır metaller, toprak kirliliğinin kaçınılmaz bir sonucu olarak artan bir endişe kaynağıdır. Bu çalışmada, zeolit ve nanozeolit ile immobilize edilen toprak kolonlarında yapay yağış simüle edilerek aynı toprak kolonlarından

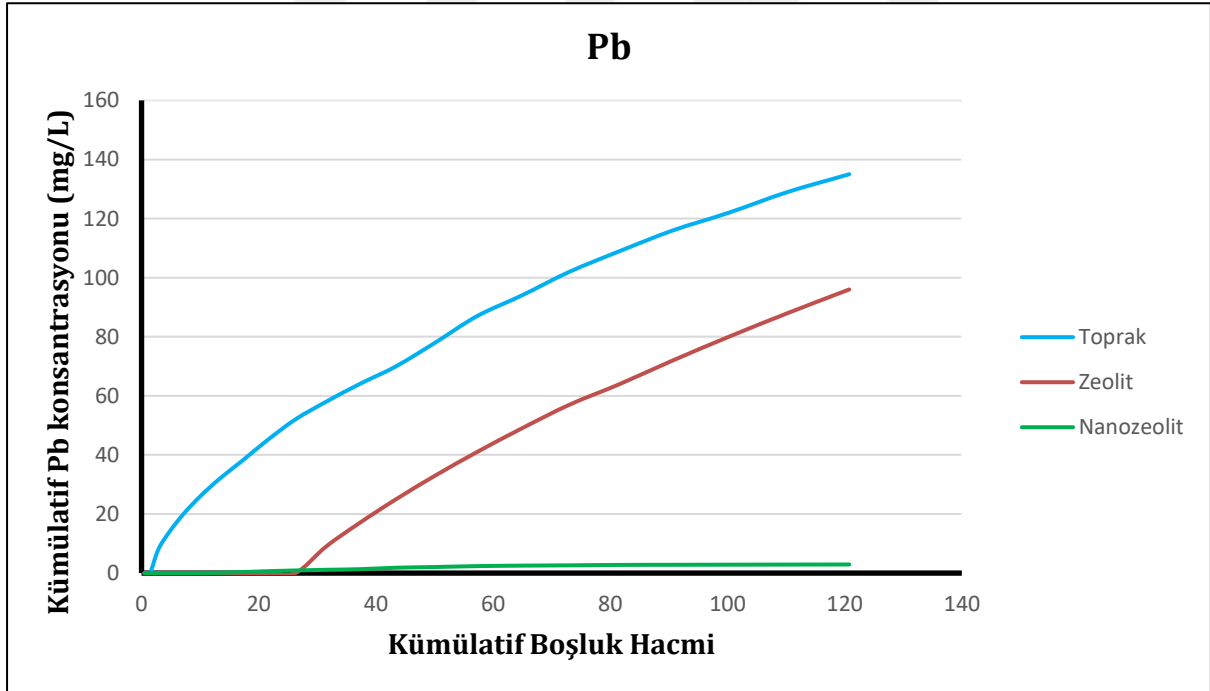
pompalanmıştır. Kolon yıkama testleri sonunda immobilizasyonun yüksek oranda gerçekleştiği nanozeolit kolonunda As, Pb, Cd ve Zn immobilitesi sürdürülmüştür. Yapay yağış yıkama işlemi sonucunda elde edilen kümülatif konsantrasyon verilerinin kümülatif boşluk hacmine göre grafikleri Şekil 4.7, Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da verilmiştir.



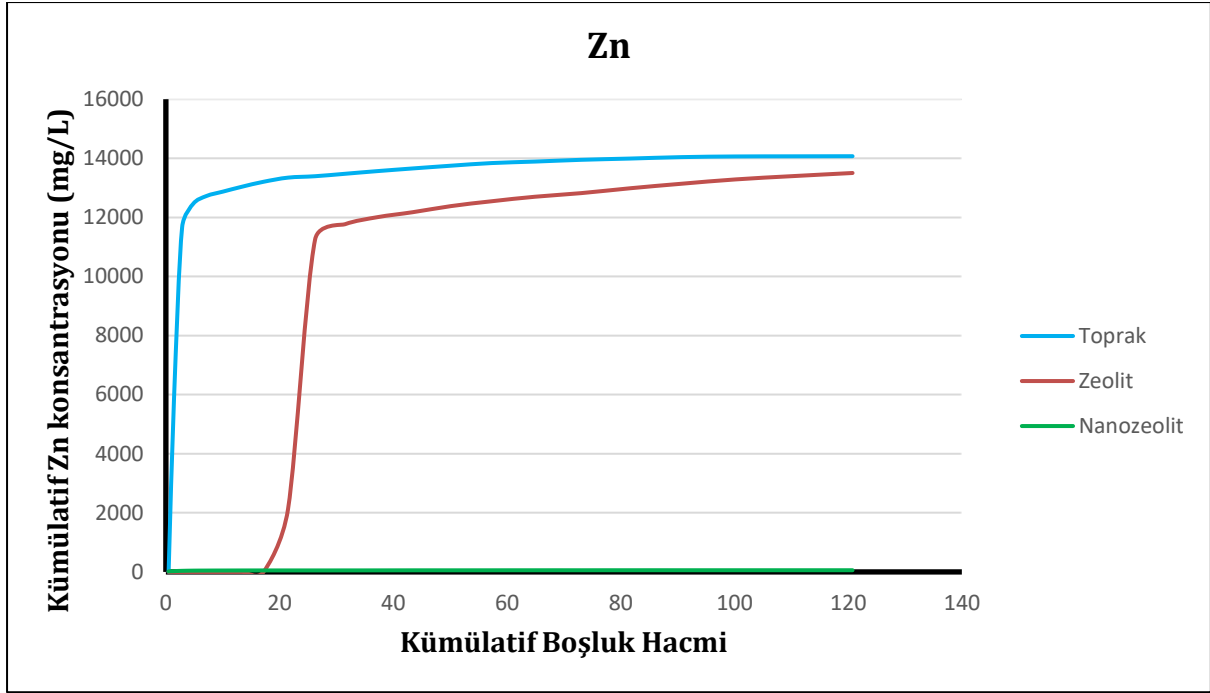
Şekil 4.7. SPLP ile toprak,zeolit ve nanozeolitte kümülatif As taşınımı



Şekil 4.8.SPLP ile toprak,zeolit ve nanozeolitte kümülatif Cd taşınımı



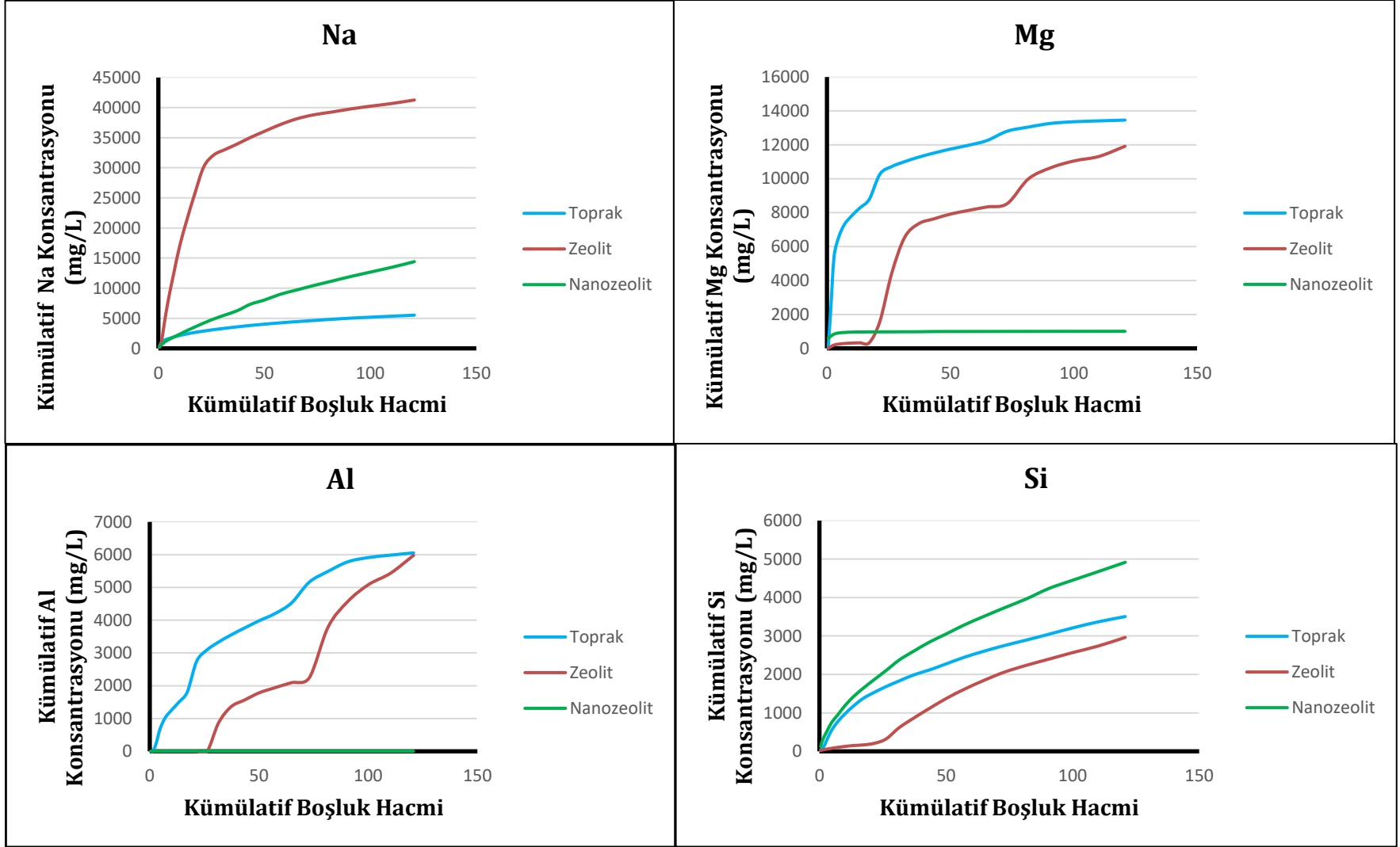
Şekil 4.9. SPLP ile toprak,zeolit ve nanozeolitte kümülatif Pb taşınımı



Şekil 4.10. SPLP ile toprak,zeolit ve nanozeolitte kümülatif Zn taşınımı

Yapay yağış ile toprak kolonunda pH değeri 8,57'den 3,99'a hızla düşmüştür. Bu metallerin çözünürlüğünü artırmıştır. Toprağa kıyasla zeolit ve nanozeolit pH düşüşünü daha fazla tamponlamıştır. Nanozeolitte immobilize olan metaller toprak ve zeolite göre daha fazla olmasına rağmen daha fazla As, Cd, Pb ve Zn immobilitesi gözlenmiştir.

Sodyum, Mg, Al ve Si için çizilen yıkama kümülatif verilerinin kümülatif boşluk hacmine göre sayısına göre grafikleri Şekil 4.11'de gösterilmiştir. Zeolit ve nanozeolitten gelen Na, Mg, Al ve Si miktarları yüksek olduğundan ihmal edilmemiştir.



Şekil 4.11. Toprak, zeolit ve nanozeolitte kümülatif Na, Al, Mg ve Si taşınımı

İmmobilizasyon testlerinin yapıldığı kolon çıkış sularında zeolit ve nanozeolitten kaynaklı yüksek Al, Na ve Ca ölçümleri, çoklu metal immobilizasyonunun esas olarak iyon değişim reaksiyonlarına bağlı olduğunu göstermektedir.

4.3.4. Zeolit ve Nanozeolitin Toprak pH'sı ve Metal İmmobilizasyonuna Etkileri

Metallerin toplam yıkanan konsantrasyonları belirlenip, immobilizasyonun verimi (*E*) Eşitlik 4.1'de verilen denkleme göre hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 4.6 ve Tablo 4.7'de verilmiştir. Kolon immobilizasyon testlerinin sonucunda bazı değerler ICP-MS tayin limitinin (1 µg/L) altında çıkmıştır. Bu değerlerin gösterimi "<0" şeklinde Tablo 4.6 ve Tablo 4.7'de yazılmıştır. Yapılan verim hesaplamalarında bu değerler sıfır olarak alınmıştır. Tablo 4.6'da görüldüğü üzere 0,01 M CaCl₂ ile yıkama yapılan kolonların pH'sı toprakta 8,17 iken %3 zeolit ilaveli toprak kolonunda 8,85 ve %3 nanozeolit ilaveli toprak kolonunda 8,22 olarak belirlenmiş olup tümü alkalın karakterlidir. CaCl₂ ile yapılan yıkama işlemlerinde kümülatif boşluk hacmi sayısı 193,83 olup, toprak kolonunda toplam yıkanan Cd konsantrasyonu 15 mg/kg'a ve Zn 964 mg/kg'a ulaşmıştır. Arsenik ve Pb ICP-MS tayin limitinin altında kalmış ve hareketsiz bulunmuştur. Toprak+%3 Zeolit kolonunda As'in toplam yıkanan konsantrasyonu 9 mg/kg, Zn'nun ise 21 mg/kg olarak tespit edilmiştir. %3 nanozeolit ilaveli toprak kolonunda ise As, Cd, Pb ve Zn elementlerinin toplam yıkanan konsantrasyonları sırayla 0,15; 2,63; 0,17 ve 286 mg/kg olarak bulunmuştur.

SPLP'nin gerçekleştirildiği kolonlarda pH değerlerinde hızlı bir düşüş görülmüştür. Toprak kolonunda pH 3,99; toprak+%3 zeolit kolonunda 3,53 ve toprak+%3 nanozeolit kolonunda 3,27 olarak ölçülmüştür. SPLP'nin uygulandığı kolonlarda kümülatif boşluk hacmi sayısı 120,78'dir. Elementlerin toplam yıkanan konsantrasyonları toprak kolonunda As için 46 mg/kg, Cd için 711 mg/kg, Pb için 135 mg/kg ve Zn için 14071 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Toprak+%3 zeolit kolonunda As 32 mg/kg, Cd 533 mg/kg, Pb 96 mg/kg ve Zn 13503 mg/kg'dır. Toprak pH'sında bu düşüş ortamı hızlı bir şekilde asidik hale getirmiş ve bunun sonucunda Zn'nun çözünürlüğü artarak tamamen çözünür forma geçmiştir. Metallerin (Pb, Cd, Zn) çözünürlüğü pH ile ilgili olup asidik koşullarda çözünürlükleri artmaktadır [136]. Toprak+%3 nanozeolit kolonunda Pb konsantrasyonu 2,91 mg/kg, Zn konsantrasyonu 57 mg/kg'a ulaşmış olup As ve Cd hareketsiz bulunmuştur (Tablo 4.7).

Tablo 4.6. 0.01 M CaCl₂ ile yıkama yapılan kolonların pH'sı, toplam yıkanan As, Cd, Pb ve Zn konsantrasyonu(mg/kg) ve immobilizasyon verimi(%)

Uygulama	Toprak pH'sı	Toplam Yıkanan Konsantrasyon (mg/kg)				İmmobilizasyon Verimi (E) (%)			
		As	Cd	Pb	Zn	As	Cd	Pb	Zn
Toprak	8,17	<0	15	<0	964	100	99,54	100	88,52
Toprak+%3 Zeolit	8,85	9	<0	<0	21	85,25	100	100	99,75
Toprak+%3 Nanozeolit	8,22	0,15	2,63	0,17	286	99,75	99,92	99,99	96,59

Tablo 4.7. SPLP ile yıkama yapılan kolonların pH'sı, toplam yıkanan As, Cd, Pb ve Zn konsantrasyonu(mg/kg) ve immobilizasyon verimi(%)

Uygulama	Toprak pH'sı	Toplam Yıkanan Konsantrasyon (mg/kg)				İmmobilizasyon Verimi (E) (%)			
		As	Cd	Pb	Zn	As	Cd	Pb	Zn
Toprak	3,99	46	711	135	14071	24,60	77,84	90,58	0,0001
Toprak+%3 Zeolit	3,53	32	533	96	13503	38,46	83,46	93,30	0,0001
Toprak+%3 Nanozeolit	3,27	<0	<0	2,91	57	100	100	99,80	99,32

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Günümüzde toprakta metal kirliliği en ciddi çevre sorunlarından biridir ve bu nedenle etkili iyileştirme stratejilerinin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır. İmmobilizasyon, metallerin hareketliliğini azaltmaya yönelik bir yaklaşımdır. Bu bağlamda, çözülmüş metallerin toprak-su ortamlarındaki mineral yüzeylerle nasıl etkileşime girdiğini anlamak çok önemlidir. Metal kirleticiler (As, Pb, Cd ve Zn) ve toprak katı fazı arasındaki sorpsiyon reaksiyonu, bir elementin yer altı suyuna tekrar harekete geçebileceğini, bunun sonucunda kirliliğin sucul yaşama, bitkilere, mikroorganizmalara ve insanlara ulaşma ihtimalini ortaya çıkarır. Bu maddelerin tehlikesi, çözünürlük ve sorpsiyon özellikleri ile ilgidir. Bu çalışmada, yüksek As, Pb, Cd ve Zn konsantrasyonları ile kirlenmiş bir toprağın zeolit ve nanozeolit ilavesi ile immobilizasyon (sorpsiyon) ve asit yağmuruyla çözünürlük özellikleri, kolonda zeolit ve nanozeolit ilavesiyle yapılan immobilizasyon yapay yağış ile yıkama işlemi deneyi sayesinde değerlendirilmiştir.

Toprağın doğal pH'sında yapılan çalışmada CaCl_2 ile yıkama sonucunda katkısız toprak kolonuna kıyasla zeolit ve nanozeolit varlığı yıkama çözeltilerinde büyük değişimlere neden olmamıştır. Bu durum yüksek pH'da metallerin çözünürlüğünün düşük olmasından kaynaklanmaktadır. %3 zeolit ilaveli toprak kolonunda As, Cd, Pb ve Zn için sırayla %85,25; %100; %100 ve %99,75 immobilizasyon verimi elde edilmiştir. Toprak+%3 nanozeolit kolonunda ise immobilizasyon verimleri As için %99,75; Cd için %99,92; Pb için %99,99 ve Zn için %96,59'dur.

Yapay yağış yıkama işlemi sonucunda %3 zeolit katkılı toprak kolonunun immobilizasyon verimi As, Cd, Pb için sırayla %38,46; %83,46; %93,30 olarak hesaplanmış ve Zn tamamen mobil hale geçmiştir. Ancak katkı materyali olarak %3 nanozeolit kullanılan SPLP sonucunda As, Cd, Pb ve Zn için immobilizasyon verimleri sırayla %100; %100; %99,80 ve %99,32 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar yaklaşık olarak 41-57 nm boyutlarına getirilen zeolitın yüzey alanının büyütülerek sorplama kapasitesinin arttığını ve As, Cd, Pb ve Zn'nun yıkanma miktarının azaldığını göstermektedir.

Sudaki As ve Cd seviyeleri, en küçük miktarlarında bile çok zehirli olduklarından hem yüzeyde hem de yer altı sularında sürekli izlenmelidir. 17 Şubat 2005 tarihinde yayımlanan ve 2016 yılında revize edilip yürürlükte olan "İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik Ek-1 Parametreler ve Sınır Değerler" dikkate alındığında As, Cd, Pb, Zn için sınır değerler mg/L cinsinden sırayla 0,01; 0,005; 0,01 ve 3 olarak belirlenmiştir. Elde edilen bulgular bu sınır değerlerin çok üzerinde olup (As, Cd, Pb, Zn için sırasıyla 6100, 644600, 143300, 8395 kat) her element için yer altı suyuna taşınma riski teşkil etmektedir.

Elde edilen sonuçlar, toprakta bulunan toksik metallerin hareketliliğini ve toksisitesini kontrol eden toprak yüzeyinde sorpsiyon/immobilizasyon reaksiyonlarının mekanik olarak anlaşılmasına katkıda bulunmuştur.

Bu araştırmanın deneyimlerine dayanarak, gelecek çalışmalar için aşağıdaki önerileri yapılabilir:

Bölgedeki çinko fabrikasından kaynaklandığı bilinen ve toprakta çok yüksek seviyelerde tespit edilen As, Pb, Cd ve Zn gibi ağır metallerin düzeyini kontrol etmek için yalnızca toprakta değil, yüzey ve yer altı sularında ve bölgede yetişen bitkilerde de seviyeleri sürekli izlenmelidir.

Araştırılan toprakta çok miktarda ağır metal bulunduğundan, yüzey ve yer altı suları ve gıda mahsüllerinde de benzer seviyelerde olup olmadıklarını belirlemek için gıda mahsüllerinde araştırma yapılmalıdır.

Laboratuvar ölçeğinde yapılmış bu araştırma, pilot ölçekte de yapılmalı ve maliyet hesabı çıkarılmalıdır.

Çalışmada elde edilen metallerin denge konsantrasyonları ve bazı toprak özellikleri girdi parametreleri olarak kullanılarak modellenenbilir. Gelecekte, kirletici taşınımı ve rol oynayan süreçleri ortaya koymak için elde edilen ve tek boyutlu hesaplanan veriler advectif, dispersif ve adsorpsiyon süreçlerinin beraberce tanımlandığı iki ya da üç boyutlu taşınım modelinin oluşturulması, kirleticinin konuma ve zamana bağlı olarak uğrayacağı değişimin matematiksel model yardımı ile ortaya konulabilir.

Toprak asitlenmesini önlemek ve kirlenen toprağa ilave edilen yabancı maddeleri azaltmak için yeni immobilizerlerin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla toprakların nasıl kullanılabilceği ve nasıl korunduğunun daha iyi anlaşılması için çevre mühendisleri ve toprak bilimcileri ortak çalışarak toprak kirliliği sorunlarını giderecek araştırma yapmalıdırlar.

Sonuç olarak As, Pb ve Zn ve Cd ile kirlenmiş topraklar için immobilize edici bir madde olarak Manisa ili Gördes ilçesinden temin edilen doğal zeolitin ve bundan elde edilen nanozeolitin değerlendirilmesiyle multi metalle kirlenmiş topraklarda immobilizasyon amacıyla etkili bir şekilde kullanılabilceğini göstermiştir. SPLP ile yapılan testlerden elde edilen sonuçlara göre, zeolit ilavesi, Pb, Zn ve Cd'nin topraktaki çözünürlüğünü önemli ölçüde artırmaktadır. Gelecekte yapılacak çalışmalarda immobilizasyon testleri, toprak fraksiyonlarındaki metallerin dağılımını veren spesiasyon testleriyle ve TCLP testleriyle ilişkilendirilmek amacıyla değerlendirilmelidir.

KAYNAKLAR

- [1]. Zhang, S.; Chen, M.; Li, T.; Xu, X. ve Deng, L., A newly found cadmium accumulator—*Malva sinensis* Cavan. *Journal of Hazardous Materials* (2010), 173,1-3, 705-709.
- [2]. Li, Z.; Ma, Z.; Van der Kuijp, T.J.; Yuan, Z. ve Huang, L., A review of soil heavy metal pollution from mines in China: pollution and health risk assessment. *Science of the Total Environment* (2014), 468, 843-853.
- [3]. Doumett, S.; Lamperi, L.; Checchini, L.; Azzarello, E.; Mugnai, S.; Mancuso, S.; Petruzzelli, G. ve Del Bubba, M., Heavy metal distribution between contaminated soil and *Paulownia tomentosa*, in a pilot-scale assisted phytoremediation study: influence of different complexing agents. *Chemosphere* (2008), 72,10, 1481-1490.
- [4]. Fang, Y.; Cao, X. ve Zhao, L., Effects of phosphorus amendments and plant growth on the mobility of Pb, Cu, and Zn in a multi-metal-contaminated soil. *Environmental Science and Pollution Research* (2012), 19,5, 1659-1667.
- [5]. Liang, Y.; Wang, X.C.; Cao, X.D. ve Zhao, L., Immobilization of Pb, Cu, and Zn in a multi-metal contaminated soil amended with triple superphosphate fertilizer and phosphate rock tailing. *Advanced Materials Research* (2012), 356: 1716-1718.
- [6]. Huang, L.; Yu, G.; Cai, X. ve Long, X., Immobilization of Pb, Cd, Cu and Zn in a multi-metal contaminated acidic soil using inorganic amendment mixtures. *International Journal of Environmental Research* (2017), 11,4, 425-437.
- [7]. Seaman, J.C.; Arey, J.S. ve Bertsch, P.M., Immobilization of nickel and other metals in contaminated sediments by hydroxyapatite addition. *Journal of Environmental Quality* (2001), 30,2, 460-469.
- [8]. Cao, X.; Wahbi, A.; Ma, L.; Li, B. ve Yang, Y., Immobilization of Zn, Cu, and Pb in contaminated soils using phosphate rock and phosphoric acid. *Journal of Hazardous Materials* (2009), 164,2-3, 555-564.
- [9]. Järup, L., Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin* (2003), 68,1, 167-182.
- [10]. França, F.C.; Albuquerq, A.M.; Almeida, A.C.; Silveira, P.B.; Crescêncio Filho, A.; Hazin, C.A. ve Honorato, E.V., Heavy metals deposited in the culture of lettuce (*Lactuca sativa* L.) by the influence of vehicular traffic in Pernambuco, Brazil. *Food chemistry* (2017), 215, 171-176.
- [11]. Uchimiya, M.; Chang, S. ve Klasson, K.T., Screening biochars for heavy metal retention in soil: role of oxygen functional groups. *Journal of Hazardous Materials* (2011), 190,1-3, 432-441.
- [12]. Makino, T.; Sugahara, K.; Sakurai, Y.; Takano, H.; Kamiya, T.; Sasaki, K.; Itou, T. ve Sekiya, N., Remediation of cadmium contamination in paddy soils by washing with chemicals: selection of washing chemicals. *Environmental Pollution* (2006), 144,1, 2-10.
- [13]. Zhai, X.; Li, Z.; Huang, B.; Luo, N.; Huang, M.; Zhang, Q. ve Zeng, G., Remediation of multiple heavy metal-contaminated soil through the combination of soil washing and in situ immobilization. *Science of the total environment* (2018), 635, 92-99.
- [14]. USEPA. Contaminants and Remedial Options at Selec Metals - Contaminated Sites1995, EPA/540/R-95/512.
- [15]. Finžgar, N. ve Leštan, D., Heap leaching of Pb and Zn contaminated soil using ozone/UV treatment of EDTA extractants. *Chemosphere* (2006), 63,10, 1736-1743.
- [16]. Farrell, M.; Perkins, W.T.; Hobbs, P.J.; Griffith, G.W. ve Jones, D.L., Migration of heavy metals in soil as influenced by compost amendments. *Environmental Pollution* (2010), 158,1, 55-64.
- [17]. Guo, G.; Zhou, Q. ve Ma, L.Q., Availability and assessment of fixing additives for the in situ remediation of heavy metal contaminated soils: a review. *Environmental monitoring and assessment* (2006), 116,1-3, 513-528.
- [18]. Ruttens, A.; Colpaert, J.; Mench, M.; Boisson, J.; Carleer, R. ve Vangronsveld, J., Phytostabilization of a metal contaminated sandy soil. II: Influence of compost and/or inorganic metal immobilizing soil amendments on metal leaching. *Environmental Pollution* (2006), 144,2, 533-539.

- [19]. Houben, D.; Pircar, J. ve Sonnet, P., Heavy metal immobilization by cost-effective amendments in a contaminated soil: effects on metal leaching and phytoavailability. *Journal of Geochemical Exploration* (2012), 123, 87-94.
- [20]. Derome, J., Detoxification and amelioration of heavy-metal contaminated forest soils by means of liming and fertilisation. *Environmental Pollution* (2000), 107,1, 79-88.
- [21]. Lombi, E.; Zhao, F.; Zhang, G.; Sun, B.; Fitz, W.; Zhang, H. ve McGrath, S.P., In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: chemical assessment. *Environmental Pollution* (2002), 118,3, 435-443.
- [22]. Lu, H.; Zhang, W.; Yang, Y.; Huang, X.; Wang, S. ve Qiu, R., Relative distribution of Pb²⁺ sorption mechanisms by sludge-derived biochar. *Water research* (2012), 46,3, 854-862.
- [23]. Zhang, M.; Bayou, W.D. ve Tang, H., Effects of biochar, s application on active organic carbon fractions in soil. *Journal of Soil and Water Conservation* (2012), 26,2, 127-131.
- [24]. Mirzaei, S.M.J.; Heidarpour, M.; Tabatabaei, S.H.; Najafi, P. ve Hashemi, S.E., Immobilization of leachate's heavy metals using soil-zeolite column. *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture* (2013), 2,1, 20.
- [25]. Coombs, D.S.; Alberti, A.; Armbruster, T.; Artioli, G.; Colella, C.; Galli, E.; Grice, J.D.; Liebau, F.; Mandarino, J.A. ve Minato, H., Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the subcommittee on zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. *Mineralogical Magazine* (1998), 62,4, 533-571.
- [26]. Dyer, A., An introduction to zeolite molecular sieves, United States, 1988.
- [27]. Eroglu, N.; Emekci, M. ve Athanassiou, C.G., Applications of natural zeolites on agriculture and food production. *Journal of the Science of Food and Agriculture* (2017), 97,11, 3487-3499.
- [28]. Ramesh, K. ve Reddy, D.D., *Advances in agronomy*, Zeolites and their potential uses in agriculture, 113, Elsevier, 2011, 219-241.
- [29]. Sherman, J.D., Synthetic zeolites and other microporous oxide molecular sieves. *Proceedings of the National Academy of Sciences* (1999), 96,7, 3471-3478.
- [30]. Tok, S., Doğal zeolit (klinoptilolit) ile bakır adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2009.
- [31]. Köksaldı, V., Gördes ve yenikent zeolitlerinin temel tarımsal özellikleri ve bitki yetiştirme ortamı olarak kullanım olanakları, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Toprak Anabilim Dalı, Ankara, 1999.
- [32]. Hulla, J.; Sahu, S. ve Hayes, A., Nanotechnology: History and future. *Human & experimental toxicology* (2015), 34,12, 1318-1321.
- [33]. Elliott, H.A. ve Shastri, N., Extractive decontamination of metal-polluted soils using oxalate. *Water, Air, and Soil Pollution* (1999), 110,3-4, 335-346.
- [34]. Alloway, B., Soil processes and the behaviour of metals. *Heavy metals in soils*. (1990), 7-28.
- [35]. Kabata-Pendias, A. ve Pendias, H., Trace elements in soils and plants—CRC Press. *Boca Raton* (2001).
- [36]. ATSDR, Substance Priority List, Agency for Toxic Substance and Disease Registry, Department of Health and Humans Services, Public Health Service, Centers for Disease Control, Atlanta, Georgia, USA, <https://www.atsdr.cdc.gov/spl/index.html#2017spl> (16.05.2019).
- [37]. Staessen, J.A.; Roels, H.A.; Emelianov, D.; Kuznetsova, T.; Thijs, L.; Vangronsveld, J. ve Fagard, R., Environmental exposure to cadmium, forearm bone density, and risk of fractures: prospective population study. *The Lancet* (1999), 353,9159, 1140-1144.
- [38]. Nriagu, J., Zinc toxicity in humans. *Encyclopedia of Environmental Health; Nriagu, J., Ed.; Elsevier BV: Amsterdam, NL, The Netherlands* (2007), 1-7.
- [39]. Demayo, A.; Taylor, M.C.; Taylor, K.W.; Hodson, P.V. ve Hammond, P.B., Toxic effects of lead and lead compounds on human health, aquatic life, wildlife plants, and livestock. *Critical reviews in environmental science and technology* (1982), 12,4, 257-305.
- [40]. Bissen, M. ve Frimmel, F.H., Arsenic—a review. Part I: occurrence, toxicity, speciation, mobility. *Acta hydrochimica et hydrobiologica* (2003), 31,1, 9-18.
- [41]. Khalid, S.; Shahid, M.; Niazi, N.K.; Murtaza, B.; Bibi, I. ve Dumat, C., A comparison of technologies for remediation of heavy metal contaminated soils. *Journal of Geochemical Exploration* (2017), 182, 247-268.

- [42]. McLean, J. ve Bledsoe, B., Behavior of metals in soils. EPA Ground Water Issue. *Environmental Protection Agency, Washington, DC* (1992), 3-92.
- [43]. Chibuikwe, G.U. ve Obiora, S.C., Heavy metal polluted soils: effect on plants and bioremediation methods. *Applied and environmental soil science* (2014), 2014.
- [44]. Bolan, N.; Kunhikrishnan, A.; Thangarajan, R.; Kumpiene, J.; Park, J.; Makino, T.; Kirkham, M.B. ve Scheckel, K., Remediation of heavy metal (loid) s contaminated soils–to mobilize or to immobilize? *Journal of Hazardous Materials* (2014), 266, 141-166.
- [45]. Maiz, I.; Esnaola, M.V. ve Millan, E., Evaluation of heavy metal availability in contaminated soils by a short sequential extraction procedure. *Science of the total environment* (1997), 206,2-3, 107-115.
- [46]. Kocaer, F.O. ve Başkaya, H.S., Metallerle kirlenmiş toprakların temizlenmesinde uygulanan teknolojiler. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi* (2003), 8,1, 121-131.
- [47]. Malinowska, E. ve Jankowski, K., Impact of agricultural chemicals on selected heavy metals accumulation in herb plants. *APPLIED ECOLOGY AND ENVIRONMENTAL RESEARCH* (2016), 14,3, 479-487.
- [48]. Karczewska, A., Metal species distribution in top-and sub-soil in an area affected by copper smelter emissions. *Applied Geochemistry* (1996), 11,1-2, 35-42.
- [49]. Wuana, R.A. ve Okieimen, F.E., Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. *Isrn Ecology* (2011), 2011.
- [50]. Tchounwou, P.B.; Yedjou, C.G.; Patlolla, A.K. ve Sutton, D.J., *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology*, Heavy metal toxicity and the environment, Springer, 2012, 133-164.
- [51]. Pena, M.E.; Korfiatis, G.P.; Patel, M.; Lippincott, L. ve Meng, X., Adsorption of As (V) and As (III) by nanocrystalline titanium dioxide. *Water research* (2005), 39,11, 2327-2337.
- [52]. Zhao, F.; Lombi, E. ve McGrath, S., Assessing the potential for zinc and cadmium phytoremediation with the hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens*. *Plant and soil* (2003), 249,1, 37-43.
- [53]. Altın, A., Yeraltı suyu ve toprak kirliliği artımında kullanılan yöntemler. *1. Ulusal Çevre Kongresi Bildiri Kitabı* (2004), 173-182.
- [54]. Kumpiene, J.; Lagerkvist, A. ve Maurice, C., Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments–a review. *Waste management* (2008), 28,1, 215-225.
- [55]. Komárek, M.; Vaněk, A. ve Ettler, V., Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides–a review. *Environmental Pollution* (2013), 172, 9-22.
- [56]. Ascher, J.; Ceccherini, M.; Landi, L.; Mench, M.; Pietramellara, G.; Nannipieri, P. ve Renella, G., Composition, biomass and activity of microflora, and leaf yields and foliar elemental concentrations of lettuce, after in situ stabilization of an arsenic-contaminated soil. *Applied soil ecology* (2009), 41,3, 351-359.
- [57]. Kumpiene, J.; Fitts, J.P. ve Mench, M., Arsenic fractionation in mine spoils 10 years after aided phytostabilization. *Environmental Pollution* (2012), 166, 82-88.
- [58]. Kim, J.Y.; Davis, A.P. ve Kim, K.W., Stabilization of available arsenic in highly contaminated mine tailings using iron. *Environmental Science & Technology* (2003), 37,1, 189-195.
- [59]. Xenidis, A.; Stouraiti, C. ve Papassiopi, N., Stabilization of Pb and As in soils by applying combined treatment with phosphates and ferrous iron. *Journal of Hazardous Materials* (2010), 177,1-3, 929-937.
- [60]. Mench, M.; Vangronsveld, J.; Clijsters, H.; Lepp, N. ve Edwards, R., 18 In Situ Metal Immobilization and Phytostabilization of Contaminated Soils. *Phytoremediation of contaminated soil and water* (1999), 323.
- [61]. Garcia-Sanchez, A.; Alvarez-Ayuso, E. ve Rodriguez-Martin, F., Sorption of As (V) by some oxyhydroxides and clay minerals. Application to its immobilization in two polluted mining soils. *Clay Minerals* (2002), 37,1, 187-194.
- [62]. Hartley, W.; Edwards, R. ve Lepp, N.W., Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short-and long-term leaching tests. *Environmental Pollution* (2004), 131,3, 495-504.
- [63]. Adriano, D.C.; Wenzel, W.; Vangronsveld, J. ve Bolan, N., Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. *Geoderma* (2004), 122,2-4, 121-142.

- [64]. Berti, W. ve Ryan, J., "Bioavailability, Toxicity and Risk Relationships in Ecosystems", Inplace inactivation and natural ecological restoration technologies (IINERT), Science Publishers, Inc Enfield, NH, USA, 2003, 253-269.
- [65]. Ma, Q.Y.; Traina, S.J.; Logan, T.J. ve Ryan, J.A., In situ lead immobilization by apatite. *Environmental Science & Technology* (1993), 27,9, 1803-1810.
- [66]. Chlopecka, A. ve Adriano, D.C., Mimicked in-situ stabilization of metals in a cropped soil: bioavailability and chemical form of zinc. *Environmental Science & Technology* (1996), 30,11, 3294-3303.
- [67]. Mahimairaja, S.; Bolan, N.; Adriano, D. ve Robinson, B., Arsenic contamination and its risk management in complex environmental settings. *Advances in agronomy* (2005), 86, 1-82.
- [68]. Ryan, J.; Berti, W.; Brown, S.; Casteel, S.; Chaney, R.; Doolan, M.; Grevatt, P.; Hallfrisch, J.; Maddaloni, M. ve Mosby, D., Reducing children's risk from soil lead: Summary of a field experiment. *Environmental Science and Technology* (2004), 38, 18A-24A.
- [69]. Carrillo-González, R.; Šimůnek, J.; Sauve, S. ve Adriano, D., Mechanisms and pathways of trace element mobility in soils. *Advances in agronomy* (2006), 91, 111-178.
- [70]. Jang, A.; Choi, Y. ve Kim, I.S., Batch and column tests for the development of an immobilization technology for toxic heavy metals in contaminated soils of closed mines. *Water Science and Technology* (1998), 37,8, 81.
- [71]. Pinto, P.X. ve Al-Abed, S.R., Assessing metal mobilization from industrially lead-contaminated soils located at an urban site. *Applied Geochemistry* (2017), 83, 31-40.
- [72]. Kumar, P.; Jadhav, P.; Rayalu, S. ve Devotta, S., Surface-modified zeolite--A for sequestration of arsenic and chromium anions. *Current Science (00113891)* (2007), 92,4.
- [73]. Muhlbachova, G. ve Simon, T., Effects of zeolite amendment on microbial biomass and respiratory activity in heavy metal contaminated soils. *Plant soil and environment* (2003), 49,12, 536-541.
- [74]. Ming, D.W. ve Mumpton, F.A., Zeolites in soils. *Minerals in soil environments* (1989), mineralsinsoile, 873-911.
- [75]. Barrer, R.M., Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves, 1978.
- [76]. Tsadilas, C., So/7 pH effect on the distribution of heavy metals among soil fractions. *Environmental Restoration of Metals-Contaminated Soils* (2000), 107.
- [77]. Ponizovsky, A.A. ve Tsadilas, C.D., Lead (II) retention by Alfisol and clinoptilolite: cation balance and pH effect. *Geoderma* (2003), 115,3-4, 303-312.
- [78]. Leggo, P.J.; Ledésert, B. ve Christie, G., The role of clinoptilolite in organo-zeolitic-soil systems used for phytoremediation. *Science of the total environment* (2006), 363,1-3, 1-10.
- [79]. Tashauoei, H.; Attar, H.M.; Amin, M.; Kamali, M.; Nikaeen, M. ve Dastjerdi, M.V., Removal of cadmium and humic acid from aqueous solutions using surface modified nanozeolite A. *International Journal of Environmental Science & Technology* (2010), 7,3, 497-508.
- [80]. Hedström, A., Ion exchange of ammonium in zeolites: a literature review. *Journal of environmental engineering* (2001), 127,8, 673-681.
- [81]. Nesterenko, V.P., Use of ion-exchange composites based on natural zeolites for cleaning of water solutions with purpose to create environmentally safe technologies, Proceedings of the European Congress of Chemical Engineering (ECCE-6), Copenhagen, 16-20 September 2007.
- [82]. Rahmani, A. ve Mahvi, A., Use of ion exchange for removal of ammonium: a biological regeneration of zeolite. *Global NEST Journal* (2006), 8,2, 146-150.
- [83]. Haggerty, G.M. ve Bowman, R.S., Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite. *Environmental Science & Technology* (1994), 28,3, 452-458.
- [84]. Erdem, E., Karapinar, N. ve Donat, R., The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of colloid and interface science* (2004), 280,2, 309-314.
- [85]. Nava, I.; Garcia-Sosa, I. ve Solache-Rios, M., Removal of Co and Cd by zeolite X. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry* (1995), 191,1, 83-87.
- [86]. Echeverria, J.; Morera, M.; Mazkarian, C. ve Garrido, J., Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fractional factorial experiments. *Environmental Pollution* (1998), 101,2, 275-284.

- [87]. Ha, K.; Lee, Y.J.; Lee, H.J. ve Yoon, K.B., Facile assembly of zeolite monolayers on glass, silica, alumina, and other zeolites using 3-halopropylsilyl reagents as covalent linkers. *Advanced Materials* (2000), 12,15, 1114-1117.
- [88]. Cho, G.; Lee, J.S.; Glatzhofer, D.T.; Fung, B.M.; Yuan, W.L. ve O'Rear, E.A., Ultra-thin zeolite films through simple self-assembled processes. *Advanced Materials* (1999), 11,6, 497-499.
- [89]. Verrelst, W.H.; Martens, L.R.M. ve Verduijn, J.P., Catalyst having a core and surface layer and use of same in olefin oligomerization. (2000).
- [90]. Mohr, G.D. ve Verduijn, J.P., Metal-containing zeolite catalyst, preparation thereof and use for hydrocarbon conversion. (2000).
- [91]. Askari, M.; Kazemian, H. ve Najafi, P., Natural clinoptilolite nanoparticles: an adsorbent for removal of heavy metals from landfill leachate, Zeolite 2014-9th International Conference on the Occurrence, Properties 2014: 23.
- [92]. Shanableh, A. ve Kharabsheh, A., Stabilization of Cd, Ni and Pb in soil using natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials* (1996), 45,2-3, 207-217.
- [93]. Ćurković, L.; Cerjan-Stefanović, Š. ve Filipan, T., Metal ion exchange by natural and modified zeolites. *Water research* (1997), 31,6, 1379-1382.
- [94]. Moshoeshoe, M.; Nadiye-Tabbiruka, M. ve Obuseng, V., A review of the chemistry, structure, properties and applications of zeolites. *American Journal of Materials Science* (2017), 7,5, 196-221.
- [95]. Faghihian, H.; Marageh, M.G. ve Kazemian, H., The use of clinoptilolite and its sodium form for removal of radioactive cesium, and strontium from nuclear wastewater and Pb²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Ba²⁺ from municipal wastewater. *Applied radiation and isotopes* (1999), 50,4, 655-660.
- [96]. Küçük, V., Bazı meyve ve sebzelerde raf ömrünün uzatılması için zeolitle birlikte paketlemenin ürünün kalite özelliklerine etkisinin incelenmesi. *Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, İzmir, Türkiye* (2006).
- [97]. Zamzow, M.; Eichbaum, B.; Sandgren, K. ve Shanks, D., Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites. *Separation science and technology* (1990), 25,13-15, 1555-1569.
- [98]. Sherly, R. ve Kumar, S.S., Valuable products from fly ash-A review. *I Control Pollution* (1970), 27,2, 1-4.
- [99]. Zeolite, G., [http://www.gordeszeolite.com/zeolite--clinoptilolite-](http://www.gordeszeolite.com/zeolite--clinoptilolite-.).(15.03.2016).
- [100]. MTA, http://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/hizmetler/images/b_h/zeolit.jpg (2016).
- [101]. DPT, E.H.A.K.Ç. Grubu, Genel Endüstri Mineralleri II (Mika, Zeolit, Lületaş) Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu,2001. 56-75.
- [102]. Virta, R.L., Zeolites. *US Geological Survey Minerals Yearbook* (2002), 84-1.
- [103]. Abdi, G.; Khosh-Khui, M. ve Eshghi, S., Effects of natural zeolite on growth and flowering of strawberry (*Fragaria× ananassa* Duch.). *International Journal of Agricultural Research* (2006), 1,4, 384-389.
- [104]. Markovic, V.; Takac, A. ve Ilin, Z., Enriched zeolite as a substrate component in the production of pepper and tomato seedlings. *Hydroponics and Transplant Production* 396 (1994), 321-328.
- [105]. Unlu, H.; Ertok, R. ve Padem, H., The usage of zeolite in tomato seedling production medium, V. Vegetable Production Symposium, Çanakkale, 21-24 Eylül 2004, pp. 318-320.
- [106]. Bansawal, A.K.; Rayalu, S.S.; Labhasetwar, N.K.; Juwarkar, A.A. ve Devotta, S., Surfactant-modified zeolite as a slow release fertilizer for phosphorus. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* (2006), 54,13, 4773-4779.
- [107]. Khan, S.; Cao, Q.; Zheng, Y.; Huang, Y. ve Zhu, Y., Health risks of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in Beijing, China. *Environmental Pollution* (2008), 152,3, 686-692.
- [108]. McGilloway, R.; Weaver, R., Ming, D. ve Gruener, J., Nitrification in a zeoponic substrate. *Plant and soil* (2003), 256,2, 371-378.
- [109]. Millán, G.; Agosto, F. ve Vázquez, M., Use of clinoptilolite as a carrier for nitrogen fertilizers in soils of the Pampean regions of Argentina. *Ciencia e investigación agraria* (2008), 35,3, 293-302.

- [110]. Rehakova, M.; Čuvanová, S.; Dzivak, M.; Rimár, J. ve Gaval'Ova, Z., Agricultural and agrochemical uses of natural zeolite of the clinoptilolite type. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* (2004), 8,6, 397-404.
- [111]. Kavosi, M., Effects of zeolite application on rice yield, nitrogen recovery, and nitrogen use efficiency. *Communications in soil science and plant analysis* (2007), 38,1-2, 69-76.
- [112]. Allen, E.; Hossner, L.; Ming, D. ve Henninger, D., Release rates of phosphorus, ammonium, and potassium in clinoptilolite-phosphate rock systems. *Soil science society of America journal* (1996), 60,5, 1467-1472.
- [113]. Carrion, M.; Gonzalez, R.; Gil, R.; Rodriguez, C.; Martinez-Viera, R.; Cruz, A.; Colombo, R.; Pena, E. ve Torres, S., Influence of fertilizers with zeolite on crop yields. *Instituto de Investigaciones Fundamentales en Agricultura Tropical Alejandro de Humbolt* (1994), 90, 201-211.
- [114]. Mumpton, F.A., La roca magica: uses of natural zeolites in agriculture and industry. *Proceedings of the National Academy of Sciences* (1999), 96,7, 3463-3470.
- [115]. Leggo, P.J., An investigation of plant growth in an organo-zeolitic substrate and its ecological significance. *Plant and soil* (2000), 219,1-2, 135-146.
- [116]. Chuprova, V.; Ul'yanova, O. ve Kulebakin, V., The Effect of barkzeolites fertilizers on mobile humus substances of Chernozem and on biological productivity of Corn. *Poster presented Euro Soil, Freiburg, Germany* (2004), 4-12.
- [117]. Zhang, W.; Zhang, F.; Raziuddin, R.; Gong, H.; Yang, Z.; Lu, L.; Ye, Q. ve Zhou, W., Effects of 5-aminolevulinic acid on oilseed rape seedling growth under herbicide toxicity stress. *Journal of Plant Growth Regulation* (2008), 27,2, 159-169.
- [118]. Huang, Z.T. ve Petrovic, A.M., Clinoptilolite Zeolite Influence on Nitrate Leaching and Nitrogen Use Efficiency in Simulated Sand Based Golf Greens. *Journal of Environmental Quality* (1994), 23,6, 1190-1194.
- [119]. Turk, M.; Bayram, G.; Budakli, E. ve Celik, N., A study on effects of different mixtures of zeolite with soil rates on some yield parameters of alfalfa (*Medicago sativa* L.). *Journal of Agronomy* (2006), 5,1, 118-121.
- [120]. Wiedenfeld, B., Zeolite as a soil amendment for vegetable production in the lower Rio Grande valley. *Subtropical Plant Science* (2003), 55, 7-10.
- [121]. Wingenfelder, U.; Nowack, B.; Furrer, G. ve Schulin, R., Adsorption of Pb and Cd by amine-modified zeolite. *Water research* (2005), 39,14, 3287-3297.
- [122]. Kukier, U. ve Chaney, R.L., Amelioration of nickel phytotoxicity in muck and mineral soils. *Journal of Environmental Quality* (2001), 30,6, 1949-1960.
- [123]. Mahabadi, A.A.; Hajabbasi, M.; Khademi, H. ve Kazemian, H., Soil cadmium stabilization using an Iranian natural zeolite. *Geoderma* (2007), 137,3-4, 388-393.
- [124]. Lin, C.-F.; Lo, S.S.; Lin, H.Y. ve Lee, Y., Stabilization of cadmium contaminated soils using synthesized zeolite. *Journal of Hazardous Materials* (1998), 60,3, 217-226.
- [125]. Oste, L.A.; Lexmond, T.M. ve Van Riemsdijk, W.H., Metal immobilization in soils using synthetic zeolites. *Journal of Environmental Quality* (2002), 31,3, 813-821.
- [126]. Ozer, O. ve Akcay, H., Use of natural clinoptilolite to improve water quality: sorption and selectivity studies of lead (II), copper (II), zinc (II), and nickel (II). *Water Environment Research* (2007), 79,3, 329-335.
- [127]. Edwards, R.; Rebedea, I.; Lepp, N.W. ve Lovell, A.J., An investigation into the mechanism by which synthetic zeolites reduce labile metal concentrations in soils. *Environmental Geochemistry and Health* (1999), 21,2, 157-173.
- [128]. Kacar, B., Toprak Analizleri. Bitki ve Toprağın Kimyasal Analizleri III, Ankara Üniv. Ziraat Fak. Eğit. Araş. ve Geliş. Vakfı Yayınları (1995),3.
- [129]. Richards, L.A., Diagnosis and improvement of saline and alkali soils, 78, LWW, 1954.
- [130]. Bouyoucos, G.J., Hydrometer method improved for making particle size analyses of soils 1. *Agronomy journal* (1962), 54,5, 464-465.
- [131]. Demir, A., Topraktan Kurşun ile Kadmiyum Ekstraksiyonu ve Elektrokimyasal Gideriminin Sürekli Akımlı Bir Sistemde Araştırılması, Mersin Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Mersin, 2013.

- [132]. Guo, X.; Wei, Z.; Wu, Q.; Li, C.; Qian, T. ve Zheng, W., Effect of soil washing with only chelators or combining with ferric chloride on soil heavy metal removal and phytoavailability: field experiments. *Chemosphere* (2016), 147, 412-419.
- [133]. Chandrasekaran, N. ve Rajkannan, B., Continuous application of sewage effluent on soil physical properties. *Madras Agricultural Journal* (2003), 90,4/6, 211-215.
- [134]. Toride, N.; Leij, F. ve Van Genuchten, M.T., The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or filed tracer experiments, US Salinity Laboratory Riverside, CA, 1995.
- [135]. Moirou, A.; Xenidis, A. ve Paspaliaris, I., Stabilization Pb, Zn, and Cd-contaminated soil by means of natural zeolite. *Soil and Sediment Contamination* (2001), 10,3, 251-267.
- [136]. Chuan, M.C.; Shu, G.Y. ve Liu, J.C., Solubility of heavy metals in a contaminated soil: Effects of redox potential and pH. *Water, Air, Soil Pollution* (1996), 90,3, 543-556.



ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Hasan Cankut ERGÜN

Doğum Tarihi : 27.11.1989

E-mail : cankutergun@gmail.com

Öğrenim Durumu :

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lisans	Çevre Mühendisliği	Mersin Üniversitesi	2008-2014
Yüksek Lisans	Çevre Mühendisliği	Mersin Üniversitesi	2015-2019

Görevler :

Görev Ünvanı	Görev Yeri	Yıl
Çevre Mühendisi	PLK JV-Lot 4 Spread 7/ TANAP Projesi (Dutluca/ESKİŞEHİR - Harmancık/BURSA)	2017-2018
Bursiyer	115Y337 kod numaralı "Multi Metalle (Cd, Pb ve Zn) Kirlenmiş Topraklarda Yağlı Tohumlu Bitkilerin Fitoremediasyon Kapasitesinin Araştırılması ve Elde Edilen Biyokütlenin Değerlendirilmesi" TÜBİTAK Projesi	2016-2017

BİLDİRİLER

Köleli, D. ve **Ergün, H. C.**, "Yabani Hint Keneviri (*Ricinus communis*) Yağından Risin Eldesi", İzmir Yüksek Teknoloji Üniversitesi Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, İzmir, 2016.

Ergün, H. C., Doğaroğlu, Z. G., Dağhan, H. ve Köleli, N., "Artan Dozlarda Nanozeolit Uygulamalarının Multi Metallerle (Zn, Cd ve Pb) Kirlenmiş Topraklarda Yetiştirilen Aspir Bitkisinin Ağır Metal Alımına Etkileri", 7.Ulusal Bitki Besleme Ve Gübre Kongresi, Adana, 2016.

Doğaroğlu, Z. G., **Ergün, H. C.**, Dağhan, H. ve Köleli, N., "The Roles of Nanotechnology in Agriculture: Nanofertilizers, Nanopesticides and Nanosensors", 1st International Mediterranean Science and Engineering Congress (IMSEC), Adana, 2016.