

# Karasal ortamlarda metal sulfid minerallerinin oksidasyon biyojeokimyası: İzotoplar neler söyler ?

Nurgül Çelik- Balcı<sup>1</sup>, Kevin Mandernack<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Istanbul Teknik Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Maden Yatakları Jeokimya ABD, İstanbul (E-mail: ncelik@itu.edu.tr*

<sup>2</sup>*Department of Chemistry and Geochemistry, Colorado School of Mines, 1500 Illinois Street, Golden, CO 80401, USA*

Redox açısından aktif sülfid su, toprak ve sediment içerisinde yaygın olarak bulunur. Farklı sülfür türleri sülfid (-2)'den sülfat (+6)'a geniş aralıkta valance değerlerine sahip olduğu için, sülfürün biyojeokimyasal döngüsü oldukça karışıktır. Özellikle, metal sulfidlerin (örn. FeS<sub>2</sub>, ZnS, PbS, Cu<sub>2</sub>S) oksidasyonu ve çözünmesi sülfür döngüsünü kontrol eden ana etmendir. Metal sulfidler, kemoototrofik bakteriler tarafından O<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, Fe(III), ve Mn(IV) elektron alıcı olarak kullanılarak oksitlendiği gibi, O<sub>2</sub>, Fe(III), Mn(IV) ile kimyasal olarak oksitlenebilmektedir. Oksijen ve sülfür metal sulfidlerin oksidasyonuna katılan birincil elementler olmasından dolayı, sülfatın duraylı izotopları (O, S) reaksiyon ve oksidasyon mekanizmaları hakkında önemli bilgiler sağlamaktadır. Genellikle, sulfidlerin düşük pH koşullarındaki bakteriyel ve abiotik oksidasyonu ile ilişkili sülfür izotopik zenginleşme faktörü ( $\epsilon_s$ : -3 – 0 ‰) düşüktür.  $\delta^{34}\text{S}$  değerlerine karşılık, sülfatın  $\delta^{18}\text{O}$  değerleri metal sulfidlerin kimyasal ve biyolojik oksidasyonu sırasında oluşan sülfatın, değişik oranlarda çözülmüş oksijen içermesi nedeni ile önemli farklılıklar sergilerler. Çalışmalarımız, değişik çevresel koşullar altında (aerobik, anaerobik, aşırı tuzlu) farklı metal sulfidlerin biyolojik ve kimyasal oksitlenmesi sırasında oluşan sülfatın,  $\delta^{34}\text{S}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  izotop değerlerindeki değişimleri belirleyerek metal sülfür mineralleri için oksidasyon/reaksiyon modellerini oluşturmaktadır.

**Anahtar kelimeler:** *sülfür, pirit, mikroorganizma, izotop, sülfat, kemoototrofik*

## Biogeochemistry of metal sulfide oxidation in terrestrial environments : What do isotopes tell us ?

Sulfur undergoes active redox cycling and is widespread in freshwater, soil, and sediment environments. The biogeochemical cycling of sulfur is very complex, as different sulfur species have a wide range of valence states from sulfide (2-) to sulfate (+6). In particular, the biogeochemical oxidation and dissolution of metal sulfides (e.g., FeS<sub>2</sub>, ZnS, PbS, Cu<sub>2</sub>S) is a major control on the sulfur cycle. Metal sulfides can be oxidized by chemoautotrophic bacteria utilizing O<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, Fe(III), and Mn(IV) as electron acceptors or rapidly oxidized abiotically with O<sub>2</sub>, Fe(III), and Mn(IV) as electron acceptors. Stable isotopes (O, S) of sulfate provide important insights into reaction mechanisms and the oxidation process of sulfide because the elements oxygen, and sulfur are the most important ones involved in this process. In general, sulfur isotope fractionation effects associated with the oxidation of sulfide at low pH (<3) are small ( $\epsilon_s$  -3 ‰ to 0 ‰. In contrast to  $\delta^{34}\text{S}$  values, the  $\delta^{18}\text{O}$  value of the sulfate produced during sulfide oxidation can vary considerably due to differences in the relative amount of dissolved oxygen incorporated into sulfate and differences in chemical versus biological oxidation. Our research investigates  $\delta^{34}\text{S}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  values of the sulfate produced by bacterial and abiotic oxidation of different metal sulfides (e.g., FeS<sub>2</sub>, PbS, and ZnS) under varying environmental conditions (aerobic/anaerobic, salty). We will discuss reaction mechanisms of sulfide minerals based on our isotopic measurements.

**Key words:** *Sulfur, pyrite, microorganism, isotopes, chemoautotrophic, sulfate*