

EMET VE HİSARCIK BÖLGESİ SULARINDA

ARSENİK VE BOR TAYİNİ

İbrahim ATAKURU

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Temmuz - 2009

EMET VE HİSARCIK BÖLGESİ SULARINDA ARSENİK VE BOR TAYİNİ

İbrahim ATAKURU

DUMLUPINAR ÜNİVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca

Kimya Anabilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman : Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN

Temmuz – 2009

KABUL ve ONAY SAYFASI

İbrahim ATAKURU'nun YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “EMET VE HİSARCIK BÖLGESİ SULARINDA ARSENİK VE BOR TAYİNİ” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

...../...../2009

Üye : Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN

Üye : Doç. Dr. Metin BÜLBÜL

Üye : Yrd. Doç. Dr. Kazım UYSAL

Fen Bilimleri Enstitüsün Yönetim Kurulu'nun/...../..... gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Atalay KÜÇÜKBURSA
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

EMET VE HİSARCİK BÖLGESİ SULARINDA ARSENİK VE BOR TAYİNİ

İbrahim ATAKURU

Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2009

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN

ÖZET

Türkiye'nin en büyük bor havzası olarak bilinen Emet - Hisarcık Bölgesi sularında arsenik ve bor kirliliği araştırılmıştır. Emet-Hisarcık Bölgesi kaynaklarından alınan su numuneleri analiz için uygun şartlara getirilmiş, bu numunelerin içeriğindeki bor ve arsenik konsantrasyonları ICP-OES spektrometresi ile tayin edilmiştir.

Bu araştırmanın sonunda, bazı kaynaklardan alınan su numunelerinde, kabul edilebilir değerlerin üzerinde arsenik ve bor konsantrasyonları tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler : Arsenik, Bor, ICP-OES, Su.

THE ANALYSIS OF ARSENIC AND BORON IN THE WATER OF EMET AND HISARCIK REGIONS

İbrahim ATAKURU

Department of Chemistry, M.S.Thesis, 2009

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN

SUMMARY

The pollution of arsenic and boron has been analysed in the water of Emet- Hisarcık region, which is known as the biggest basin of boron in Turkey. The water samples that were taken from Emet and Hisarcık region have been prepared for analysis and the arsenic and boron concentration in these samples have been analysed with ICP-OES spectrometer.

At the end of this research, the arsenic and boron concentration has been found the over of acceptable limits in some samples of water.

Keywords: Arsenic, Boron, ICP-OES, Water.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada bana yardımcı olan başta danışman hocam Prof. Dr. Yusuf ERDOĞAN hocama sevgi ve saygılarımı sunarım.

Sayın Arş. Gör. Çiğdem AY'a da katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme, varlığı ile gurur duyduğum kardeşim Şeyma'ya, değerli dostlarım Samet KIRBIYIK'a, Neşe ÖZDEMİR'e, Tolga ATASOY'a, Tufan TUNA'ya ve Ayhan AYSAL'a katkılarından dolayı en içten şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xi
GİRİŞ	1
1.GENEL BİLGİLER.....	2
1.1. Arsenik.....	2
1.1.1. Arseniğin Tarihçesi.....	2
1.1.2 Arseniğin Genel Özellikleri	2
1.2. Bor	4
1.2.1. Borun Tarihçesi	4
1.2.2. Borun Genel Özellikleri	4
2. DÜNYADA VE TÜRKİYE’DE BOR.....	6
2.1. Dünya Bor Kaynakları.....	6
2.2. Türkiye Bor Kaynakları.....	10
2.2.1. Emet bor yatakları	11
2.2.2. Kırka bor yatakları	12
2.2.3. Kestelek bor yatakları	13
2.2.4. Bigadiç bor yatakları	13
2.2.5. Sultançayır bor yatakları	13
2.3. Türkiye Bor Endüstrisi	14
2.3.1. Türkiye bor madenleri tarihçesi	14
2.3.2. Emet Bor İşletme Müdürlüğü.....	16
2.3.3. Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü.....	16
2.3.4. Kırka Bor İşletmeleri Müdürlüğü.....	17
2.3.5. Kestelek Bor İşletme Müdürlüğü	17
2.3.6. Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğü.....	18
2.4. Bor Bileşikleri ve Kullanım Alanları.....	19
2.4.1. Bor bileşikleri.....	19
2.4.2. Bor Bileşiklerinin Kullanım Alanları.....	21

İÇİNDEKİLER DİZİNİ (devamı)

	<u>Sayfa</u>
2.4.2.1. Cam ve seramik sanayi.....	22
2.4.2.2. Temizlik ürünleri sanayi.....	22
2.4.2.3. Yanmayı geciktirici maddeler.....	24
2.4.2.4. Tarım	24
2.4.2.5. Mühendislik uygulamaları	24
2.4.2.6. Borlu yakıtlar.....	24
2.4.2.7. Diğer kullanım alanları	26
3. EMET – HİSARCİK BÖLGESİNDE BOR ÜRETİMİ VE TEKNOLOJİSİ.....	27
3.1. Kolemanitin Zenginleştirilmesi	28
3.2. Borik Asit Üretimi	30
4. EMET BOR İŞLETMELERİNİN ÇEVRE KİRLENMESİNE ETKİSİ.....	32
4.1. Borun Çevreye Etkisi.....	32
4.1.1. Borun bitkilere etkisi.....	32
4.1.2. Borun hayvanlara etkisi	34
4.1.3. Borun insanlara etkisi.....	35
4.2. Arseniğin Çevreye Etkisi	36
4.2.1. Arseniğin bitkilere etkisi	38
4.2.2. Arseniğin hayvanlara etkisi.....	38
4.2.3. Arseniğin insanlara etkisi	39
5. ATOMİK EMİSYON SPEKTROMETRİSİ.....	42
6. MATERYAL VE YÖNTEM	45
6.1. ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer)	45
6.2. Numune Alma.....	47
6.3. Numunelerin Analizleri	48
6.3.1. Numunelerde bor tayini	48
6.3.2. Numunelerde arsenik tayini	48
7. BULGULAR.....	50
8. TARTIŞMA VE SONUÇ	51
KAYNAKLAR DİZİNİ	55

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Dünya’da Önemli Bor Yatakları Haritası.....	7
2.2. Kuzey Amerika’daki Bor Kaynaklarının Dağılımını Gösteren Lokasyon Haritası.....	8
2.3. Dünya Bor Üretimini Ülkelere Göre Dağılımı.....	9
2.4. Türkiye Bor Kaynakları Haritası.....	10
2.5. Türkiye Bor Havzalarındaki Bor Minerallerinin Dağılımı.....	11
2.6. Kolemanit Minerali	11
2.7. Üleksit Minerali	12
2.8. Tinkal (Boraks) Minerali	12
2.9. Eti Maden Kırka Bor İşletmelerinden bir görünüm	17
2.10. Eti Maden Kestelek İşletmelerinden bir görünüm	17
3.1. Kütahya İli Haritası ve Emet İlçesi	27
5.1. Atomik Emisyon Spektrometrisinin Genel Prensipleri	42
6.1. ICP-OES Hidrür Sistemi Akış Şeması.....	46

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Arsenik Elementinin Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri.....	3
1.2. Bor Elementinin Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri	5
2.1. Dünya Bor Rezervleri (x 1000 ton B ₂ O ₃).....	6
2.2. Dünyada Ticari Önemi Olan Bor Mineralleri	9
2.3. Türkiye Bor Tuzu Rezervleri ve B ₂ O ₃ Bazında Havzalara Göre Dağılımı (x 1000).....	13
2.4. Dünya Genelindeki Ticari Rafine Bor Ürünleri	19
2.5. Türkiye’de Üretilen Bor Ürünleri	20
2.6. Dünya Bor Tüketiminin Sektörel Dağılımı	21
2.7. Bor Bileşiklerinin Kullanım Alanları	23
3.1. Emet Kolemanit Konsantratör Tesisi Akım Şeması	29
3.2. Kolemanitten Borik Asit Üretimi Prosesi	31
4.1. Bitkilerin sulama sularında bora dayanıklılık sınırları	34
6.1. Su Numunelerinin Alındığı Yerler.....	47
6.2. TSE , WHO ve EPA için Bor ve Arseniğin Sınırı Değerleri (ppb)	49
7.1. Su numunelerinin bor ve arsenik tayini bulguları	50
8.1. Arsenik için çeşitli kuruluşlarca belirlenen standartlar	52
8.2. Arsenik toksikasyonu gösteren Emet civarındaki iki köyden dermatolojik bulgular.....	53

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
ppm	Milyonda kısım
ppb	Milyarda kısım
°C	Celsius derecesi
mg	Miligram
L	Litre
µg	Mikrogram
M	Molarite
mL	Mililitre
nm	Nanometre
Kw	Kilowatt
m	Metre
km	Kilometre
cm ³	Santimetreküp
Å	Angström
K	Kelvin derecesi
<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
Ar-Ge	Araştırma Geliştirme
BCL	Borax Consalidated Limited
BNCT	Boron Neutron Capture Therapy (Bor ile nötron yakalama terapisi)
BOREN	Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü
CCD	Charged Coupled Devices
ÇED	Çevresel Etki Değerlenmesi
DSİ	Devlet Su İşleri
EPA	Environmental Protection Agency (Çevre Koruma Ajansı)
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer
MTA	Maden Tetkik Arama
MHz	Mega Hertz
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
TÜBİTAK	Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu
WHO	World Health Organization (Dünya Sağlık Teşkilatı)

GİRİŞ

Doğada az bulunan ve kararsız yapıli elementlerden birisi olan bor yer kabuğunda ortalama 10 ppm'den az bulunmaktadır. Bor elementinin yer kabuğundaki dağılımı çok az olmasına karşın, belli bor konsantrasyonlarının çok fazla orandaki artışı ekonomik bor yataklarının oluşumunu sağlar [1].

Doğada yaygın bir dağılım gösteren arsenik, genelde bileşikler oluşturmaksızın antimon ve gümüş gibi metallere bir arada bulunur. Kimi zaman kükürtle birleşerek realgar (As_4S_4) ve orpiment (As_2S_3) minerallerinde olduğu gibi sülfürler, oksijen ile birleşerek oksitler ya da arsenopiritte ($FeAsS$) olduğu gibi çeşitli metal sülfürlerin bileşimine katılır [2].

Dünyadaki önemli bor yatakları Türkiye, Rusya ve ABD'de bulunmaktadır. Türkiye'deki bilinen borat yatakları Kırka-Eskişehir, Bigadiç-Balıkesir, Kestelek-Bursa ve Emet-Kütahya'da bulunmaktadır. Türkiye'de rezerv açısından en çok bulunan bor cevherleri tinkal ve kolemanittir [3].

Genellikle borat mineralleri kalsit, dolomit, anhidrit, jips, sölestin, realgar, orpiment ve doğal kükürtle bir arada bulunmaktadır. Bu mineraller Emet yataklarında bol olarak bulunmaktadır [1].

Madenlerde üretim sırasında çıkan artıklar, su kirlenmesi sorununun ciddi boyutlara ulaşmasına sebep olmaktadır [14].

Bor endüstrisi atıklarında, bor ve arsenik derişimi limit değerleri aştığında bu durum çevredeki su kaynakları için ciddi bir tehdit haline gelmektedir.

Bor yataklarının bulunduğu yerlerde arsenik içerkli minerallerin de bolca olması, Emet-Hisarcık bölgesi sularında arsenik ve bor içeriğinin ne seviyede olduğunu akla getirmektedir.

Bu çalışma, Türkiye'nin bor havzası olarak bilinen (Kütahya-Emet-Hisarcık) bölgesinde bulunan suların arsenik ve bor kirliliğini tespit edip, su kalitesinin bilinmesi ve denetlenmesi amacıyla yapılmıştır.

1.GENEL BİLGİLER

1.1. Arsenik

1.1.1. Arseniğin Tarihçesi

Arsenik, ilk olarak Farsça'da sarı orpiment manasına gelen “zarnikh” şeklinde adlandırılmış. Daha sonraları Yunanlı'lar bunu Yunanca'da “güçlü erkek birey” manasına gelen “arsenikos” kelimesi ile adlandırmışlardır [7].

Arseniği ilk olarak izole eden, Arap Simyacı Geber'in M.S. 712-815 yılları arasında yaşadığı tahmin ediliyor. Daha sonra, arseniği 1250 yılında Avrupa'da ilk olarak izole eden kişi Albertus Magnus'tur [8].

Gri ve sarı kristaller halinde iki ayrı biçimde bulunan ve bileşikleri M.Ö. 4. yy. dan beri bilinen arsenik, element olarak ancak 17. yy.'da tanımlanabilmiştir. Yazılı belgelere göre arseniği ilk kez serbest olarak tanımlayan, 1649'da oksidini taş kömürü ile ısıtarak arsenik elde etmiş olan Alman Eczacı Johann Schroeder'dir [5].

1.1.2 Arseniğin Genel Özellikleri


Arsenik, kimyada “As” sembolü ile gösterilen ve metal ile ametal arası özelliklere sahip bir elementtir. 13. yüzyılda element olarak elde edilmiş ve özellikleri aydınlatılmıştır. Atom numarası 33, atom ağırlığı 74,91'dir. Periyodik cetvelin 5A grubunda, fosfor ile antimon arasında olup, ikisinin arasında özellikler gösterir [4].

Arsenik, -3 ile +5 arasında değişik yükseltgenme basamaklarına sahip olduğu için, çok çeşitli bileşikler oluşturabilir [2].

İnsan vücudunda en çok bulunan 12. elementtir. Çoğu arsenik bileşiğinin özel bir tadı ve kokusu yoktur. Çevrede bulunan arsenik buharlaşmaz, çoğu arsenik bileşiği suda çözünür, arsenik bulaşmış maddelerin yanmasıyla havaya karışabilir, havadan yere inerek birikebilir, parçalanmaz; ancak bir türden diğerine dönüşebilir. Solunum ve sindirim yollarıyla vücuda alınabilir [6].

Arseniğin bilinen tek stabil izotopu ^{75}As 'tir. Bunun dışında stabilize edilmeyen 33 tane daha radyoizotopu olsa da, en kararlı radyoizotopları ^{73}As ve ^{74}As 'dir [9].

Çizelge 1.1. Arsenik Elementinin Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri [2]

Özellikler	Değeri
Atomik Yapısı	
Atomik Yarıçap	1,33 Å
Atomik Hacim	13,1 cm ³ /mol
Kovalent Yarıçap	1,2 Å
Kristal Yapısı	Rombohedral
Elektron Konfigürasyonu	1s ² 2s ² p ⁶ 3s ² p ⁶ d ¹⁰ 4s ² p ³
İyonik Yarıçap	0,58Å
Elektron Sayısı	33
Nötron Sayısı	42
Proton Sayısı	33
Valans Elektronları	4s ² p ³
Lewis Nokta Gösterimi	
Kimyasal Yapısı	
Elektron Negatifliği (Pauling)	2, 18
İyonizasyon Potansiyeli	Birinci: 9,81 İkinci: 18,633 Üçüncü: 28,351
Valans Elektron Potansiyeli (-eV)	74
Fiziksel Özellikler	
Atomik Kütlesi	74,92159
Kaynama Noktası	876K - 603°C
Boyca genişleme katsayısı	6,02 x 10 ⁻⁶ cm/cm/°C (0°C)
İletkenliği	Elektrik: 0,0345 10 ⁶ /cm Ω Isı: 0,502 W/cmK
Yoğunluğu	5,72g/mL (300K 'de)
Niteliği	Gri, kırılğan, metal olmayan, pul pul halinde, ince tabakalı yapı.
Donma Noktası	1081K - 808°C
Erime Noktası	1081K - 808°C
Molar Hacmi	13,08 cm ³ /mol
Optik Kırılma İndeksi	1,001552
Fiziki Hali (20°C & 1atm basınç)	Katı

1.2. Bor

1.2.1. Borun Tarihçesi

Arapça'da boraks anlamına gelen "baurach" sözcüğüne 2000 yıl öncesinden kalan eski İran ve Arabistan'daki el yazmalarında rastlanılmaktadır. Boraks dekahidrat kimyasal bileşiğinin doğal hali olan tinkal ise Sanskritçe'de boraks anlamına gelen "tincana"dan türemiştir. Boratların M.Ö. 300 yıllarından kalan Çin seramiklerinde ve Babil uygarlığı zamanından önce altın dökümü için ergitici olarak kullanıldığı bilinmektedir [12].

Bor, binlerce yıldır kullanılmasına rağmen bir element olarak tanınmamıştır. Jöns Jakob Berzelius 1824 yılında ilk kez boru bir element olarak tanımlamıştır. Humphry Davy, Joseph Louis Gay-Lussac ve Louis Jacques Thénard ise 1808 yılında borik asit ve potasyumu reaksiyona sokarak ilk saf boru elde etmişlerdir [11].

1.2.2. Borun Genel Özellikleri

Bor, kimyada "B" sembolü ile gösterilen yarı metal bir elementtir. Doğada genellikle bileşikleri halinde bulunur. Oksijen ile bağ yapmaya yatkın olması sebebiyle pek çok bor-oksijen bileşimi bulunmaktadır. Bor-oksijen bileşiklerine borat adı verilir. Boratlar genellikle sodyum, kalsiyum, ve magnezyum tuzları halinde bulunurlar.


Genellikle bileşiklerinde +3 yükseltgenme basamağında olan bor, kovalent bağlı bileşikler yapmasıyla bilinir. Kimyasal özellikleri silisyum ile benzerlik gösterir [13].

Çeşitli metal veya ametal elementlerle yaptığı bileşiklerin gösterdiği farklı özellikler, endüstride birçok bor bileşiğinin kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Bor, bileşiklerinde metal dışı bileşikler gibi davranır, ancak, farklı olarak saf bor, karbon gibi elektrik iletkenidir. Kristalize bor görünüm ve optik özellikleri açısından elmasa benzer ve neredeyse elmas kadar serttir [14].

Bor elementinin iki adet kararlı izotopu bulunmaktadır. Bunlar ^{10}B ve ^{11}B 'dir. ^{10}B doğada %19,9 bollukta 5 nötronu ile kararlı halde bulunurken; ^{11}B izotopu doğada % 80,1 bollukta bulunmaktadır ve 6 nötronu ile kararlı haldedir [15].

Tabiatta yaklaşık 230 çeşit bor minerali olmakla birlikte, çok çeşitli bileşik yapma kapasitesine ve nötronlarını absorbe edebilme özelliği nedeniyle bor, endüstrinin vazgeçilmez hammaddelerinden biri olarak dünyada yaygın kullanım alanına sahiptir [17].

Çizelge 1.2. Bor Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Özellikler	Değeri
Atomik Yapısı	
Atomik Yarıçap	1,17 Å
Atomik Hacim	4,6 cm ³ /mol
Kovalent Yarıçap	0,82 Å
Kristal Yapısı	Rombohedral
Elektron Konfigürasyonu	1s ² 2s ² p ¹
İyonik Yarıçap	0,23 Å
Elektron Sayısı	5
Nötron Sayısı	6
Proton Sayısı	5
Valans Elektronları	2s ² p ¹
Lewis Nokta Gösterimi	
Kimyasal Yapısı	
Elektron Negatifliği (Pauling)	2,04
İyonizasyon Potansiyeli	Birinci: 8,298 İkinci: 25,154 Üçüncü: 37,93
Valans Elektron Potansiyeli (-eV)	190
Fiziksel Özellikler	
Atomik Kütle	10,811
Kaynama Noktası	4275K - 4002°C
Boyca genleşme katsayısı	0,0000083cm/cm/°C (0°C)
İletkenliği	Elektrik: 1.0E ⁻¹² 10 ⁶ /cm Ω Isı: 0,274 W/cmK
Yoğunluğu	2.34 g/mL (300K 'de)
Niteliği	Sarı - kahverengi metalik olmayan kristal.
Donma Noktası	2573K 2300°C
Erime Noktası	2573K 2300°C
Molar Hacmi	4.68 cm ³ /mol
Fiziki Hali (20°C & 1atm basınç)	Katı
Isınma Isısı	1,02 J/gK

2. DÜNYADA VE TÜRKİYE'DE BOR

2.1. Dünya Bor Kaynakları

Dünya bor rezervleri genellikle üç bölgede toplanmıştır;

- Türkiye'yi de içeren Güney-Orta Asya orojenik kemeri
- Amerika'da Güney-Batı Mojave Çölü
- Güney Amerika And Dağları Kuşağı

Yüksek konsantrasyonda ve ekonomik boyuttaki bor yatakları, borun oksijenle bağlanmış bileşikleri olarak daha çok Türkiye ve ABD' nin kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesi yüksek olan bölgelerinde bulunmaktadır [16].

Dünyanın en önemli bor yataklarına sahip ülkeleri Türkiye, ABD ve Rusya'dır. Dünya bor rezervi konusunda kesin bir rakam vermek güç olmakla birlikte, Çizelge 2.1.'de de belirtildiği gibi, Dünya toplam bor rezervi yaklaşık 1,2 milyar ton olup; bu rezervin %72,2'si Türkiye'de (851 milyon ton B₂O₃), %8,5'i Rusya'da ve %6,8'i ABD'de bulunmaktadır.

Çizelge 2.1. Dünya Bor Rezervleri (x 1000 ton B₂O₃)

ÜLKE	GÖRÜNÜR EKONOMİK REZERV	MUHTEMEL MÜMKÜN REZERV	TOPLAM REZERV	TOPLAM REZERVDEKİ PAY
Türkiye	227.000	624.000	851.000	72,20
ABD	40.000	40.000	80.000	6,80
Rusya	40.000	60.000	100.000	8,50
Çin	27.000	9.000	36.000	3,10
Arjantin	2.000	7.000	9.000	0,80
Bolivya	4.000	15.000	19.000	1,60
Şili	8.000	33.000	41.000	3,50
Peru	4.000	18.000	22.000	1,90
Kazakistan	14.000	1.000	15.000	1,30
Sırbistan	3.000	0	3.000	0,30

Kaynak: www.etimaden.gov.tr

* Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü rezerv bilgileri kullanılmıştır.

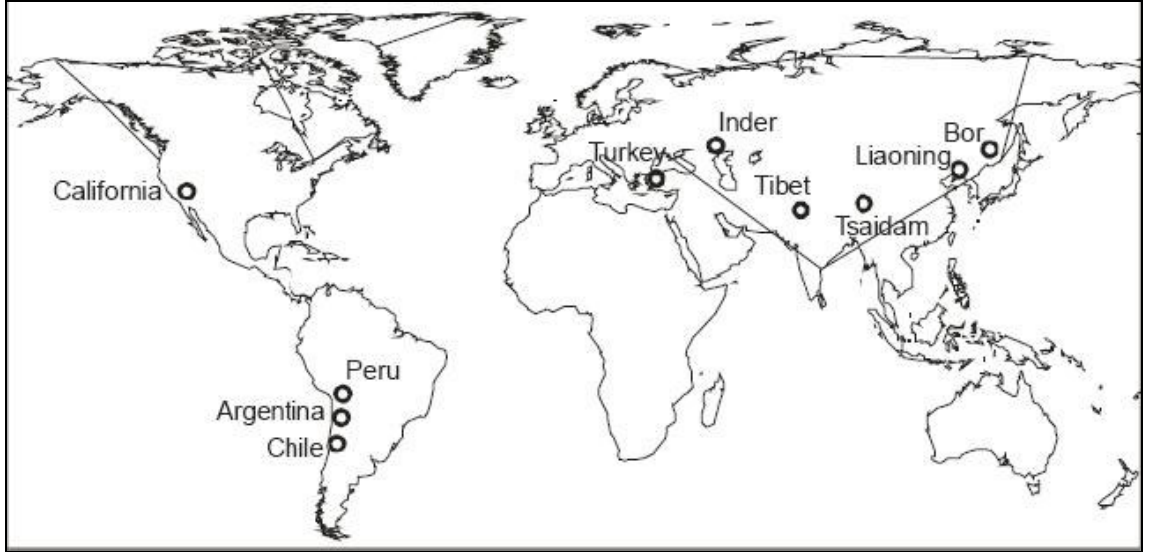
Ülkemizden sonra; dünyanın bilinen en önemli bor yatakları ABD'nin Kaliforniya eyaletindeki Mojave Çölü'ndedir. Yine aynı bölgede Searles Gölü'nde önemli borat yatakları mevcuttur [18].

US Geological Survey'e göre Amerika'nın bor rezervi, B_2O_3 bazında 40 milyon tonu görünür olmak üzere toplam 80 milyon tondur [19].

ABD'nin önemli bor mineralleri; tinkal, kernit ve bor içeren tuzlu sulardır. Başlıca bor kaynakları; Kramer (BoronCA) bor yatağı, Death Valley'de bulunan üleksit-proberit bor yatağı, Fort Caty kolemanit yatağı ve Searles gölünün borlu sulardır [20].

Rusya'nın toplam bor rezervinin B_2O_3 bazında yaklaşık 100 milyon ton olduğu belirtilmektedir. Rusya'nın bor minerallerinin tamamına yakını Japon Denizi yakınında

Primorks'taki Dalnegorks bor yataklarından üretilmekte ve hemen madenin yanında bulunan zenginleştirme tesisinde işlenmektedir.



Şekil 2.1. Dünya'da Önemli Bor Yatakları Haritası [22]

Kazakistan'da Kuzey Hazar Denizi'ndeki Inder Bölgesinde 50 m. derinlikte; % 20 B_2O_3 içerikli 7 milyon ton bor rezervi mevcuttur.

Çin’de bor üretimi yapılan yerler, Liaoning, Jilin, Qinghe ve Xizang’tadır. Çin’in bor rezervi 36 milyon ton olarak tahmin edilmektedir. Rezervin %59’unu ortalama %8,4 B_2O_3 tenörlü bor ve magnezyumlu yataklar oluşturmakta ve bu yataklar Tingkou ve Liaoning bölgelerinde bulunmaktadır. Rezervlerin %29’u ise Da Gaitam ve Qinghai bölgesindeki tuz gölünde olup 2,6 B_2O_3 içeriklidir [21].

Dünyadaki başlıca bor yatakları levha sınırları ile ilişkili tektonik olarak aktif açılmı bölgelerde bulunur. ABD, Güney Amerika ve Türkiye’deki ekonomik yatakların çoğunun karasal tortullar ve Neojen yaşlı volkanizma ile ilişkili olduğu düşünülmektedir [22].



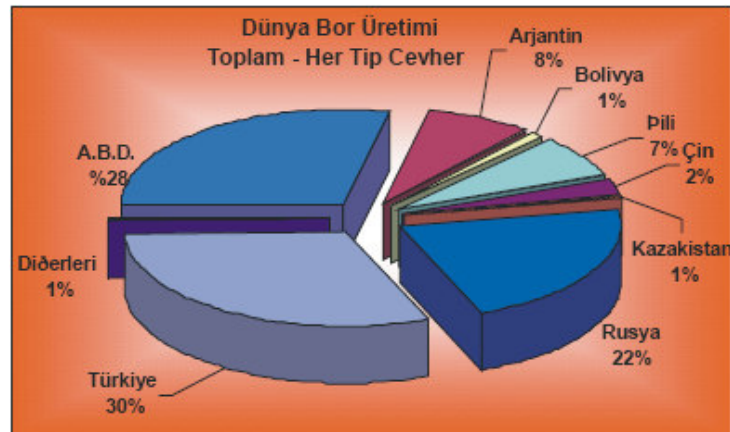
Şekil 2.2. Kuzey Amerika’daki Bor Kaynaklarının Dağılımını Gösteren Lokasyon Haritası [22]

Dünyadaki önemli borat yatakları denizsel olmayan kil ve kireç taşı tabakaları arasına sıkışmış evaporitler halinde oluşmuşlardır. Bor kaynağı bölgelerdeki volkanik aktiviteye bağlıdır. Yüksek oranda bor içeren akışkanlar volkanik kaynaklar tarafından yatakların bulunduğu yere taşınır ve çözülmüş halde bulunan bor, burada buharlaşmaya bağlı olarak çökelmeye başlar. Bor, burada çökeldikten sonra kil ve kireç taşı çökellerinin oluşturduğu bir tabakanın altında kalarak jeolojik ortama yerleşir [23].

Dünya’da içeriğinde bor bulunan 200’e yakın mineral vardır. Bunlar arasında en önemlileri ve en çok kullanılan borat tuzları tinkal, kolemanit, üleksit ve kernittir [25].

Çizelge 2.2. Dünyada Ticari Önemi Olan Bor Mineralleri [26]

Mineral	Formülü	% B ₂ O ₃	Bulunduğu Yer
Boraks (Tinkal)	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	% 36,6	Türkiye, ABD
Kernit (Razorit)	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O	% 51,0	Türkiye, ABD, Arjantin
Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O	% 43,0	Türkiye, Arjantin
Propertit	NaCaB ₅ O ₉ .5H ₂ O	% 49,6	Türkiye, ABD
Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O	% 50,8	Türkiye, ABD
Pandermit	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ .7H ₂ O	% 49,8	Türkiye
Borasit	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl	% 62,2	Almanya
Szaybelit	MgBO ₂ (OH)	% 41,4	Rusya, Çin
Hidroborasit	CaMgBO ₁₁ .6H ₂ O	% 50,5	Türkiye



Şekil 2.3. Dünya Bor Üretiminin Ülkelere Göre Dağılımı [22]

2.2. Türkiye Bor Kaynakları

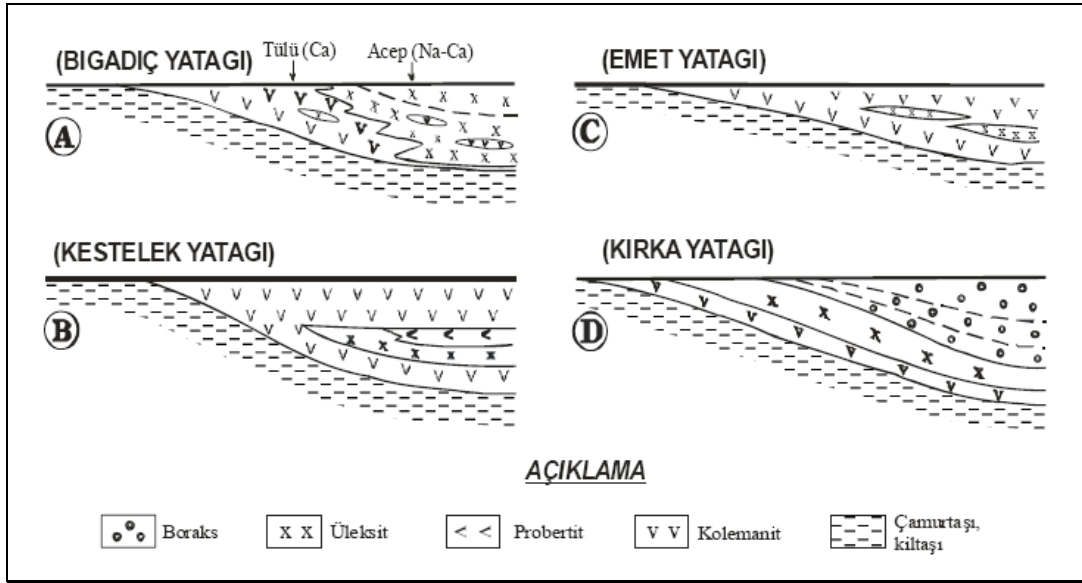
Türkiye borat yataklarının tümü, volkanik aktivite ile ilgili yataklar olarak sınıflandırılır. Bigadiç ve Sultançayır (Balıkesir), Kestelek (Bursa), Emet (Kütahya) ve Kırka (Eskişehir) borat yatakları, miyosen volkanizması sırasında playa-göl tortulları içinde birikmiştir [22].



Şekil 2.4. Türkiye Bor Kaynakları Haritası

Türkiye borat yatakları, dünyanın en büyük ve yüksek tenörlü (sırasıyla % 30, 29 ve 25 B_2O_3) kolemanit, üleksit ve boraks (tinkal) yatakları olup, dünya ihtiyacının büyük bir kesimini uzun yıllar karşılayacak boyuttadır. Türkiye, dünyanın en büyük boraks, üleksit ve kolemanit yataklarına sahiptir. Tüm dünya ülkeleri, ileriki seneler için kolemanit üretimi yönünden tamamen, üleksit üretimi yönünden ise kısmen Türkiye'ye bağımlıdır [22].

Türkiye, sahip olduğu bor madenleri, yüksek tenörü, rezerv büyüklüğü, işletme kolaylıkları ile gerek kalite ve çeşitlilik, gerekse de üretim maliyetlerindeki rekabet üstünlükleri açısından önemli ekonomik avantajlara sahip bulunmaktadır [24].



Şekil 2.5. Türkiye Bor Havzalarındaki Bor Minerallerinin Dağılımı [22]

Şekil 2.4.'te de görüldüğü gibi Türkiye borat yataklarının ayrıntılı mineralojileri önemli derecede farklılıklar göstermektedirler. Yaygın bir kalsiyum borat olan kolemanit, Kırka dışındaki tüm borat yataklarında egemen mineraldir [22].

2.2.1. Emet bor yatakları

Kütahya il sınırı içindeki bulunan bu yataklar toplamda 4 ana gruba ayrılır. Bunlar; Espey-Killik Mevkii, Hisarcık Yöresi, Merkezşihlar Köyü Yöresi ve Hamamköy Yöresi'dir. Bu yataklardaki öncelikli çıkan bor minerali kolemanittir [27].



Şekil 2.6. Kolemanit Minerali [79]

Emet bor yataklarının toplam rezervi 345 milyon ton dolayındadır. Ortalama B_2O_3 %40 civarındadır [28].

2.2.2. Kırka bor yatakları

Eskişehir ili sınırlarında bulunan Kırka bucağının 4,5 km batı tarafında kalan Sarıkaya adlı yörede bulunmaktadır. Önemli bor mineralleri üleksit ve tinkaldir. Kolemanit de mevcuttur.



Şekil 2.7. Üleksit Minerali [80]

Dünyanın en büyük rezervlerinden biri olan Kırka–Sarıkaya boraks yatağı, 1950-1960 yılları arasında vatandaşlar tarafından yapılan ruhsatlı aramalar sonucu bulunmuştur [29].



Şekil 2.8. Tinkal (Boraks) Minerali [81]

2.2.3. Kestelek bor yatakları

Kestelek kolemanit yatakları, Bursa ilinin Mustafa Kemalpaşa ilçesinin güneydoğusunda kalmaktadır. Yatakta çoğunlukla bor minerali olarak kolemanit; az miktarda ise hidroborasit, probertit, ve üleksit saptanmıştır. Yatağın ortalama tenörü %29,4 B₂O₃'tür [28].

2.2.4. Bigadiç bor yatakları

Yataklar, Balıkesir ili Bigadiç ilçesinin kuzeydoğusunda yer almaktadır. Bigadiç borat havzası yaşlı neojen tektonik bir gölün kapladığı alandır. Yataklarda; marn, borat, kil ve tuf ardışık dizilmişlerdir. Boratlar 1-3 m kalınlıkta tabakalar halinde killer arasında yer alır. Başlıca mineraller kolemanit ve üleksittir. Kolemanit yataklarındaki arsenik oranı çok düşüktür ki bu özellik cevherin önemini artırmaktadır [28].

Yatakların rezerv durumu;

Kolemanit : Toplam 58 milyon ton, ortalama % 30 B₂O₃

Üleksit : Toplam 11 milyon ton, ortalama % 30 B₂O₃

2.2.5. Sultançayır bor yatakları

Sultançayır Türkiye'nin en eski bilinen bor yataklarından bir tanesidir. Bu yataklar 1954 yılında rezervin bittiği gerekçesiyle kapatılmıştır [30].

Çizelge 2.3. Türkiye Bor Tuzu Rezervleri ve B₂O₃ Bazında Havzalara Göre Dağılımı (x 1000)

YERİ	REZERV	TENÖR % B ₂ O ₃	B ₂ O ₃ BAZINDA REZERV	TOPLAM REZERVDE ORANI
EMET	886.743	35	310.360	% 38,64
BİGADIÇ	1.029.722	35	360.403	% 44,86
KESTELEK	8.142	35	2.850	% 0,36
KIRKA	518.535	35	129.634	%16,14
TOPLAM	2.443.142		803.247	% 100

2.3. Türkiye Bor Endüstrisi

Türkiye'nin sahip olduğu madenler içerisinde, rezerv ve üretim kapasitesi, yüksek tenörü, rezerv büyüklüğü, işletme kolaylıkları ile gerek kalite ve çeşitlilik, gerekse de üretim maliyetlerindeki rekabet üstünlükleri açısından dünyada söz sahibi olabileceği en önemli maden, kuşkusuz - dünya rezervinin %72'sine sahip olması sebebiyle - bor cevherleridir [31].

Dünya bor rezervlerinin %65-77'i Türkiye'dedir ve bu rezervler Dünya'nın en kaliteli ve en kolay elde edilen rezervleridir [24].

2.3.1. Türkiye bor madenleri tarihçesi

Kronolojik olarak bor madencilik tarihimizi incelemek gerekirse;

- 1861 İlk Osmanlı Maden Yasası
- 1864 Kaliforniya'da ilk ticari bor üretimi
- 1865 Aziziye/Susurluk bölgesindeki pandemit adlı kalsiyum boratın işletme hakkının “Compaigne Industrielle Desmazures” şirketine verilmesi, böylelikle Türkiye'de ilk bor madenciliğinin başlaması. Şirketin Türkiye orijinli madeni kullanarak Fransa'da bir boraks rafineri tesisi kurması
- 1872 Nevada ve Kaliforniya'da ilk üleksit cevherinin bulunması ve üretimin başlaması
- 1881 Death Valley Boraks rezervinin bulunması
- 1885 Borate / Kaliforniya bor rezervinin bulunması “Twenty Mule Team” yıllarının başlangıcı
- 1887 Compaigne Industrielle des Mazures'e Aziziye rezervi işletme hakkının 50 yıllık süre ile verilmesi
- 1887 Sultançayır rezervinin Charles Hanson & Co. Şirketi tarafından işletmeye alınması
- 1887 İngiltere'de kurulan The Borax Company şirketinin Compaigne Industrielle des Mazures Aziziye rezervinde çoğunluk hissesini alması
- 1899 Borax Consolidated Limited (BCL) şirketinin kurulması
- 1899 Desmazures'e ait sahaların BCL tarafından alınması
- 1913 Kramer Bor yataklarının bulunması
- I. Dünya savaşı yılları, ABD 110.000 ton/yıl boraks ile dünyanın en büyük üreticisi idi.

- 1935 Türkiye’de maden arama ve işletme faaliyetlerini yapmak üzere Etibank ve MTA’nın kurulması
- 1951 Bigadiç Kolemanit rezervlerinin özel şirketler tarafından işletilmeye başlanması
- 1954 BCL’in Türkiye’deki madencilik faaliyetlerini geliştirmek amacı ile Türk Boraks Madencilik A.Ş.’yi kurması
- 1954 Sultançayırı maden ocağının kapatılması
- 1958 Etibank Emet yataklarından ilk cevherin üretimi
- 1959 Türkiye’nin ilk cevher ihracatı
- 1960 Türk Boraks Madencilik A.Ş. ve Türk ortakları tarafından Kırka Sodyum Borat yataklarının bulunması
- 1964 Etibank’ın 20.000 ton/yıl boraks dekahidrat kapasiteli ilk tesisinin işletmeye alınması
- 1968 Etibank’ın 6.000 ton/yıl kapasiteli ilk borik asit tesisinin devreye alınması
- 1968 Bakanlar Kurulu kararı ile Türk Boraks Madencilik A.Ş.nin tüm maden arama ve işletme haklarının Etibank’a devri
- 1975 Bandırma Sodyum Perborat Tesisinin İşletmeye Alınması
- 1978 2172 sayılı yasa ile Bor rezervlerinin tüm madencilik ve işletme haklarının Etibank’a verilmesi
- 1984 Kırka I. Bor Türevleri Tesisinin işletmeye alınması
- 1987 Bandırma II. Borik Asit Tesisinin işletmeye alınması
- 1996 Kırka II. Boraks pentahidrat tesisinin işletmeye alınması
- 2001 Kırka III. Boraks pentahidrat tesisinin işletmeye alınması
- 2004 Emet Borik Asit Tesisinin devreye alınması [14].

Anadolu'nun madencilik potansiyelinin ortaya konulmasına ve işletilmesine yönelik çalışmaların tarih öncesi çağlardan günümüze kadar verilen uğraşın izlerini yurdun her köşesinde görmek mümkün olmaktadır. Türkiye’de madencilğe yönelik bulgular M.Ö. 7000 yıllarına kadar uzanmaktadır. Doğu Anadolu'dan çıkartılan obsidiyenlerin cilalı taş devrinde takas yoluyla civar kavimlere satışı da dikkate alınır ise dünya madenciliğinde Anadolu medeniyetlerinin önemi çok daha açık bir şekilde ortaya çıkmaktadır.

Anadolu’nun bereketli topraklarında yaşamış ve madencilikte yükselmiş Eti Uygarlığından esinlenerek, adını Ulu Önderimiz Atatürk’ün verdiği Etibank (Eti Maden İşletmeleri), Ülkemiz madencilik sektöründe faaliyetleri ile önemli bir yere sahiptir.

Dünya ekonomik krizinin ve ülkemizde kurtuluş savaşının yaşandığı dönemin hemen akabinde, Atatürk'ün çağları aşan ileri görüşü ile sanayileşme ve bunun motoru olan doğal kaynaklar ve finans olgularını bir arada sağlayan Etibank, 14.06.1935 tarihinde 2805 sayılı Kanunla kurulmuş olup 1998 yılının başında yeniden yapılandırılarak Eti Holding A.Ş., Ocak 2004 yılında tekrar yeniden yapılandırılarak Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü adını almıştır [29].

Türkiye'nin bor cevherleri ve konsantre tüketimi büyük ölçüde tüketildiği rafine bor bileşiklerinin yıllık üretimi ile değişmektedir. Büyük bir kısmı ihraç edilen rafine bor bileşiklerinin tüketim miktarı, yıllık bor cevher ve konsantreleri üretiminin % 85-90'ıdır. Bunun dışındaki sektörlerde tüketilen bor cevherleri ve konsantresi miktarı diğer sanayileşmiş ülkelerde olduğundan daha azdır [28].

Devlet kuruluşu olan Eti Maden, Türkiye'deki tek bor üreticisi ve pazarlayıcısı durumundadır ki; Türkiye'deki konsantre ve rafine bor üretimi sadece Eti Maden'e ait Kırka, Emet, Bandırma, Bigadiç ve Kestelek işletmelerinde yapılmaktadır [31].

2.3.2. Emet Bor İşletme Müdürlüğü

Emet Bor İşletme Müdürlüğü üretim tesisleri, Emet ilçesinin 4km kuzeyindeki Espey ve 12 km güneyindeki Hisarcık ilçesinde kurulmuş olup, Kütahya'ya 100km mesafededir. Emet bölgesinde yapılan kolemanit üretimi iki adet açık işletme (Espey ve Hisarcık Açık Ocakları) tarafından yapılmaktadır. Bu ocaklardan çıkarılan cevherler, konsantratör tesislerinde zenginleştirildikten sonra, bir bölümü konsantre ürün olarak satılmakta, diğer bölümü ise işletme bünyesindeki tesislerde borik asit üretiminde kullanılmaktadır [31].

İşletmenin Hisarcık ve Espey açık ocaklarında yılda ortalama 1.000.000 ton %28-30 B₂O₃ tenörlü tüvenan kolemanit cevheri üretilmektedir. Üretilen ürünlerin çoğu 120.000 ton/yıl kapasiteli tesiste Borik Asit üretiminde kullanılmaktadır. Bir miktar ürün de iç ve dış piyasanın konsantre kolemanit ihtiyacı için işlenmektedir [25].

2.3.3. Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü

Balıkesir iline bağlı Bigadiç ilçesi dahilindedir. 1976 yılında faaliyete başlamış olup, halen üç adet açık işletme maden ocağından yılda 800.000 ton %29-31 B₂O₃ tenörlü tüvenan kolemanit ve üleksit cevheri üretilmektedir. Bünyesinde bulunan maden yataklarından çıkardığı tüvenan cevheri 1980 yılında devreye giren ve halihazırda 650.000 ton/yıl kapasiteli konsantratör tesisinde zenginleştirilerek konsantre kolemanit , konsantre üleksit; 1998 yılında

devreye alınan ve şu anda kapasitesi 300.000 ton/yıl kapasiteye çıkarılmış öğütme tesisinde öğütülmüş kolemanit ve öğütülmüş üleksit üretilmektedir [25].

2.3.4. Kırka Bor İşletmeleri Müdürlüğü

Eskişehir ili, Seyitgazi ilçesi, Kırka beldesinde bulunmaktadır. 1970 yılında şantiye faaliyetine geçilen işletmede, 1975 yılından itibaren konsantratör tesisinde konsantre tinkal üretimine; 1984 yılında devreye alınan Bor Türevleri Tesisi ile katma değeri yüksek bor ürünlerinin üretimine geçilmiştir. İşletme açık ocağından yılda ortalama 2.000.000 ton %26 B₂O₃ tenörlü tüvenan tinkal cevheri üretilerek, 600.000 ton/yıl kapasiteye ulaşan tesislerde rafine ürüne (Boraks Pentahidrat) dönüştürülmektedir [25].



Şekil 2.9. Eti Maden Kırka Bor İşletmelerinden bir görünüm [25]

2.3.5. Kestelek Bor İşletme Müdürlüğü

Bursa iline bağlı Kemalpaşa ilçesinin Kestelek beldesinde bulunmaktadır. İşletme açık ocağından yılda 200.000 ton % B₂O₃ tenörlü tüvenan kolemanit cevheri üretilmektedir. Üretilen tüvenan cevher 100.000 ton/yıl kapasiteli konsantratör tesisinde zenginleştirilerek konsantre kolemanit üretilmektedir [25].



Şekil 2.10. Eti Maden Kestelek İşletmelerinden bir görünüm [25]

2.3.6. Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğü

Balıkesir iline bağlı Bandırma ilçesinde 1967 yılından beri üretim faaliyetinde bulunmaktadır. Bor minerallerinin katma değeri yüksek, rafine bor ürünlerine dönüşmesi amacı doğrultusunda tesislerde; Boraks Dekahidrat, Boraks Pentahidrat, Borik Asit, Sodyum Perborat ve Bor Oksit üretmekte olup, büyük miktarı ihraç edilmektedir. Diğer bor işletme müdürlüklerinin ürünleri de buradan ihraç edilmektedir [25].

Ürünleri;

- Boraks Dekahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)
- Boraks Pentahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)
- Borik Asit (H_3BO_3)
- Sodyum Perborat Tetrahidrat ($\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)
- Sodyum Perborat Monohidrat ($\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
- Sülfirik Asit (Teknik – Saf) (%93-%98,5 H_2SO_4)
- Kalsine Pirit Külü ($\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$)

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, üretim yelpazesinde yer alan bor ürünlerinin üretim proseslerini, pazarda talep edilen kalite ve özelliklere, günümüz teknolojilerine ve bor cevherlerinin değişen özelliklerine uygun olarak sürekli değiştirmektedir.

Eti Maden İşletmeleri maliyetleri arttıran pahalı yatırımlar yerine, mevcut altyapı kullanılarak düşük maliyetli yeni yatırımlar ve tevsiî yatırımlar yapmayı yatırım politikası olarak benimsemiştir. Bu kapsamda 2007 yılında 100.000 ton/yıl kapasiteli “Bigadiç II. Bor Öğütme Tesisi”, 14.000 ton/yıl ilave kapasite ile “Bandırma Sodyum Perborat Tesisi Tevsiî”, 325.000 ton/yıl ilave kapasite şile “Bigadiç Konsantratör Tesisi Kapasite Artırımı”, “Kırka Paketleme ve Ambar Binası”, “ Bandırma İhraç Stok Sahası”, “ Kırka Yeni Atık Göleti”, “Kalsine Tinkal Pilot Tesisi” yatırımları tamamlanarak açılışları yapılmış ve üretime devam edilmektedir [25].

2003 yılından itibaren gerek dünya ekonomisindeki canlanmanın gerekse bazı bölgesel ekonomilerin güçlü büyümesinin etkisi ile artış eğilimine girmiş olan bor satışlarının bu eğilimi, yaşanan ekonomik krize ve bor tüketiminin yoğun olduğu bazı ekonomilerde 2008 yılının son aylarında yaşanan talep daralmasına rağmen 2008 yılında da devam etmiştir. Doğru ürün

karmasının pazara sürülmesi sayesinde artan talepten mümkün olan en yüksek seviyede faydalanılmış ve satışların miktar bazında %10, tutar bazında %35 artırılması sayesinde Eti Maden 2008 yılında da dünyanın en büyük bor tedarikçisi konumunu sürdürmüştür [25].

2.4. Bor Bileşikleri ve Kullanım Alanları

2.4.1. Bor bileşikleri

Bor mineralleri, bünyelerinde değişik oranlarda bor oksit (B_2O_3) içeren mineraller olup, ülkemizde yaygın olarak bulunan bor mineralleri; tinkal, kolemanit ve üleksittir. Toz deterjan sanayinde aktif oksijen taşıyıcısı olarak kullanılan sodyum perborat dışında, bor ürünlerinin nihai kullanımında asıl işlev bünyelerdeki B_2O_3 içeriği olduğu için, çeşitli bor ürünlerinin birbirlerini ikame özelliği mevcuttur [32].

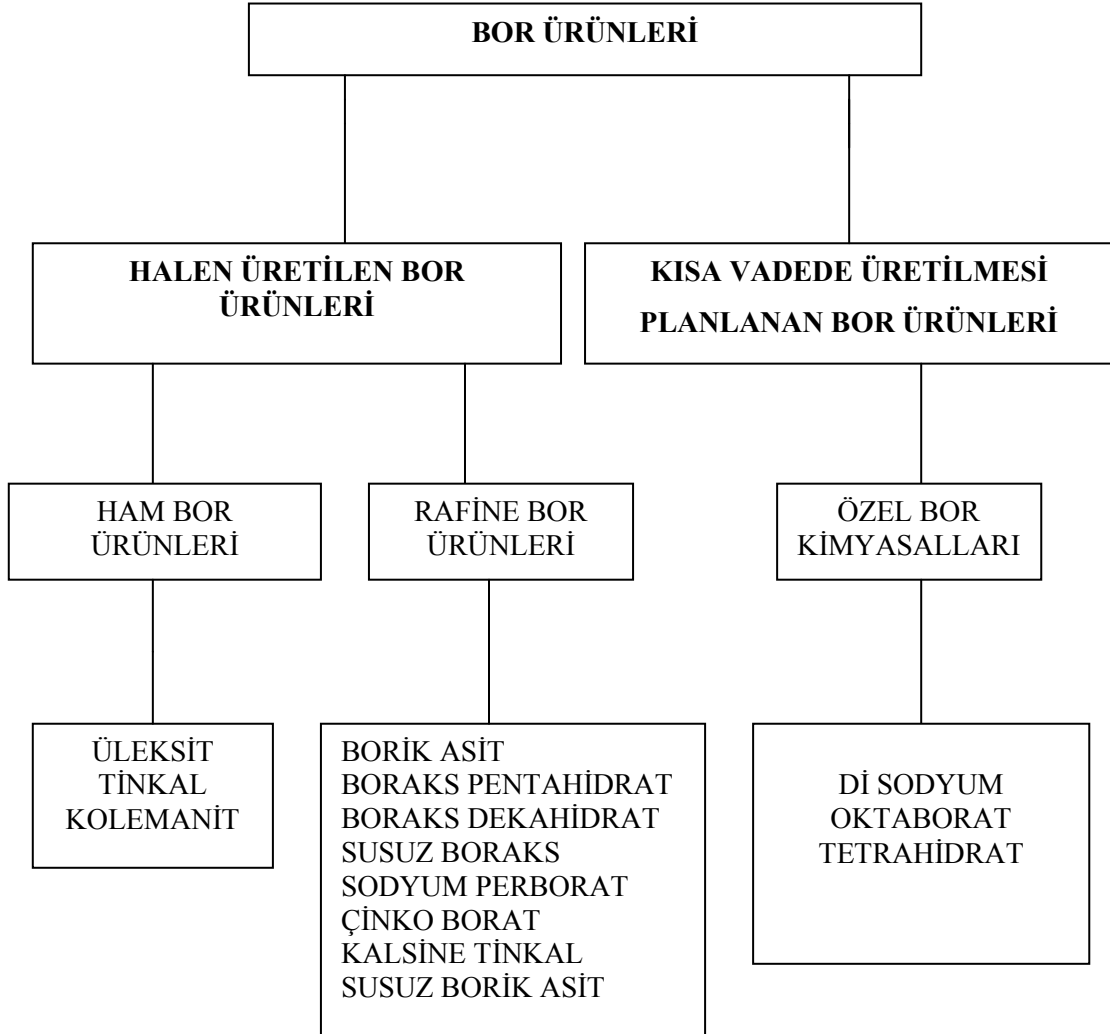
Bor mineralleri, endüstrinin değişik kesimlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Böylesine yaygınlaşmış kullanım alanlarına sahip olması, borun, ham ve rafine edilmiş ürünlerinin üretiminin son yıllarda hızlı biçimde artmasına neden olmuştur. 21. yüzyıldaki teknolojik gelişmeler sürdürdüğü sürece bu üretim artışının da giderek artacağı kesindir.

Günümüzde çok yaygın olarak evlerde ve endüstride kullanılan temizleyiciler ile cam ve seramik yapımında en yaygın biçimde kullanılan borların tüketimi nüfusun artması ve dayanıklı malların kullanımı ile yakından ilgilidir [22].

Çizelge 2.4. Dünya Genelindeki Ticari Rafine Bor Ürünleri [22]

ÜRÜN	FORMÜL	% B_2O_3
Boraks Dekahidrat	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	30,5
Boraks Pentahidrat	$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$	47,8
Borik Asit	H_3BO_3	56,3
Susuz Boraks	B_2O_3	100
Sodyum Perborat	$NaBO_3 \cdot 4H_2O$	22,0
Susuz Ham Boraks	$Na_2B_2O_3$	69,2

Çizelge 2.5. Türkiye’de Üretilen Bor Ürünleri [14 ve 25]



Bor bileşiklerini dört ana başlık altında incelersek;

• **Tabii Boratlar :**

1. Tinkal
2. Kolemanit
3. Üleksit

• **Rafine Boratlar :**

1. Boraks Pentahidrat
2. Boraks Dekahidrat
3. Susuz Boraks

4. Borik Asit

5. Sodyum Perborat

• **Özel Bor Kimyasalları**

1. Elementel Bor

2. Bor Karbür

3. Bor Halidler

4. İnorganik Boratlar

5. Fluoroboratlar

6. Borik Asit Esterler

7. Organobor Bileşikleri

8. Bor – Azot Bileşikleri

• **Özel Bor Ürünleri**

1. Sodyum Borhidrür

2. Çinkoborat

3. Bortriklörür, Bortriflörür

4. Trimetilborat

2.4.2. Bor Bileşiklerinin Kullanım Alanları

Günümüzde bor birçok sanayi dalında kullanılmaktadır. Bunların başında cam elyafı sanayisi, borosilikat camlar, emaye-sırlama, tarım, deterjan ve diğer sektörler gelmektedir.

Çizelge 2.6. Dünya Bor Tüketiminin Sektörel Dağılımı [29]

KULLANIM ALANI	DAĞILIM	
	MİKTAR	%
	Bin Ton (B ₂ O ₃)	PAY
Yalıtım tipi cam elyafı	440	24,4
Tekstil tipi cam elyafı	370	20,6
Borosilikat camlar	165	9,2
Emaye – Sır	350	19,4
Tarım	120	6,7
Deterjan	95	5,3
Diğer alanlar	260	14,4
TOPLAM	1.800	100

2.4.2.1. Cam ve seramik sanayi

Bor bileşikleri cam sanayisinde borosilikat camları yapımında sıkça kullanılırlar. Borosilikat camları düşük termal genleşme katsayısına sahip olduğu için cam malzemelerin ısı şokuna karşı daha dirençli olmalarını sağlamaktadır [34].

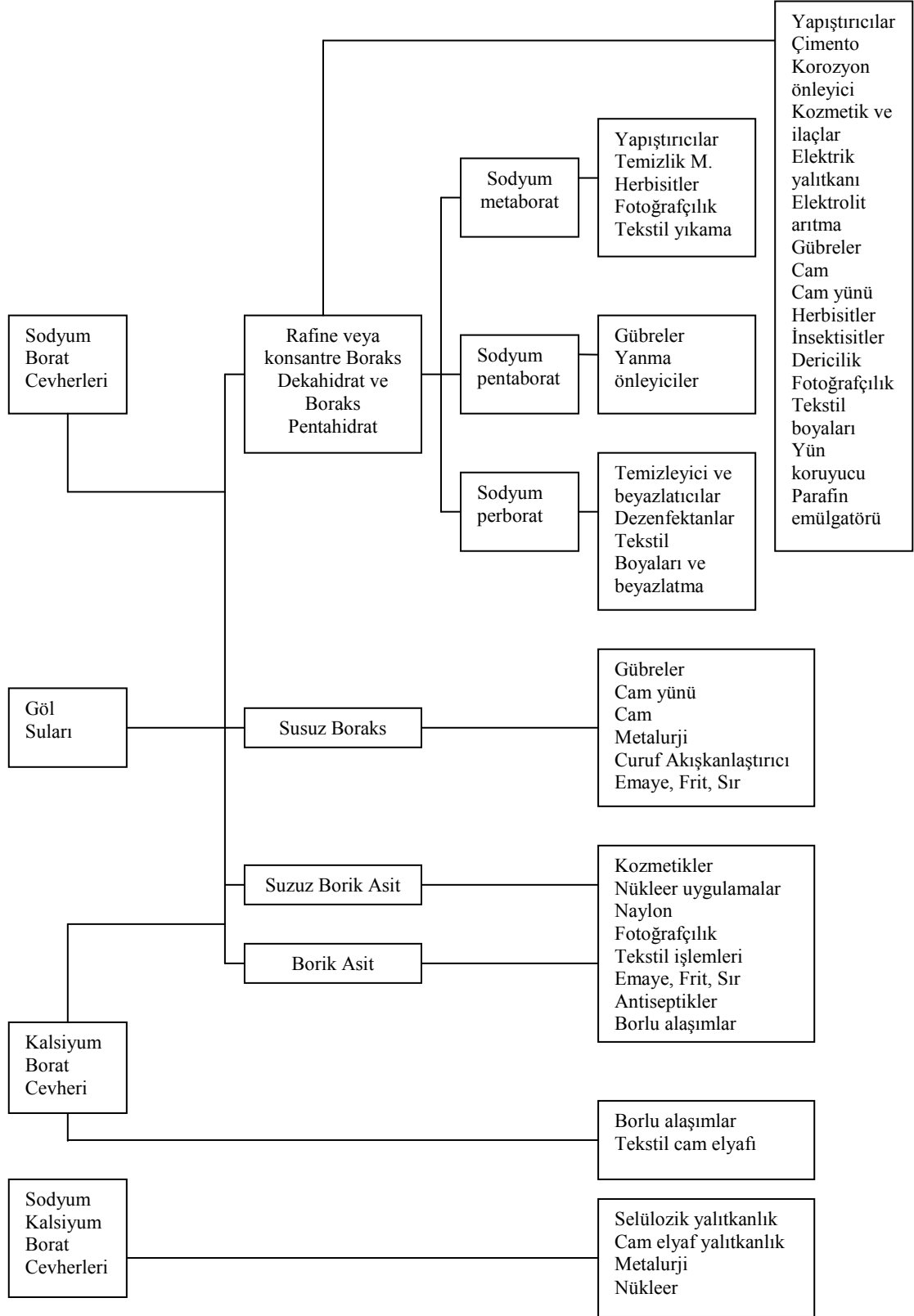
Bor oksit, boraks, kolemanit ve diğer sodyumlu borlar ise seramik sırlarının üretiminde kullanılmaktadır [3].

Bor oksit bileşiği, cam elyafı ürünlerin ısıya karşı direncini, sağlamlıklarını ve kimyasallara karşı direncini arttırdığı için kullanılmaktadır. Cam sanayisi, dünyada bor kullanımı bakımından başı çeken bir sanayi koludur [35].

2.4.2.2. Temizlik ürünleri sanayi

Sodyum perborat, çamaşır deterjanlarında, kuru temizleme deterjanlarında, temizlik ürünlerinde ve beyazlatıcılarda aktif oksijen kaynağı sağlaması nedeniyle kullanılmaktadır [35].

Çizelge 2.7. Bor Bileşiklerinin Kullanım Alanları [33]



2.4.2.3. Yanmayı geciktirici maddeler

Çinko borat bileşiği, plastik ürünlerde bor bazlı yanmayı geciktirici ajan olarak kullanılmaktadır. Bu en çok PVC üretiminde mevcuttur. Bor bileşikleri, plastik ve kauçuk sektöründe çeşitliliğe sebep olduğu için de tercih edilmektedir. Borik asit ise, pamuk yataklarda ve ahşaplarda yanmayı geciktirici ajan olarak kullanılmaktadır [35].

2.4.2.4. Tarım

Bor, bitkide çiçek açmanın kontrolü, meyve gelişimi, çimlenme, bitkinin tekrar üretimi ve polen gelişimi gibi konularda gerekli bir maddedir. Ülke içi tüketimlerde, gübrelerde tahmini oranı %2 civarındadır. Bor katkılı gübrelerin varlığında mısır rekoltesini 4 katına çıkarırken, pamuk rekoltesini de hektar başına 560 kg arttırmıştır [35].

Aynı zamanda bor tarım sektöründe haşerelerle ve zararlı bitkilerle mücadelede de kullanılmaktadır [3].

2.4.2.5. Mühendislik uygulamaları

Bor karbür bileşiği zırh üretiminde kullanılmaktadır. Bor nitür bileşiği ise, çok sert bir bileşik olduğu için aşındırıcı etkisinden faydalanılmaktadır. Aynı zamanda çok yüksek sıcaklıklara karşı da dirençlidir.

Bor lifleri, güçlü yapıları ve hafif malzemeler olmaları sebebiyle uzay araçları ekipmanları üretiminde kullanılmaktadır. Sınırlı olarak da golf sopaları ve balık oltalarında kullanılmaktadır. Magnezyum diborür (MgB_2) bileşiği, 2001 yılında süper iletkenlik sağlayan bir materyal olarak bulunmuştur [34]. Borazin ($B_3N_3H_6$) bileşiği, bor nitür kaplamalarında öncü bileşen olarak kullanılmaktadır. Bor oksit, korozyon önlemede kullanılırken; boratlar su arıtma kimyasalları üretiminde kullanılmaktadır. Borik asit ise, kozmetikten tutun da eczacılığa kadar bunun da yanında tuvalet ürünleri üretimine varan çok geniş bir yelpazede kullanımı söz konusudur [35].

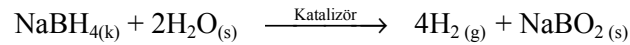
2.4.2.6. Borlu yakıtlar

Dünya'nın bugünkü enerji gereksiniminin büyük kısmını karşılayan fosil yakıtlar (petrol, doğal gaz ve kömür) hızla tükenmektedir. Ayrıca bunların yanma ürünleri sera etkisi gibi bir küresel probleme sebep olmaktadır. Bu durum, insanlığı yavaş yavaş hidrojen enerjisi sistemleri üzerinde birleştirmektedir. Bor, bir hidrojen yakıtı için çok ideal bir hidrojen taşıyıcısıdır. Borun hidrojen taşıyıcısı olarak kullanımındaki hammaddeler saf su ve sodyum

borhidrür (NaBH_4) bileşimidir. Bu karışımın tepkimeye girmesi için katalizörler kullanılmaktadır. Bilinen katalizörler ise;

- Metal buzları
- Peltelenmiş platin
- Aktifleştirilmiş karbon
- Pt – LiCoO_2 'dir.

Yakıt eldesi yönteminde; sodyum borhidrür'ün su ile karıştırılması sonucu elde edilen sıvı yakıt olarak kullanılır. Söz konusu yakıtın kimyasal reaksiyonu;



Reaksiyon yan ürünü olan sodyum metaborat, süt benzeri renkte çevre kirliliği yapmayan bir sıvıdır. Sodyum borhidrür'ün diğer hidrürlere göre farklı avantajları vardır. Bunlardan birincisi, kararlı yapısı ve kolay taşınabilirliğidir. Bir diğer avantajı ise NaBH_4 'ün daha fazla hidrojen taşıyor olmasıdır. Ağırlıkça % 10,9 oranında hidrojen taşıması, sodyum borhidrür'ü yakıt üretimi için cazip kılmaktadır.

Söz konusu teknolojinin avantajları şunlardır;

- Kullanılan karışımın içinde çözelti halinde bulunan sodyum borhidrür ve sodyum metaborat çözeltilerinin yanıcı olmaması
- Tepkimelerin kolayca kontrol edilebilmesi
- Kullanılan hidrojenin yarısının sodyum borhidrür'den; diğer yarısının ise sudan alınması (100 g NaBH_4 'ten 21 g H_2)
- Katalizörün defalarca kullanılmaya uygun olması
- Reaksiyon sonucu ortaya çıkan sodyum bor tuzunun kolaylıkla yeniden sodyum borhidrür üretiminde kullanılabilmesi
- Sodyum borhidrür'deki ağırlık/enerji oranının benzindeki orana yakın olması

Bu yakıt sistemi yüksek enerji yoğunluğu ve mükemmel güvenlik özellikleri nedeniyle tüm dünyanın gözdesi olma konumundadır [36, 37 ve 38].

Ayrıca; 1960'larda ABD Hava ve Deniz Kuvvetlerince ortaklaşa yürütülen Zip Yakıtları Projesi çerçevesinde geliştirilen yakıtlar, yaklaşık aynı tarihlerde üretilen XB-70 Valkyrie bombardıman uçağı ve SR-71 Blackbird süpersonik casus uçaklarında kullanılmıştır. Pentaboran ve Etilboran olarak isimlendirilen Bor katkılı yakıtlar kullanılarak uçakların hem hızları hem de uçuş mesafeleri arttırılmıştır. 80'li yıllarda kullanılmaya başlanan ve radarda görülmeyen F-117 "Stealth Fighter" bombardıman uçağı ile Tomahawk füzelerinde de Bor katkılı yakıtlar kullanılmaktadır [43].

2.4.2.7. Diğer kullanım alanları

Ahşap, malzeme prezervasyonu için sodyum oktaborat kullanılır. % 30'luk sodyum oktaborat çözeltisi ile muamele görmüş tahta malzeme yavaş yavaş kurutulursa bozunmadan ve küllenmeden uzun süre kullanılabilir.

Atom reaktörlerinde borlu çelikler, bor karbürler ve titan-bor alaşımları kullanılır.

Paslanmaz borlu çelik, nötron absorbanı olarak tercih edilmektedir. Yaklaşık her bir bor atomu bir nötron absorbe etmektedir.

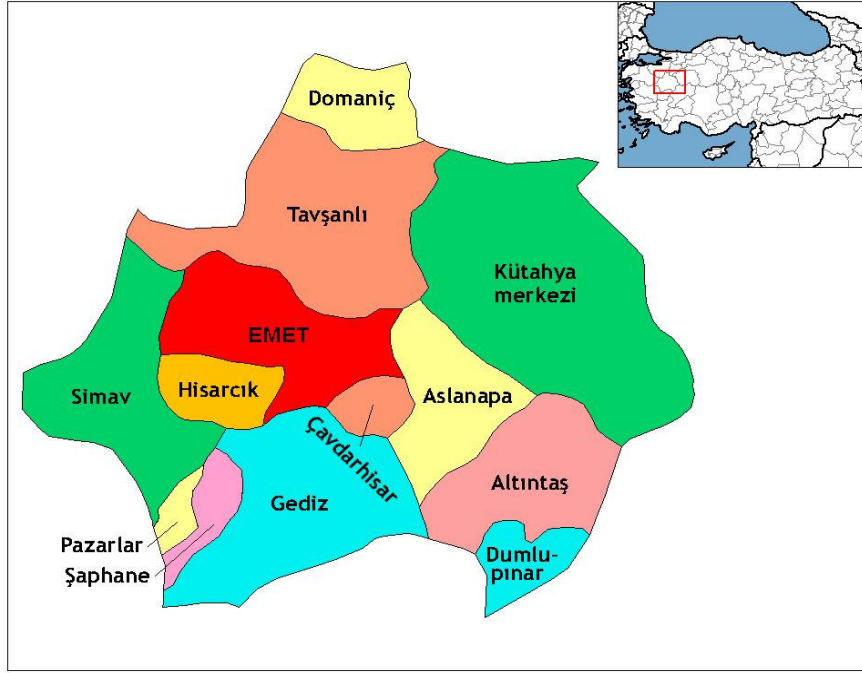
Atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ve reaktörün alarm ile kapatılmasında (^{10}B) bor kullanılır [28].

Nükleer santrallerde bir tehlikeye karşı güvenlik amacıyla atık toplayıcı reaktör kontrol çubuklarında ve nötron emicilerde kullanılır.

Bor hemen hemen tüm kozmetik ürünlerinin kullanımı sonrası dayanımını arttırdığı için kullanılmaktadır. Bunlara örnek olarak; ruj, fondoten ve oje üretimi gösterilebilir [25].

3. EMET – HİSARCİK BÖLGESİNDE BOR ÜRETİMİ VE TEKNOLOJİSİ

Emet ilçesi, Kütahya ilinin bir ilçesi olup; kuzeyde Tavşanlı, güneyde Gediz, batısında Hisarcık ve Simav, doğusunda ise Aslanapa ilçeleri ile komşudur.



Şekil 3.1. Kütahya İli Haritası ve Emet İlçesi [82]

Emet ilçesindeki bor kaynaklarının üretiminde Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü 1958 yılından beri faaliyette bulunmaktadır. Etibank'a devredilen sahalar; güneyde Hisarcık'a 4 km mesafedeki Hamamköy ile kuzeyde Emet'e 3.5 km mesafedeki Espey bölgesini içine almaktadır. Espey bölgesinde 1969 yılından itibaren üretim yapılan olan yeraltı ocağı; 1990 yılında açık işletmeye dönüştürülmüştür. 1973 yılında Hisarcık ve 1997 yılında ise Espey Konsantratörü devreye alınmıştır [40].

Bu tesiste, Espey ve Hisarcık bölgesinde kolemanit üretilmekte; burada üretilen kolemanitlerin çoğu da 120.000 ton / yıl üretim kapasitesi ile kurulu fabrikada borik asit üretiminde kullanılmaktadır [25].

Emet yöresinde iki farklı kolemanit maden ocağı yer almakta ve bu ocaklardan farklı fiziksel ve kimyasal özelliklerde kolemanit konsantresi üretilmektedir.

Ocakların yakınına kurulmuş olan konsantratör tesisleri tüvenan kolemanit cevherindeki faydalı bileşen (%B₂O₃) tenörünü % 25-30'lardan % 40-45'lere yaklaşık % 75-80'lik verimle çıkartabilmektedir. Ayrıca Espey bölgesinde kurulmuş olan Borik Asit Fabrikasında Emet (Espey – Hisarcık) yöresindeki kolemanit konsantrelerinden sülfürik asit yardımıyla yarı mamul bir madde olan Borik Asit üretilmektedir [39].

3.1. Kolemanitin Zenginleştirilmesi

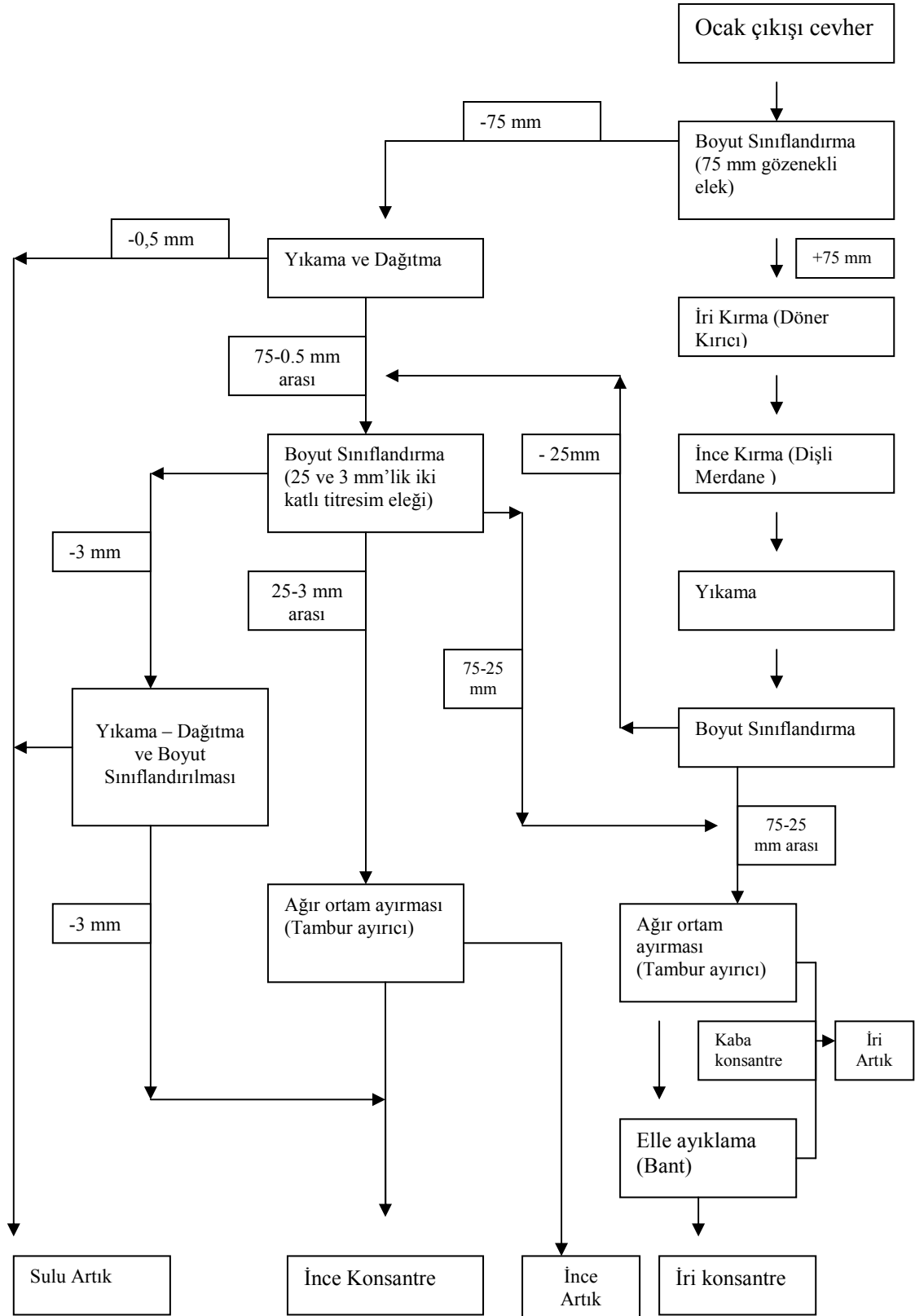
Kolemanit, Ca₂B₆O₁₁.5H₂O formülüne sahip bir borat mineralidir. Genellikle beyaz ve sarımsı gri renklerde bulunur. 4-4,5 mohs birimi cinsinden sertliğe sahip olup, ilk olarak 1884 yılında ABD Death Valley'de William Tell Coleman tarafından bulunmuş ve isimlendirilmiştir [41].

Emet'te ise 200.000 ton, Hisarcık konsantre cevheri ve 56.000 ton Espey arsenikli cevheri olmak üzere iki farklı ürün elde edilir [29].

Emet bölgesinde yapılan kolemanit üretimi iki adet açık işletmeden (Espey ve Hisarcık) yapılmaktadır. İşletmede basamak genişliği 12 m, basamak yüksekliği 10 m, genel şev açısı 45° ve basamak şev açısı 80° olarak seçilmiştir. Üretilen tüvenan cevheri zenginleştirmek amacı ile açık işletmenin bulunduğu Hisarcık bölgesine kurulan konsantratörde yapılan başlıca işlemler kırma, klasifikasyon ve yıkama'dan oluşmaktadır. Hisarcık'daki açık işletmeden elde edilen tüvenan tenörü yaklaşık % 29 B₂O₃ olup, Konsantratör Tesis'i çıkış tenörü % 41 dolayında gerçekleşmektedir [43].

Çizelge 3.1. 'deki akım şemasına göre; ocak çıkışı kolemanit cevheri ilk olarak 75 mm'lik elekten geçirilmekte; elek altı, dağıtma ve yıkama için kütüklü yıkayıcıya beslenmektedir. Elek üstü ise iki kademeli kırma ile 75 mm altına indirilip yıkandıktan sonra 25 mm'lik elekten elenmektedir. 75-25 mm'lik ürünün ağır ortam ayırmasına tabi tutulmasıyla elde edilen kaba konsantre elle ayıklama ile nihai iri konsantre haline getirilmekte, ağır ortam ve elle ayıklama artıkları da iri artık olarak atılmaktadır. (Ağır ortam ayırması, tesisin bugünkü tertibinde devre dışı bırakılmıştır.) Kütüklü yıkayıcıdan taşan – 0,5 mm atılmakta, 75-0,5 mm'lik ürün iri devreden gelen – 25 mm ile birleşerek, 23 ve 3 mm'lik iki katlı elekte boyuta göre sınıflandırılmaktadır. 75-25 mm'lik ürün ilk ağır ortam banyosuna, 25-3 mm'lik kısım ise ikinci ağır ortam banyosuna beslenip, ince konsantre ve ince artık elde edilir. –3 mm'lik cevher boyut sınıflandırıcıda irisini pervaneli karıştırıcıda dağıttıktan sonra elek üzerinde yıkanarak 3 mm altında ince konsantre elde edilmektedir [29].

Çizelge 3.1. Emet Kolemanit Konsantratör Tesisi Akım Şeması [29]

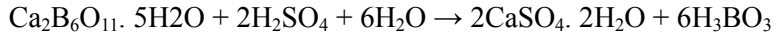


3.2. Borik Asit Üretimi Teknolojisi

Birçok sanayi alanında kullanılan Borik asit [H_3BO_3 - $B(OH)_3$], dünyanın çeşitli yerlerinde olduğu gibi Türkiye’de de üretilmektedir. Borik Asit; antiseptikler, bor alaşımları, nükleer, yangın geciktirici, naylon, fotoğrafçılık, tekstil, gübre, katalist, cam, cam elyafı, emaye, sır sanayilerinde kullanılmaktadır.

Emet bor işletmelerinde borik asit kolemanitten üretilmektedir.

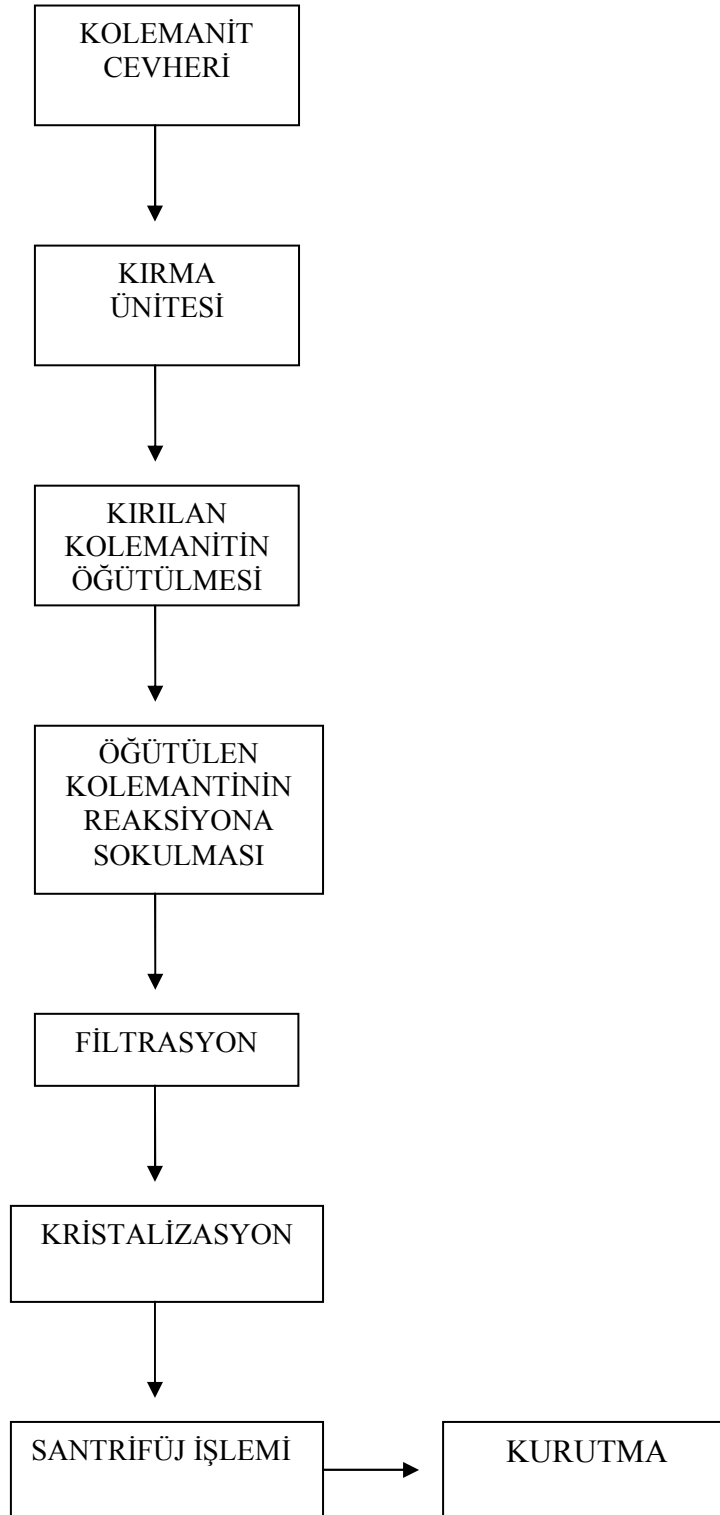
Kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyonundan aşağıdaki tepkime gereğince borik asit üretimi yapılmaktadır.



Borik asitin kolemanitten üretiminde, Çizelge 3.2.’de olduğu gibi cevher kırılmakta, kalsine edilmekte ve ince toz haline getirilmektedir. Daha sonra seyreltilmiş ana çözelti ve sülfürik asit ile hızla karıştırılarak reaksiyona sokulmaktadır. Yan ürün kalsiyum sülfat çökeltme ve filtrasyon ile ayrılır.

Reaksiyon sonucu üretilen borik asit, ana çözeltiyi uygun sıcaklığa soğutarak kristallendirilmektedir. Prosesin yan ürünü kalsiyum sülfat buharlaştırma ile kristallendirilmekte ve pazarlanabilmektedir [43].

Çizelge 3.2. Kolemanitten Borik Asit Üretimi Prosesi [44]



4. EMET BOR İŞLETMELERİNİN ÇEVRE KİRLENMESİNE ETKİSİ

4.1. Borun Çevreye Etkisi

Borun ileri teknoloji gerektiren endüstriyel alanlarda kullanımının gittikçe artması hammadde olarak kullanımını ve değerini daha da artırmaktadır. Bor bileşiklerinin kullanımı yaygınlaştıkça beraberinde çevre problemlerini de getirmektedir. Borlu atık sular genelde bor içeriğine ve atık suyun diğer özelliklerine göre çeşitlilik gösterir ve şu şekilde sınıflandırılabilir;

- Bor madenleri ve tesislerinden kaynaklanan yüksek bor derişimli sular
- Tesislerde ve arıtım tesislerinde biyolojik arıtıma giden sular
- Termal sular
- Nehir ve göllere karışan ve dolayısıyla sulama suyuna karışan düşük bor derişimli sular
- Nükleer güç üretim tesislerinde düşük bor derişimli ama radyoaktif izotop içeren sular [45].
- Denizler, yanardağlar ve kaplıcalar başta olmak üzere kayalardan, topraktan ve yeraltı sularıyla sonbaharda dökülen yapraklardan
- Sanayi ürünlerinin yapımı sırasında
- Atıklardan (özellikle deterjan, sabun ve daha az olmak üzere gübre, böcek öldürücü, yapıştırıcı ve kozmetiklerden)
- Kömürle işletilen güç kaynaklarının küllerinden

Okyanus gibi derin sulardaki ileri yoğunluğa rağmen balık ve suda yaşayan öteki canlıların bedenlerinde birikmezken bitkilerde depolanır. Bor yatakları üzeri veya yakınındaki yerlerin içme ve kullanma sularında miktarca yüksektir. Normal sularda 1 mg/L ve daha az bulunur ama maden suları 0.02-4.3 mg/L gibi borca zengindirler. Elbet, yağmur vb. iklim koşulları toprağın bor düzeyini etkilemektedir [46].

4.1.1. Borun bitkilere etkisi

1920'lerde bor madeninin bitkilerin normal gelişmesi ve optimal derecede ürün vermeleri için gerekli olduğu öğrenilmiştir. Baklagiller, pancar, elma gibi bitkilerin bor gereksinimleri yüksek; pamuk, tütün, marul, şeftali ve kiraz gibilerinki orta; tahıl, patates ve

çileğinkiler azdır. Gerektiğinde gübreye eklenen borla toprak zenginleştirilmektedir. Ne var ki toprak ve sudaki miktarı yükselir ve bu yükseklik uzun süre devam ederse bitkiye zarar verir, hatta kurummasına yol açar (herbisit etki).

Vişne, elma, üzüm, fındık ve ceviz gibi meyvelerle fasulye, biber gibi sebzelerde yüksek; buğday ve öteki tahıl çeşitleriyle elbette unda pek az bor vardır. Et, süt ve yumurta gibi hayvansal ürünlerin bor düzeyleri de düşüktür .

Bor, bitkilerin normal gelişmeleri için alınması zorunlu bir besin maddesidir. Fakat gübre, toprak veya sudaki miktarı artar, dozu yükselirse bitkiyi kurutur. Yine de bitkiler arasında bordan çok ve çabuk veya daha az etkilenenler olmak üzere önemli farklılık gözlenir. Asma, elma, zeytin ve pamuk noksanlığa duyarlı; bezelye, çeltik, soya, çilek ve buğday dirençlidirler. Bazı ülkelerin toprakları bu ihtiyacı karşılayamayacak kadar bordan fakirdirler [46].

Borun bitki gelişmesinde 15 değişik etki yaptığı varsayılır;

- Bitkilerin çiçek açması
- Meyve bağlaması olayında
- Polen tozu çimlenmesinde
- Hücre bölünmesinde
- Azot metabolizmasında
- Karbonhidrat metabolizmasında
- Kökler tarafından kalsiyumun alınmasında
- Aktif tuz absorpsiyonunda
- Hormon hareketinde
- Pektik cisimlerin metabolizmasında
- Su metabolizmasında
- Bitkilerin su işlerinde rol oynar
- Bor hücre zarlarının bir elementidir
- Fazla katyonların çökmesinde tampon vazifesi görür
- Bitkilerin şeker iletiminde gerekli bir elementtir.
- Bor bitkiler tarafından boraks iyonları halinde alınır [47]

Çizelge 4.1. Bitkilerin sulama sularında bora dayanıklılık sınırları [49]

Duyarlı	Yarı Dayanıklı	Dayanıklı
Sulama suyunda 1 ppm	Sulama suyunda 2 ppm	Sulama suyunda 4ppm
Ceviz	Ayçiçeği	İlgın
Enginar	Patates	Kuşkonmaz
Kuru fasulye	Pamuk	Palmiye
Erik	Domates	Hurma
Armut	Bezelye	Şeker pancarı
Elma	Turp	Yem pancarı
Üzüm	Zeytin	Yonca
İncir	Arpa	Bakla
Kiraz	Buğday	Soğan
Şeftali	Mısır	Şalgam
Kayısı	Yulaf	Lahana
Portakal	Kabak	Marul
Greyfurt	Lima fasulyesi	Havuç
Limon	Biber	

Borun fazla bulunması da bitki gelişmesini geciktirir veya tamamen öldürür. Bor iyonu bitkiler için bir mikronütriendir. Mikroblesleyici olarak sulama suyunda 0,5 mg/L' ye kadar bulunması gerekirken bora karşı çok hassas bitkilerde 0,5-1,0 mg/L' de zararlı olabilmektedir. En az etkilenen bitkiler içinse 4 mg/L' nin üstü zararlıdır [48].

Borun bitkilerde eksik olması bağlayıcı dokuları etkilediğinden, bitkilerde çeşitli dokuların meydana geliş ve gelişmelerinin normal olarak gerçekleşmesini engellemekte, ürün kalitesi ve verimini azaltmaktadır. Aynı zamanda bitkilerin su düzeni bozulmakta ve karbonhidrat iletimi zorlaşmaktadır. Köklerin normal gelişmesi için kalsiyum yanında fazla miktarda bor iyonuna ihtiyaç vardır [50].

4.1.2. Borun hayvanlara etkisi

Borun hayvanlara etkisini incelemek amacıyla çok sayıda çalışma yapılmıştır. Yapılan çalışmalar borun hayvanlar üzerindeki etkisinin bor miktarı ve temas süresine bağlı olduğunu göstermiştir.

Hayvanlar için öldürücü doz hayvan türüne göre 1.2-3.45 g/kg arasında değişmektedir.

Farelerin, tavşanların ve sıçanların borik asiti ağızdan alması durumunda düşük toksisite gözlenmektedir. Göz ve deride tahriş çözeltinin alkaliliğine bağlıdır [51].

Kronik etkilerin incelenmesi ağızdan bor alımının sıçanlarda büyüme, ölüm oranı ve üremelerinde önemli bir etkisi olmadığını göstermiştir. Genç sıçanlarda içme suyundaki % 0.25 B ancak 30 günde büyümeyi durdurucu etki göstermiştir ve otopsislerinde patolojik lezyona rastlanmamıştır. Yine sıçanlarla yapılan çalışmalar borun 2 kuşak boyunca önemli bir etkisi olmadığını göstermiştir. Solunum yoluyla alınan boraks tozlarının deney domuzlarına etkisi incelenmiş ve bir anormalliğe neden olmadığı bulunmuştur. Sıçanlarda havadaki 100-500 mg/m³ B ancak dört hafta sonra idrardaki keratinde bir miktar artışa neden olmuştur. Havadaki 10 hafta 470 mg/m³ veya 24 hafta 77 mg/m³ borun etkisi olmadığı bulunmuştur.

Balıklar üzerine etkisi düşük toksisite olarak vasıflandırılmaktadır. Bazı larva ve böceklerin imhasında bor iyonu uzun süreden beri kullanılmaktadır. Balıkların daha yüksek konsantrasyonları tolere edebileceği, örneğin 5000 mg/L borun alabalıkta sadece derinin koyulaşmasına neden olduğu veya küçük tatlı su balıklarında hiçbir etki yapmadığı gözlenmiştir. Küçük deniz balıklarının 20 °C de 6 saat süreyle damıtık suda 18 g/L- 19g/L veya sert suda 19-19.5 g/L bor iyonu ile teması öldürücü doz olarak tespit edilmiştir. Bir süt ineğine 40 gün boyunca 16-20 g/gün borik asit verilmesi durumunda herhangi bir etki gözlenmemiştir [50].

Kanatlı hayvanlarda bor toksisitesi etkisi olarak ishal, denge bozukluğu ve kaslarda gerginlik olarak saptanmıştır [52].

Bor elementinin aşırı alımına bağlı sığırlarda, tırnak etrafındaki deri ve bacaklarda ödem, ishal ve zayıflamanın görüldüğü ve yem tüketiminin ve büyümenin baskılandığı bildirilmiştir [53].

4.1.3. Borun insanlara etkisi

Bor mineralleri üretiminin 1990 rakamlarına göre en az 3 milyon ton/yıl bor asidi olduğu, bunun yaklaşık 930,000 ton bora karşılık geldiği göz önünde tutulursa, bu miktarın önemi açıkça takdir edilecektir. İnsan vücuduna bor doğal olarak:

- Yiyecek ve içeceklerle ağız yolu
- Tozların buruna dolmasıyla solunum yolu
- Deri yolu

olmak üzere 3 yoldan girebilir.

Eğer yara-bere yoksa deriden ya hiç veya pek az emilir; sulu çözelti uygulandığında deriyi daha çabuk geçer ki o takdirde egzama ve psoriasis gibi rahatsızlıkların tedavisinde yararlanılmaktadır. Solunan tozların bir kısmı burun kıllarıyla tutulup mukusla atılır. Yani soluk borusundan geçecek miktar da önemli sayılamaz. Ağız borun vücuda girdiği asıl yoldur.

Vücuda herhangi bir yoldan giren bor minerali, % 90-95 kadarı ilk 24 saatte hiç değişmeden idrarla atılır. İlk 48 saatte çıkarılan miktar % 95-96'ya ulaşır. Kısaca, vücutta pek tutulmaz; sadece, kemik, tırnak ve kıllarla karaciğer ve dalak gibi organlarda bir miktar birikir. Aynı şekilde ter ve gaitayla da uzaklaştırılır.

Kalsiyum ve D vitamini olmak üzere vücut minerallerinin düzenlemesinde rol oynar. Kalsiyum ve magnezyumun azalmasını önleyerek kemik yapısını korur. Bordan fakir beslenme kemik erimesi ve kırılmasına yatkınlık yaratır. Küçüklerin öğrenme yeteneği ve okul becerilerinin artmasına katkıda bulunduğu ileri sürülmüşken; atletik yapının gelişmesi ve sportif performans için tablet şeklinde bor alındığı bilinmektedir. Mikrop öldürücü, yara kurutucu etkileri de mevcuttur [46].

İnsanların günlük olarak aşağıda belirtilen miktarlarda bor tüketmeleri de tıbbi çevreler tarafından tavsiye edilmektedir.

- Çocuklar için 1,5 mg
- Yetişkinler için 2,0 mg
- Hamile kadınlar için 2,5 mg [54]

4.2. Arseniğin Çevreye Etkisi

Arsenik, organizmalarda, doğal sularda, toprak ve kayalarda ve atmosferde bulunan mevcut bir elementtir. Bu, doğada hava reaksiyonları, biyolojik aktivite volkanik emisyonlar gibi doğal sürecin aynı zamanda da bir takım insana ait aktivitelerin vasıtasıyla harekete geçer. Çevresel arsenik problemlerinin çoğu doğal şartlar altındaki seferberliğin sonucudur ama insanoğlunun madencilikle, fosil yakıtlarının yanmasıyla, arsenikli bitki ve hayvan için ilaçları kullanmasıyla, ekin kurutucuları ve çiftlik hayvanlarının, özellikle kümes hayvanları, beslenmesinde ek bir madde olarak kullanılmasıyla doğrudan bir etkisi vardır. Son yıllarda hayvan ve bitki için kullanılan arsenikli ürünlerin kullanımı önemli ölçüde azalmış olsa da bu tür ürünlerin tahta korumada kullanımı hala yaygındır. Arsenikli bileşenlerin çevre üzerindeki etkisi bir süre daha devam edecektir [57].

Arsenik çevrede çok yaygındır. Özellikle (+5) değerlikli bileşikleri toprakta diğer arsenik türlerine oranla daha fazla bulunur. Toprakta 0,1-40 ppm miktarı arasında rastlamak olasıdır. Topraktaki organik maddelere bağlı olarak da bulunan arsenik, organik maddelerin okside olmasıyla suya ve oradan bitkilere geçer. Doğal su kaynakları ve denizlerde değişen oranlarda arsenik bulunmaktadır. Suyun ısısının arttığı yerlerde arsenik oranı da artmaktadır [58].

Doğadaki çeşitli arsenikli kaynaklardan içme suyu muhtemelen insan sağlığı için en büyük tehdidi oluşturmaktadır. Havadan gelen arsenik, özellikle iş amaçlı maruz kalındığı için çoğu bölgede sağlık problemlerini de artırmıştır. İçme suyu yerel kullanıma bağlı olarak çeşitli kaynaklardan gelmektedir; Yeryüzü suları (göl, nehir, depolar, havuzlar), yer altı suları ve yağmur suları. Bu kaynaklar arsenik riski bakımından çeşitlilik gösterir. Arsenik en yoğun olarak yer altı sularında görülür [57].

Arsenik sularda iki farklı formda bulunabilir. Bunlar organik ve inorganik formlarıdır.

Organik formları;

- Monometilarsonat
- Dimetilarsinat (Herbisit)
- Arsenobetain
- Difenilklor arsin (Kimyasal savaş gazı)
- Betaklorvinilklor arsin (Lewisit) (Kimyasal savaş gazı)

İnorganik formları;

- Arsenik trioksit (Rodentisit)
- Sodyum arsenit (İnsektisit)
- Bakır aseto arsenit (İnsektisit)
- Arsenik triklorür (İnsektisit)
- Arsenik pentoksit
- Arsenik asit
- Kursun arsenat (İnsektisit)

- Potasyum asit arsenat (Deri ve kağıt endüstrisinde) [59].

İçme suyundaki arseniğin kronik zehirli etkileri için toplanan verilere göre, bazı otoritelerin tavsiye edilen ve düzenleyici limitleri azaltılmaktadır. İçme suyundaki arsenik için WHO değerleri 1993 yılında 50 µg/L'den 10 µg/L'ye düşürüldü. Tavsiye edilen yeni değer temel olarak analitik imkanlara dayanmaktadır [57].

Arseniğin yeryüzündeki dağılımına baktığımızda; sülfürce zengin mineral kuşaklarında, altın yataklarının içinde ve son olarak da kıtasal boraks yataklarında bulunduğu tespit edilmiştir.

Emet'teki bor zonunu yakından incelediğimizde, bu yatakta, bor mineralinin dışında, bir de arseniğin başka minerallerinin olduğunu görürüz. Bunlar realgar ve orpiment dediğimiz arsenik sülfür mineralleridir. Kolemanit ve realgarlar, Emet bor zonunda hep bir aradadır. Türkiye'nin bir jeotermal kuşak içinde olduğunu ve Emet-Hisarcık Bölgesi bor havzalarında termal suların olduğu bilinmektedir. Arsenik, bu termal su devinimi sayesinde bor yataklarından, kayaçlardan havzanın yer altı sularına karışabilmektedir [1].

4.2.1. Arseniğin bitkilere etkisi

Bitkilerdeki arsenik oranı bitkinin bulunduğu coğrafi konum, topraktaki arsenik miktarı ve çevresel etmene bağlı olarak farklılık gösterir. Deniz bitkilerindeki arsenik konsantrasyonu daha yüksektir. Bazı yosun türlerinde bu oran daha da artmaktadır. Deniz ürünlerinde arsenik miktarı tolerans sınırının üstünde olabilir [58].

Fazla miktarda arseniğin bitkilere toksik etki gösterdiği fakat eğrelti otunun, arseniği topraktan emerek yapılarında depoladığı da saptanmıştır. İzmir Atatürk Lisesi'nde okuyan iki öğrencinin "Toprakta Biriken Arseniğin Eğrelti Otu ile Toprakta Giderilmesi" adlı projeleri ile Uluslararası Sürdürülebilir Dünya Proje Olimpiyatı'nda çevre kategorisinde bronz madalya kazanmasıyla ülkemize gurur kaynağı olmuştur [60].

4.2.2. Arseniğin hayvanlara etkisi

Arsenik hayvanlarda oldukça fazla oranda hayati öneme sahip, zehirlenmelere ve hatta ölümlere neden olan bir elementtir. Bunun başlıca sebeplerinden birisi, zirai mücadele alanlarında kullanılan ilaç vb. preparatların yapımında etken madde olarak kullanılmasıdır [61].

Hayvanlarda koşullara bağlı olarak arsenik akut zehirlenmelerin yanı sıra kronik zehirlenmelere de neden olmakta ve bu nedenle de ölümlerin yanı sıra büyük ölçüde verim düşüklüğü, büyümede ve gelişmede geriliklere sebep olmaktadır. Bu durum da ekonomik kayıplara neden olmaktadır. Bu bakımdan hayvan beslemede kullanılan yem ve yem

hammaddelerinin diğerk ülkelerde olduğu gibi sanayileşen ülkemizde de bölgeler düzeyinde arsenik düzeylerinin saptanması ve buna bağlı olarak kontaminasyon düzeylerinin ve kaynaklarının belirlenmesinin önemli olduğu vurgulanmaktadır [61 ve 62].

Hamsterlerde yapılan çalışmalarda, yüksek doz intravenöz trivalan arsenik etkilenimin teratojenik (ucube oluşturuocu) etki gösterdiği saptanmıştır [63].

4.2.3. Arseniğin insanlara etkisi

Arsenik, fosil yakıtların yanması sonucu havaya yayılabildiği gibi, madencilik, tarım ve atık yakma işlemlerinden havaya ve suya karışabilir. Arsenik aynı zamanda insan vücudu için eser elementtir yani çok düşük miktarlarda vücut için gerekli bir maddedir. Ancak yüksek düzeylerde alınması sağlık etkileri oluşturur [63].

Arsenik, vücuda içme suyu, gıdalar ve solunum yoluyla alınmakla birlikte en büyük maruziyet kaynağı içme sularıdır. Yer altı suları ve kuyu suları toprağın yapısındaki arseniğin çözünerek suya geçmesi ile daha yerüstü sularına göre daha yüksek oranda arsenik içerirler. Yer üstü suları, dereler, akarsular ve göller nispeten daha düşük oranda arsenik içerirler. Eğer yerüstü suları yüksek oranda arsenik içeriyorsa; sanayi atıkları ile kirlenme, başta tarımda kullanılan tarım ilaçları olmak üzere her türlü pestisit in topraktan süzülerek yerüstü sularını bulaştırmış olma olasılığı yüksektir. Bunun yanında baraj göllerinde dip çamurunda arsenik yoğunlaşması olabilir. Eğer baraj su seviyesi azalmasına paralel olarak dip çamuruna yakın bölgeden şebekeye su alınırsa arsenik oranının yüksek olması beklenen bir durumdur. Arsenik ifadesi ayrıca doğada mineral halde bulunan (saf olmayan) arsenik minerali için de kullanılır. Arsenik minerali kireçtaşında ve sarı zırnık isimli renklendirici olarak kullanılan bir maddede bulunabilir. Arsenik, çevremizdeki bitki ve hayvanlarda, toprakta ve atmosferde doğal olarak bulunur. Volkanik patlamalardan çıkan toprak ve kaya parçacıklarında, maden atıklarında da yaygın olarak bulunur. Kapalı ortamlar için en önemli arsenik kaynağı sigara dumanıdır. Tahıllarda, pirinçte, balıklarla ve diğer birçok yiyecekte inorganik arsenik bulunur. Yiyeceklerle alınan arseniğin yaklaşık olarak %20'si inorganik arseniktir, diğer bir değişle bir yetişkinin aldığı toplam organik arseniğin %80'i normal şartlarda besinlerle alınır.

İçme ve kullanma sularında bulunmasına izin verilen maksimum arsenik değerlerinin yıllar önce belirlenmesine rağmen, yakın zaman içerisinde yapılan çalışmalardan elde edilen veriler bu değerlerin daha da aşığı çekilmesi gerekliliği konusunu gündeme getirmiştir. Bu çalışmalar, düşük dozlarda uzun süre arseniğe maruz kalanlarda kanser ve diğer arsenikle ilgili sağlık sorunlarının meydana gelebileceğini göstermektedir [64 ve 65].

İçme ve kullanma suları için herhangi bir kimyasal maddeye ait maksimum izin verilen değer belirlenirken dikkate alınan temel husus, belirlenen dozda ve daha düşük dozlarda herhangi bir sağlık sorunu meydana gelmemesidir. Arsenik için içme ve kullanma sularında bulunmasına izin verilen maksimum değerler, ilgili ülke veya standardı belirleyen kuruma göre değişebilmektedir.

Birçok ülkede yapılan incelemeler içme sularındaki arsenik miktarının 50 µg/L 'den daha yüksek olduğunu göstermiştir. Örneğin Arjantin, Şili, Bangladeş, Moğolistan ve Tayvan gibi ülkelerde içme sularındaki arsenik miktarı 1000 µg/L 'in üzerine kadar çıkabilmektedir.

İçme ve kullanma sularının en iyi takip ve kontrol edildiği ülkelerden olan Amerika Birleşik Devletleri'nde de birçok eyalette özellikle kırsal bölgelerde, sulardaki arsenik miktarı 50 µg/L'in üzerine çıkabilmektedir [64, 67 ve 68].

Ülkemizde içme ve kullanma sularında arsenik için izin verilen sınır değer 2005 yılının şubat ayına kadar 50 µg/L idi. Bu tarihten itibaren İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hk.Yönetmelik gereği izin verilen sınır değer 10 µg/L 'e indirilmiş ve 3 yıllık bir geçiş sürtesi öngörülmüştür. Buna göre Şubat 2008'den itibaren ülkemizde izin verilen sınır değer 10 µg/L olarak uygulanmakta ve içme ve kullanma sularının standardı olarak aranmaktadır [66].

Yukarda sayılan, Arjantin, Şili, Bangladeş, Moğolistan ve Tayvan gibi ülkelerdeki içme sularındaki arsenik miktarının 1000 µg/L 'in düşünüldüğünde ülkemiz içme ve kullanma sularındaki arsenik yönünden şanslı bir konumdadır. Sınır değer 10 µg/L ye indirilmesine rağmen; içme suyu kaynağı olarak kuyu suyu kullanmak zorunda olan birkaç il ve genel olarak şebeke sorunu olan birkaç il dışında genel olarak ülkemizde arsenik yönünden herhangi bir sorun görünmemektedir. Sorun olan illerdeki yükseklikler de izin verilen sınır değere çok yakın ancak halen yüksek olan değerlerdir [65 ve 66].

İçme sularında saptanan arsenik düzeylerine göre sağlık etkileri;

- 50 µg/L ve daha düşük düzeylerde arseniğe maruz kalmanın insan sağlığı üzerindeki etkisi tartışmalıdır. 50 µg/L ve altındaki dozlarda arsenik alımına bağlı gelişen herhangi bir sağlık etkisi olsa bile bu klinik olarak ortaya konabilecek bir etki değildir.

- 100 µg/L 'in üzerinde mesane kanseririskinde artış [68]

- 150 µg/L ve üzerinde cilt kanseri sıklığında artış [70]

- 200 µg/L ve üzerinde kronik etkilenim arsenikozis (arseniazis), özellikle el ve ayak tabanında siğil benzeri deri oluşumları ve ciltte pigmentasyon değişiklikler [64 ve 68].

- 300-400 µg/L düzeylerinde uzun süre arsenik etkilenimi sonucunda mesane kanseri, akciğer kanseri, deri kanseri ve diğer cilt problemlerinin ortaya çıkabileceğini gösteren çalışmalar mevcuttur [71].

- 400 µg/L üzerinde kolon, böbrek, mesane, karaciğer, akciğer ve deri kanseri sıklığında artış [71].

- 400-600 µg/L Damar Sistemi Hasarı (Black Foot) kangren [72 ve 73]

- 700-930 µg/L Tip – 2 diyabet hastalığı

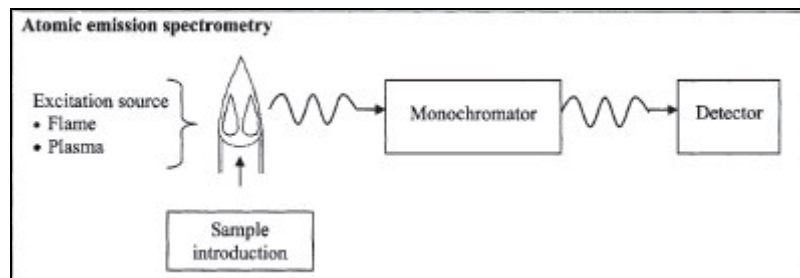
- 800-900 µg/L Akciğer kanseri gelişme riskinin önemli derecede yüksektir [67 ve 74].

- Maruz kalınan miktar çok yüksek ise (kan düzeyi 3000 µg/L) vücuda temas ettiği yerde dermatit oluşur. Konjunktivit, bronşit, dispne ile başlayan zehirlenme belirtileri kusma ve kardiyak tutulumla birlikte gelişen geri dönüşü olmayan şokla seyreder ve saatler içerisinde ölüm meydana gelebilir.

Kronik arsenik zehirlenmeleri daha tehlikelidir. Kronik arsenik zehirlenmesi de, genelde uzun süre solunum yoluyla arsenik bileşiklerine maruz kalan işçilerde görülür. Solunum yolu mukoz membranlarında ve ciltte meydana gelen sorunlar temel bulgulardır. Solunum yolu kanserlerinin yanı sıra sinir sistemi, dolaşım sistemi ve karaciğer tutulumu da ortaya çıkabilir. Yiyecek, içme suyu ve ilaçlarla uzun süre arsenik alımı sonucunda diyare veya kabızlık, ciltte kızarıklıklar, pigmentasyon ve hiperkeratoz ortaya çıkan temel bulgulardır. Bunlara ilave olarak damar tutulumuna bağlı periferik gangren, anemi ve lökositopeni sık olarak gözlenir. Sindirim yoluyla arsenik alanlarda karaciğer tutulumu ve deri kanserleri daha sık meydana gelir [63].

5. ATOMİK EMİSYON SPEKTROMETRİSİ

Uyarılmış enerji düzeyine çıkarılan atomların ve tek atomlu iyonların daha düşük enerjili düzeylere geçişlerinde yaydıkları ultraviyole ve görünür bölge ışımalarının ölçülmesi yaygın olarak kullanılan bir spektroskopi yönteminin temelini oluşturur. Eğer atom veya iyonların uyarılmış enerji düzeylerine çıkmaları bunların ultraviyole veya görünür bölge ışımalarını absorblamaları dışında bir süreçle gerçekleşmişse yayılan ışımının ölçülmesi yöntemine atomik emisyon spektrometresi (AES) adı verilir.



Şekil 5.1. Atomik Emisyon Spektrometrisinin Genel Prensibi [77]

Atomik emisyon spektroskopisi uyarmayı sağlayan enerji kaynağının türüne göre sınıflandırılır. Analiz örneğini atomlaştırmak ve uyararak için alev kullanıldığı yöntem alev emisyon spektroskopisi adını alır. Atomlaşmanın ve uyarmanın elektriksel boşalım veya plazma gibi bir enerji kaynağı ile gerçekleştirildiği yöntem ise sadece atomik emisyon spektroskopisi veya optik emisyon spektroskopisi olarak adlandırılır.

Atomik emisyon spektroskopisi ilk geliştiğinde alev elektrik arkı ve kıvılcımı atomlaştırmaya ve uyarmasına dayanmaktaydı. Günümüzde de hala bu yöntemler metalik elementlerin analizinde önemli uygulamalara sahiptir. Bununla beraber günümüzde atomik emisyon spektroskopisinde plazma kaynakları en önemli ve en yaygın kullanılan kaynaklardır.

ICP kaynağı iyonlaşmış bir argon gazı akışı ile genellikle 27 veya 40 MHz'lik güçlü bir radyofrekans alanının eşleştirilmesi ile elde edilir. Örnek genellikle sıvı fazda aerosol şeklinde yüksek sıcaklıktaki plazmaya gönderilir. ICP-OES cihazında aerosol tanecikleri plazmada sırasıyla kurur, parçalanır, atomlaşır, iyonlaşır ve oluşan atom ve iyonlar uyarılır. Analit elementin atomik ve iyonik çizgileri bir spektrometre ve uygun bir bilgisayarla değerlendirilerek analizlenir.

ICP Kaynağı : İç içe yerleştirilmiş üç kuartz tüpten (torch) en içteki bir sisleştirme odacığı ve nebülizöre bağlıdır. Diğer iki tüpe ise argon gazı gönderilir. İçinden su geçen bakır boru şeklindeki indüksiyon bobini ile kuartz tüpün üst tarafı sarılmıştır. En dış boruya boru çeperine teğet şekilde 15 L/dak. hızla gönderilen argon gazı plazmanın korunmasını sağlar, soğutucu görevi görür ve böylece plazmanın kuartz tüpü eritmesini önler. En içteki borudan 1 L/dak. hızla argon ise örneğin plazmaya taşınmasını sağlar.

Plazmayı başlatmak için tesla bobini ile argonda ilk iyonlaşma yapılır, oluşan iyon ve elektronlar indüksiyon bobini tarafından oluşturulan manyetik alan salınım ile etkileşir. Bu etkileşim sonucunda iyonlar ve elektronlar aynı yöne doğru akmaya başlar. Ortamın bu akmaya karşı gösterdiği direnç ile ortamın sıcaklığı 10.000 K'e kadar yükselir.

Spektrometre : İki tür spektrometre kullanılır. Sequential ve simultane spektrometreler. Her ikisinde de ICP kaynağından yayımlanan ışınlar bir ışık kaynağından geçirilerek optik ağılı monokromatöre düşürülür ve burada ışınlar kırılarak dalga boylarına ayrılır. Sequential aletler her element için optimize edilebildiğinden daha duyarlı ölçümler yapılabilir. Ancak elementler sırayla ölçüldüğü için daha yavaştır ve bu nedenle argon gazı tüketimi fazladır. Simultane aletlerin kuruluş maliyeti daha fazla olmakla beraber çok sayıda elementi aynı anda okuduğu için argon tüketimi ve dolayısıyla işletme maliyeti daha düşüktür. Ancak çok sayıda elementin ölçümü için optimizasyon yapıldığından duyarlık daha düşüktür.

Plazma : ICP emisyon spektrometresinde bir elementin belirtme başarısını başlıca üç etmen belirler. Bunlar radyofrekans (RF) gücü, taşıyıcı gaz hızı, plazma gözlem bölgesidir.

Gözlem Bölgesi : En iyi ölçümler indüksiyon bobininin 14-20 mm üstündeki bölgede alınır. Örneğin 0-7 mm'lik plazma yüksekliğinde plazma sıcaklığı daha yüksek, argonun sürekli zemin yayımı şiddetli olduğundan ve analitin bu bölgede gazlaşıp, uyarılacak kadar uzun süre kalmaması nedenleriyle analitin yayımını izlemeye pek uygun değildir.

Radyofrekans Enerjisi : RF enerjisi arttığında plazma sıcaklığı ve buna bağlı zemin yayımı, ayrıca plazma hacmi ve parlaklığı da artar. Çoğu elementin yayım şiddeti sıcaklıkla artar, ancak optimum RF enerjisi daha çok zemin yayım şiddetini minimum yapacak şekilde seçilir. Sulu çözeltilerde genellikle 1,5 Kw'lık RF gücü kullanılır.

Nebülizör Argon Gazı: Ortadaki argon taşıyıcı gazı örnek çözeltilisine püskürtme odağına püskürtüp, küçük aerosol taneciklerini plazmaya taşımaya yarar. Uygun argon hızında örnek sisi plazmaya girer ve orta ekseninde ince kanal boyunca ilerler. Bu gazın hızı çok arttırıldığında ölçüm duyarlığı azalır. Gazın hızı çok düşürüldüğünde ise aerosol damlacıklarının

hızı plazmaya girecek kadar yüksek olmadığı için tanecikler plazmanın dış bölgesinden geçerler. Taşıyıcı gaz hızı 1 L/dak. düzeyindedir.

Performans Değerleri : Bir ICP cihazının performans belirtme sınırı, saptama sınırı, kısa ve uzun dönem tekrarlanabilirliği analitik çalışma derişim aralığı, kullanılabilidiği dalga boyu aralığı ayırma gücü ve analiz hızı gibi parametrelerce belirlenir.

Çok element içeren standart çözeltileri hazırlarken bazı noktaları göz önüne almak gerekir. Standartlardaki element derişimini seçerken spektral girişimin olmaması, çözelti koşullarının uygunluğu, analizde gerekli parametreler ve cihazın bilgisayara uygunluğu önemlidir [76].

6. MATERYAL VE YÖNTEM

6.1. ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer)

Atomik emisyon spektroskopisinde elektrik boşalımına dayanan atomlaştırma ve uyarma kaynaklarını, son yıllarda yerini plazmaya bırakmıştır. En çok kullanılan plazma türü ICP'dir. Plazma çok yüksek enerjili iyonlar ve bu iyonların elektronlarından oluşan bir gaz bulutudur.

ICP-OES Tasarımı

Numune girişi ve plazma

RF kaynağı

Optikler

Sequential (ardışık) taramalı ICP-OES

10 elementten az rutin analizler için

Simultane (eş zamanlı) CCD ICP-OES

10 element/numune daha fazla analizler için

Axial ve Radial

Axial sistemlerde düşük konsantrasyonlarda (ppb) ölçüm yapılır.

Radial sistemlerde ise yüksek konsantrasyonlarda (ppm) ölçüm yapılır.

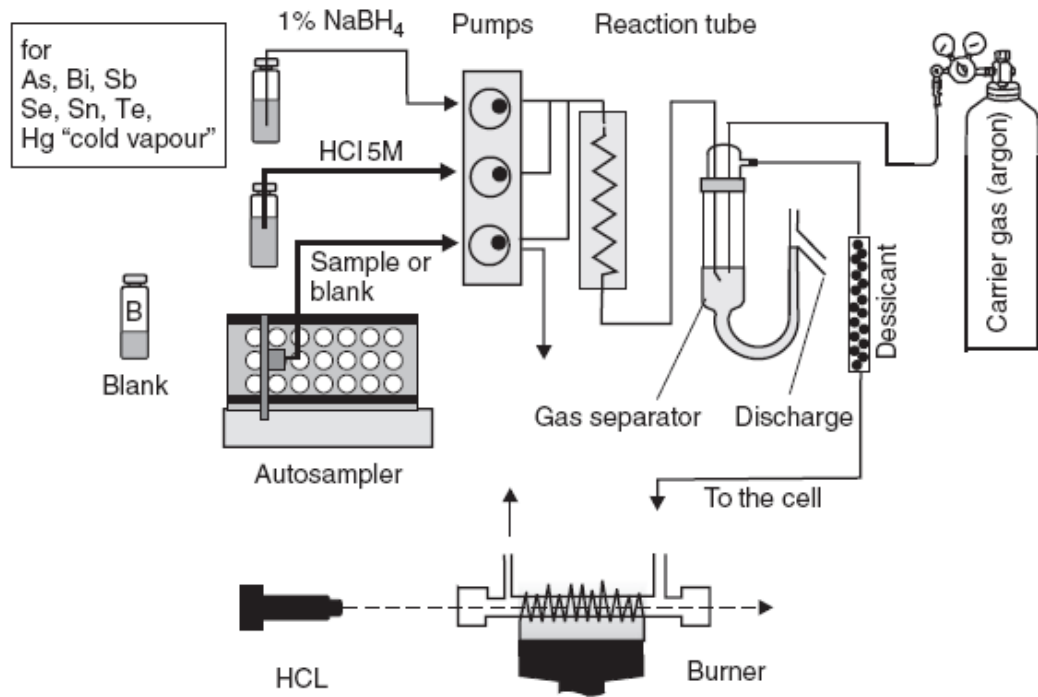
ICP-OES OPTİMA sistemleri hem radial hem axial, çift görüşlü olma özelliğine sahiptir.

ICP Prensibi

RF kaynağından çalışma bobinine elektrik akımı verilir. Ortama da argon gazı gönderilir. Bir kıvılcım ile plazma oluşumu başlatılır. Oluşan elektronlar manyetik alan içerisinde ivme kazanırlar ve iyonizasyon enerjisine erişirler. İyonizasyon enerjisi atomların elektron çarpışma ile nötr argon atomlarını ısıtır ve sıcaklık 10.000 Kelvine ulaşır. Bu sıcaklıkta da numunedeki tüm atomlar iyonlaşır ve kararlı oldukları bir alt enerji seviyesine inerken her iyon kendi dalga boyunda enerji yayar. ICP bu ışığın şiddetini ölçer.

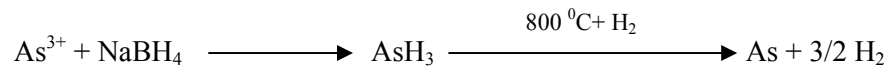
Bu çalışmada Perkin Elmer Optima 4300 model ICP-OES spektrometresi kullanılmıştır.

ICP-OES spektrofotometresinde birçok elementin ppm ve ppb mertebesinde analizleri yapılabilir. Arsenik, Bizmut, Selenyum, Kalay, Antimon ve Civa gibi elementlerin ICP-OES analizleri ise Hidrür Metodu denen bir metotla yapılır. Bu çalışmamızda su numunelerimizin As miktarını tayin ederken ICP-OES cihazında Hidrür Metodu uygulanmıştır.



Şekil 6.1. ICP-OES Hidrür Sistemi Akış Şeması [77]

Hidrür sisteminde As ve Hg gibi elementlerin zehirli olan oksitlerinin oluşmamasını sağlayıp herhangi bir zehirlenme durumuna da olanak tanımamış olmaktadır. Şekil 6.1. 'de gördüğümüz gibi Örnek olarak As iyonu ;



Reaksiyonu üzerinden As'ye atomlaştırılarak tayin edilmiştir.

Şekil 6.1.'de gördüğümüz gibi argon gazı akışı AsH_3 formunu ekstrakte edip, sistemin içine atomlaşmak üzere taşımaktadır.

6.2. Numune Alma

İçeriklerindeki bor ve arsenik miktarlarının tayinleri için Emet – Hisarcık Bölgesi sularının alındığı yerler Çizelge 6.1.’de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Su Numunelerinin Alındığı Yerler

NO	Numunenin Alındığı Yer
1	Emet -Malı deresi 1
2	Hisarcık - Dereköy şebeke suyu
3	Hisarcık - Dereköy kuyu suyu
4	Hisarcık - Dereköy mezarlık yanı çeşme suyu
5	Emet - İğdeköy şebeke suyu
6	Emet - İğdeköy Hacılar Çeşmesi
7	Hisarcık - sulama kanalı başı (Emet çayı)
8	Emet - Espey Deresi
9	Emet Hacibeyler çeşmesi
10	Emet- İğdeköy cami çeşmesi
11	Emet - Espey yol üzeri çeşme
12	Hisarcık- Kumluk mevki kuyu suyu
13	Emet- şebeke suyu (belediye çarşısı çeşme suyu)
14	Emet – Alpınız kaynağı
15	Emet – Genze camisi dağ suyu (içme suyu)
16	Emet – İğdeköy PTT acentası kuyu suyu

6.3. Numunelerin Analizleri

6.3.1. Numunelerde bor tayini

50'şer mL alınan numuneler siyah bant süzgeç kağıdı ile süzüldü. 0,5 M HNO₃ (Nitrik Asit) çözeltisi ile numuneler pH=4 oluncaya kadar asitlendirildi. Ayrıca tüm çözeltilerimizin hazırlanışında ultra saf su kullanılmıştır.

Numunemizin bor tayini için 50, 100, 300, 500 ve 1000 ppb'lik B içeren standart çözeltilerimiz hazırlandı ve ICP-OES cihazında kalibrasyon doğrusu oluşturuldu. Oluşan kalibrasyon doğrusundan faydalanılarak referans standardın analizi yapıldı.

6.3.2. Numunelerde arsenik tayini

Numunelerin hazırlanmasında kullanılan reaktiflerin hazırlanışı;

1. Sodyum Bor Hidrür Çözeltisi (% 0,2 w/v): 2 g NaBH₄ ve 10 g NaOH tartılır ve ultra saf su ile çözülüp balon jojede 1000 mL'ye tamamlanır.

2. HCl Çözeltisi (% 5 v/v): 50 mL konsantre HCl alınır ve balon jojede 1000 mL'ye tamamlanır.

3. Sodyum Borhidrür Çözeltisi (% 0,2 w/v): 2 g NaBH₄ ve 10 g NaOH tartılır ve ultra saf su ile çözülüp balon jojede 1000 mL'ye tamamlanır.

4. HCl Çözeltisi (%5 v/v): 50 mL konsantre HCl alınır ve balon jojede 1000 mL'ye tamamlanır.

5. Potasyum İyodür ve askorbik asit çözeltisi (% 5 w/v): 5 g KI ve 5 g Askorbik asit tartılır ve balon jojede 100 mL'ye tamamlanır.

Numuneleri hazırlama aşamasında 50'şer mL alınan numuneler siyah bant süzgeç kağıdından süzüldü. Süzülen numuneler %5 HCl içerecek şekilde hazırlandı. Ardından her bir numuneye 1 mL KI+Askorbik asit çözeltisinden ilave edilip ICP-OES cihazına okutulmadan önce 1 saat beklendi.

As için 5, 10, 50 ve 100 ppb ölçülerinde standart çözeltileri hazırlandı ve bu çözeltilerin hazırlanışında seyreltme işlemleri %5 'lik HCl çözeltisi ile yapıldı. Ardından kalibrasyon doğrusu çizdirmek amacıyla ICP-OES cihazına okutulmadan önce tıpkı numunelere olduğu gibi 1 mL KI+Askorbik asit çözeltisinden ilave edilip 1 saat kadar bekletildi.

Çizelge 6.2. TSE , WHO ve EPA için Bor ve Arseniğin Sınırı Değerleri (ppb) [65, 66 ve 78]

ELEMENT	TSE	WHO	EPA
As (ppb)	10*	10	10
B (ppb)	300**	300	300

* TS 266'ya göre içme sularında kabul edilebilir max As miktarı 50 ppm kadardır.

Lakin İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hk. Yönetmeliği 17 Şubat 2005 tarihinde içme sularında max As Limitini 10 ppb olarak belirlemiştir.

**TS 266'ya doğal kaynak sularında 1000 ppb, içme sularında ise 300 ppb max B limitine izin vermiştir.

7. BULGULAR

16 adet su numunesinin analizinde Çizelge 7.1.'deki bulgulara ulaşılmıştır.

Çizelge 7.1. Su numunelerinin bor ve arsenik tayini bulguları

Numune No	Numunelerin Alındıkları Yerler	Numunelerdeki Arsenik Miktarı (ppb)	Numunelerdeki Bor Miktarı (ppb)
1	Emet -Malı deresi 1	204,9±1,0	1830,0 ±9,0
2	Hisarcık - Dereköy şebeke suyu	4,9±0,2	1805,0 ±9,0
3	Hisarcık - Dereköy kuyu suyu	54,4±0,3	3113,0 ±17,0
4	Hisarcık - Dereköy mezarlık yanı çeşme suyu	0,8±0,1	1759,0 ±9,0
5	Emet - İğdeköy şebeke suyu	13,3±0,1	1619,0 ±8,0
6	Emet - İğdeköy Hacılar Çeşmesi	292,3±1,0	408,2 ±6,0
7	Hisarcık-sulama kanalı başı (Emet çayı)	10,2±0,3	8164,0 ±11,0
8	Emet - Espey Deresi	130,0±3,0	5678,0 ±20,0
9	Emet Hacıbeyler çeşmesi	28,2±0,4	7459,0 ±21,0
10	Emet- İğdeköy cami çeşmesi	95,9±0,6	256,5 ±3,0
11	Emet - Espey yol üzeri çeşme	6,4±0,2	1997,0 ±9,0
12	Hisarcık- Kumluk mevki kuyu suyu	0,5±0,1	8754,0 ±21,0
13	Emet- şebeke suyu (belediye çarşısı çeşme suyu)	3,9±0,2	132,2 ±2,3
14	Emet – Alpınız kaynağı	2,0±0,2	23,8 ±0,9
15	Emet-Genze camisi dağ suyu (içme suyu)	0,0	2923,0 ±12,0
16	Emet- İğdeköy PTT acentası kuyu suyu	41,2±0,4	194,2 ±3,0

8. TARTIŞMA VE SONUÇ

Emet ve Hisarcık bölgelerinden alınan su numunelerinin B ve As içerikleri ICP-OES Spektroskopisi ile tayin edilmiştir.

Bor tayinleri yapılan 16 su numunemizin, 12'si, Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) belirlemiş olduğu maksimum bor konsantrasyonu limiti olan 300 ppb'nin çok üzerinde bulunmuştur. Geri kalan 4 numunemizin sonuçları, WHO'nun belirlediği 300 ppb'lik bor limitin altındadır.

Özellikle Hisarcık sulama kanalı, Hisarcık-Dereköy kuyu suyu, Emet-Hacıbeyler çeşmesi, Emet- Espey deresi ve Hisarcık-Kumluk mevkisinden alınan numunelerde ortalama B miktarı 6600 ppb civarındadır. Bu oranlardaki bor konsantrasyonu insan sağlığını tehdit edebilecek oranlardadır.

Fakat 1000-4000 ppb civarında bor içeren numunelerimizin insan sağlığına, özellikle üreme üzerine etkileri tartışmalıdır.

Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO), borun insan sağlığına ve üremeye etkileri olduğunu ifade ederek içme sularındaki bor seviyesinin 1 mg /L'den, 0,3 mg /L'ye düşürülmesi yönünde 1991 yılında başlattığı çalışmalarını 1993 'de yayımlamıştır. Bu karan gerekçe gösteren Avrupa Birliği (AB)'de, deterjanda kullanılan borun azaltılması ve giderek tamamen yasaklanması hususunda üyelerine bağlayıcı bir yönetmelik çıkarma çalışmalarını başlatmıştır. Bu durum Dünya bor rezervlerinin % 60 'ından fazlasını elinde bulunduran ülkemizin, uzun vadede madencilik ihracatını olumsuz etkileyecek olması nedeni ile, ETİ Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü AR-GE Daire Başkanlığı, Çevre Müdürlüğü tarafından bor üretim alanlarına yakın yerleşim alanlarında, uzman tıp bilim adamlarına yaptırılan bilimsel araştırmalarla, WHO' nun hiçbir bilimsel bilgi ve belgeye dayandırılmayan bu tezi çürütülerek, içme sularındaki bor limitinin 1 mg /L seviyesinde kalmasını sağlamak ve böylece dünya bor pazarındaki yerini korumak amacı ile bir dizi proje yürütülmüştür. Bor konusunda özellikle ülkemizde ve Avrupa Birliği ülkelerinde son yıllarda yapılan değişik çalışmaların etkili olması sonucunda; Dünya Sağlık Örgütü (WHO) içme suyunda bulunmasını istediği bor miktarındaki 0,3 mg /L değeri, geçici olarak 0,5 mg /L değere yükseltmiştir. Yapılan araştırmalar sonucunda bor düzeyi 4 mg /L ve daha yukarı olan bölgelerde yaşayan insanların genel olarak sağlık sorunu olmadığı ve üreme ile ilgili problemlere rastlanmadığı saptanmıştır [55].

B.S. Şayh'ın 2004 yılında yaptığı bir çalışmaya göre; 1995-2002 yıllarında bor ve bileşiklerinin insan sağlığına olası etkilerini araştırırken deneysel çalışmalarda borun uzun

sürel, aşırı miktarda uygulamalarında testis atrofisine yol açtığını göz önünde tutarak, ilk ele alınan konu bor yöreleri insanının fertilitte ve infertilitesi olmuştur. Yapılan bu araştırmalarda bugünkü dozlarda maruziyetin cinsel performansı olumsuz etkilemediği belgelenmiş; 2004 yılında yapılan çalışmada sırf ocak ve fabrika işçileriyle memurlar karşılaştırılmıştır. İlk alt grupta infertilitte % 1.5, ikincisinde %4.7 bulunmuş, fark sosyo-kültürel temelde değerlendirildiğinde, bor mineralleriyle kesintisiz 3-34, ortalama 12 yıl temasta bulunan işçilerin evlilik ve çocuk edinme açısından cinsel performanslarıyla ilgili hiçbir sorunları olmadığı saptanmıştır [56].

Arsenik tayinleri yapılan 16 su numunemizin, 9'u, Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) belirlemiş olduğu maksimum arsenik konsantrasyonu limiti olan 10 ppb'nin üzerinde bulunmuştur. Geri kalan 7 numunemizin sonuçları, WHO'nun belirlediği 10 ppb'lik arsenik limitinin altındadır.

Çizelge 8.1. Arsenik İçin Çeşitli Kuruluşlarca Belirlenen Standartlar [65 ve 66]

	Dünya Sağlık Örgütü WHO-(1958)	Dünya Sağlık Örgütü WHO- (1963)	Dünya Sağlık Örgütü WHO- (1999)	Amerika Birleşik Devletleri EPA- (1975)	Amerika Birleşik Devletleri EPA - (2001)	Avrupa Topluluğu EC - (1998)	Türkiye TS 266 - (1997)	Türkiye İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hk. Yönetmelik (17 Şubat 2005)
Arsenik (ppb)	200	50	10	50	10	10	50	10

Çizelge 8.1.'de verilen değerlerde ABD, 2001 yılında arsenik için minimum değeri 10 µg/L olarak belirlemiş olsa da 2006 yılına kadar 50 µg/L üst sınıra müsaade etmiştir.

M. Doğan ve arkadaşlarının 2005 yılında yaptığı bir çalışmada, Kütahya Emet'de iki ayrı köyde arsenik konsantrasyonları ve cilt rahatsızlıkları belirlenmiştir. Kronik arsenik toksikasyonu ve sağlığa etkileri Çizelge 8.2.'de verilmiştir.

Çizelge 8.2. Arsenik Toksikasyonu Gösteren Emet Civarındaki İki Köyden Dermatolojik Bulgular [69]

Semptom ve Bulgular	Köy 1	Köy 2	Toplam
	(E/K)	(E/K)	(E+K)
Palmo plantar keratoz	9/8	1/0	17
Basal hücreli karsinom	1/1	0/0	2
Verru plantaris	3/0	0/0	3
Verru plantaris et palmaris	0/1	0/0	1
Plantar keratodermi	0/1	0/0	1
Plantar hiperkeratoz	0/1	0/0	1
Pigmente nodüler lezyon	0/0	0/1	1
Mycosis fungicides	1/0	0/0	1
Hiper hidrosis	0/0	0/1	1
Hiper hidrosis	0/0	0/1	1
Keratik papüller	0/3	0/0	3
Bowenoid lezyonlar	0/1	0/0	1
Arsenikle ilgili bulgular toplamı	14/16	1/12	33

M. Doğan ve arkadaşlarının 2005 yılında yaptığı çalışmada; Emet ve civarındaki 40 ayrı içme suyundan örnekler alınmış ve arsenik dozunun yüksek olduğu köyde %30,9'u bulan arsenik zehirlenmesi vakaları gözlenmiştir [69].

Numunelerimizde ise Emet-Malı deresi 1, Emet-İğdeköy hacılar çeşmesi, Emet-Espey deresi, Emet-İğdeköy cami çeşmesi kaynaklarındaki arsenik miktarı, WHO'nun izin verdiği değerlerin 9 ile 20 katı arasında bulunmuştur.

Sonuç olarak,

Emet ve Hisarcık Bölgesi çevresindeki sulardaki bor toksikasyonu insan sağlığı açısından tartışmalıdır. Fakat Hisarcık-Dereköy kuyu suyu, Emet-Hacıbeyler çeşmesi, Emet-Espey deresi ve Hisarcık-Kumluk mevkisinden alınan numunelerdeki yüksek bor konsantrasyonu bölge bitkilerinin gelişimi açısından risk içermektedir.

Arsenik toksikasyonu bakımından incelediğimizde; Özellikle Emet-Malı deresi 1, Emet-İğdeköy hacılar çeşmesi, Emet-Espey deresi, Emet-İğdeköy cami çeşmesi kaynaklarından uzun süreli su kullanım yapan insanlarda bilimsel verilere göre, mesane ve cilt kanseri görülmesi riski mevcuttur [68 ve 70].

ÖNERİLER

Türkiye gibi içme su kaynaklarının bu derece bol olduğu topraklarda, madenlerimizin yer altı suları ile taşınıp şebeke ve sulama sularına karışmasını önleyecek sistemler kurulmalıdır.

Emet ve Hisarcık bölgesi Türkiye'nin en geniş bor havzasıdır. Bu topraklarda bir arada bulunan arsenik ve bor mineralleri yer altı suları ile yüzey sularına karışmaktadır. Bu madenlerin işletmesini yapan kurumların, atık tesislerine önem verip, maden atıklarındaki insan sağlığını tehdit eden mineral yoğunluğunu kontrol etmek zorundadır. Bu sayede DSİ ile ortak projeler yürütüp sürekli kontrol altında olan su kaynakları bir havzada toplanıp, arsenik gibi insan sağlığını tehdit eden kimyasallardan uzaklaştırıldıktan sonra halkın kullanımına sunulmalıdır. Su arıtım imkanı olmayan bölgelerdeki halk ise başka yerleşim birimlerine kaydırılmalıdır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1] Helvacı, C., “Batı Anadolu’da arsenik ve bor mineralleri ilişkisi ve sağlığa etkileri” 1. Tıbbi Jeoloji Sempozyumu Kitabı. MTA Kültür Sitesi, Ankara, 74-92 s., 2005.
- [2] <http://www.teknolojikarastirmalar.com/e-egitim/Periyodik/PERIODIC/PERIODIC/As.html#Atomic>
- [3] DPT, Ocak, Dokuzuncu Kalkınma Planı, (2007-2013) Kimya Sanayi Özel İhtisas Komisyonu, Bor Çalışma Grubu, Ankara, 2006.
- [4] <http://ansiklopedi.turkcebilgi.com/Arsenik>
- [5] Akdeniz, İ., “Toprak ve Su Gibi Çevre Örneklerinde Arsenik Tayini ve Spesiyasyonu (Türlemesi)”, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, 76 s., 2002.
- [6] Yılmaz, O. ve Ekici O. K., “Van Yöresinde İçme Sularında Arsenikle Kirlenme Düzeyleri”, 2005.
- [7] Bentley, Ronald and Chasteen, Thomas G., "Arsenic Curiosa and Humanity", The Chemical Educator, Vol.7, No.2, 51 p.. 2002.
- [8] Ansari, F. L., Qureshi, R. and Qureshi, M. L., Electrocylic reactions: from fundamentals to research, Wiley-VCH, 2 p., 1998.
- [9] Georges, A., "The NUBASE Evaluation of Nuclear and Decay Properties", Nuclear Physics A (Atomic Mass Data Center), Vol. 729, 3–128 p., 2003.
- [10] Bektaş, T.E. ve Öztürk, N., “Bor ve Bor Bileşiklerinin Çevresel Etkileri ve Sulardan Giderim Yöntemleri”, I. Ulusal Bor Çalıştayı Bildiriler Kitabı, Ankara, 375-382 s., 2005.
- [11] Weeks, M. E., "XII. Other Elements Isolated with the Aid of Potassium and Sodium: Beryllium, Boron, Silicon and Aluminum". The Discovery of the Elements. Easton, PA: Journal of Chemical Education, 1933.
- [12] Özkan, G.Ş., Çebi, H., Delice, S. ve Doğan M., Bor Minerallerinin Özellikleri ve Madenciliği, Endüstriyel Hammedeler Sempozyumu, İzmir, 224 s., 1996.
- [13] Gelişim Hachette, 573-574 s.
- [14] www.boren.gov.tr
- [15] “Atomic Weights and Isotopic Compositions for All Elements” , National Institute of Standards and Technology, 2008.
- [16] Vengosh, A., Helvacı, C. and Karamanderesi, R.H., “Geochemical Constraints for the Origin of Thermal Waters from Western Turkey”, Geochemistry, vol.17, 163-183 p., 2002.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- [17] Anovitz, L.M. and Grew, E.S., “An introduction In Mineralogy, Petrology and Geochemistry of Boron”, Mineral Society American Reviews in Mineralogy, Vol.33, Ch.1, 1-40 p., 1996.
- [18] Orris, G.J., Borate deposits, U.S. Geological Survey Open-File Report, 1995.
- [19] Lyday, P.A., U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, 1-6 p., 2007.
- [20] Spears, J., R., Illustrated Sketches of Death Valley and Other Borax Deserts of the Pacific Coast, American Land Classics, Editor: Douglas Steeples, the Johns Hopkins University Press, New York, 87 p., 2001.
- [21] Beş Yıllık Kalkınma Planı, Kimya Sanayi Özel İhtisas Komisyonu, Bor Çalışma Grubu, Ankara, 2006.
- [22] Helvacı, C., “Türkiye Borat Yatakları:Jeolojik Konumu, Ekonomik Önemi ve Bor Politikası”, 5. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, 2004.
- [23] Lyday. P.A., Boron Annual Review, U.S Bureau of Mines, Washington., A.B.D., 1995.
- [24] Çetin, H., Bor Kapanı, E Yayınları, 3.basım, İstanbul, Ekim, 285 s., 2006.
- [25] Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, “2008 Yılı Faaliyet Raporu”, 2008.
- [26] Özpeker, I., Borat Yataklarının Değerlendirilmesi, 1. Uluslararası Bor Sempozyumu, Kütahya, 2002.
- [27] Helvacı, C. ve Firman, R., J., Emet borat yataklarının jeolojik konumu ve mineralojisi: Jeol. Müh. Derg., 2., 1977.
- [28] DPT, Eylül Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, Kimya Sanayi Hammaddeleri Çalışma Grubu Raporu, Bor Mineralleri, 1995.
- [29] www.etimaden.gov.tr
- [30] Kaya, V. C., “Türkiye’de Bor Mineralleri ve Geleceği”, Osmangazi Üniversitesi Maden Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir, 2003.
- [31] Buluttekin M.B., “Bor Madeni ve Ekonomisi: Türkiye’nin Dünya Bor Piyasasındaki Yeri”, 2. Ulusal İktisat Kongresi, İzmir, 2008.
- [32] Sümer, G., “Bor Bileşikleri”, Anadolu Üniversitesi, Güzel Sanatlar Fakültesi, Seramik Bölümü, Eskişehir, 2004.
- [33] DPT, “Bor Madenleri” ÖİK Raporu, 1988.
- [34] <http://en.wikipedia.org/wiki/Boron#Applications>
- [35] Kostick, D.S., “Boron”, 2006 Minerals Yearbook, 2007.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- [36] www.millenniumcell.com
- [37] Atmaca, H., ve Sevim, İ., “Bor’un Otomobil Yakıtı Olarak Kullanılması”, Mersin Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Makine Müh. Böl., 2007.
- [38] Kojima, Y., Suzuki, K., Fukumoto, K., Kawai, Y., Kimbara, M., Nakanishi, H. and Matsumoto, S., “Development of 10 kW-Scale Hydrogen Generator Using Chemical Hydride”, J. Of Power Sources, 22-26 p., 2004.
- [39] Duban A., “Emet Bölgesindeki Arsenik Mineralleri İçeren Kolemanit Cevherlerinin Zenginleştirilebilirliğinin Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Maden Müh. Anabilim Dalı, İstanbul, 2004.
- [40] Önal, G. ve Ateşok, G., YMGV., Cevher Hazırlama El Kitabı, İstanbul, 1991.
- [41] Klein, C., Cornelius S. and Hurlbut, Jr., Manual of Mineralogy, Wiley, 20th ed., 347 p., 1985.
- [42] Garrett, D., “Borates:Handbook of deposits, processing, properties and use”, San Diego Academic Press., 1998.
- [43] DPT, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik ÖİK Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Kimya Sanayii Hammaddeleri Cilt II (Bor Tuzları-Trona-Kaya Tuzu-Sodyum Sülfat-Stronsiyum) Çalışma Grubu Raporu, Ankara, 2001.
- [44] Kılıç, B., Borik Asit Üretimi, Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2005.
- [45] Kavak, D. ve Öztürk, N., Uçucu Külle Kolonda Adsorbsiyon Yöntemi ile Sulu Çözeltiden Bor Giderimi, III. Uluslar arası Bor Sempozyumu, Ankara, 503-506 s., 2006.
- [46] Şaylı, B. S., “İnsan Sağlığı ve Bor Mineralleri”, Ankara, 2000.
- [47] Simav Çayının Boraks Madeni Atık Suları ile Kirlenmesinin Etüdü, T.C.Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, Devlet Su İşleri Müdürlüğü Araştırma ve Geliştirme Dairesi Başkanlığı, Yayın No: Kİ-626, Ankara, 1976.
- [48] Kalafatoglu, E., Örs, N., Sain, S., Yüzer, H. ve Erbil, A. Ç., Bor Bileşikleri İçeren Atıksuların Arıtılması, Tübitak Marmara Araşt Merk., Gebze-Kocaeli, 1-9 s., 1997.
- [49] Palmer, M.R., Helvacı, C, and Faliick, A.E., Sulphur, Sulphate Oxygen and Strontium Isotope Composition of Cenozoic Turkish Evaporates., Chemical Geology, v. 209, Richards, L.A., 256-341 p., 2004.
- [50] U.S. EPA (U.S. Environmental Protection Agency), Guidelines for Carcinogen risk assessment., Fed. Regist. 51:33992-34003., 1986.
- [51] Nielsen, F.H., Boron in Human and Animal Nutrition, Kluwer Academic Press, London., 1997.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- [52] Sisk, D.B., Colvin B.M., Merrill A., Bondadi K. and Bowen J.M., “Experimental Acute Inorganic Boron Toxicosis in the Goat : Effects on Serum Chemistry and CSF Biogenic Amines., Vet Hum Toxicol. Vol:32, 205-211 p., 1990.
- [53] Mc Dowell L.R., Minerals In Animal and Human Nutrition, Academic Pres Inc, London, 367-370 p., 1992.
- [54] Cantürk, M., “Borun Etkileri” , <http://www.biltek.tubitak.gov.tr>, 2002.
- [55] Cantürk M. ve Onar R., “Bor ve Sağlık”, Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, AR-GE Daire Başkanlığı ve Çevre Müdürlüğü, 41-43 s., 2004.
- [56] Şayh, B.S., Bor Ocak ve Fabrikaları İşçileri Arasında Fertilitate ve Infertilitate, II. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir, 545 s., 2004.
- [57] Smedley, P.L. and Kinniburgh, D.G., “Source and behaviour of arsenic in natural waters” in “United Nations Synthesis Report on Arsenic in Drinking-Water”, British Geological Survey, Wallingford, Oxon OX10 8BB, U.K., 2001.
- [58] Yağmur, F., ve Hancı, İ.H., “Arsenik”, STED 2002, Cilt:11, Sayı:7, 250-251 s., 2002.
- [59] Hopenhayn, C., Ferrecio, C., Browning, S. R., Huang, B., Peralta C., and Gibb,H., “Arsenic exposure from drinking water and birth weight”, 2003.
- [60] <http://www.floraburada.com/NewsShow.aspx?id=1051>
- [61] Booth, N.H. and McDonald, L.E., Veterinary Pharmacology and Therapeutics. 6th. ed. Iowa state university pres, Ames, 1988.
- [62] Clarke, M.L., Harvey, D.G. and Humphreys, D.J., Veterinary Toxicology. 2 nd. ed. Bailliere Tindall, London, 1981.
- [63] International Labour Organisation, Encyclopaedia of Occupational Health and Safety, Fourth Edition, Switzerland, 1998.
- [64] Brown, K. G., Arsenic, Drinking Water, and Health, A Report Prepared for ACHS, USA, 2002.
- [65] Smith, A. H., Lopipero P. A., Bates M.N. and Steinmaus C. M., Arsenic Epidemiology and Drinking Water Standarts, SCIENCE, Vol. 296, 2145 p., 2002.
- [66] Sağlık Bakanlığı Temel Sağlık Hizmetleri Genel Müdürlüğü, İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hk. Yönetmelik, 2005.
- [67] Ferrecio, C., Gonzalez, C., Milosavjlevic, V., Marshall, G., Sancha, A.M. and Smith A.H., “Lung Cancer and Arsenic Concentrations in Drinking Water in Chile, Epidemiology, 673 p., 2000.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- [68] Chiou, H.Y., Chiou, S.T., Hsu Y.H., Chou, Y.L., Tseng, C.H., Wei, M.L. and Chen, C.J., Incidence of Transitional Cell Carcinoma and Arsenic in Drinking Water, A Follow-up Study of 8.102 Residents in an Arseniasis Endemic Area in Northeastern Taiwan, Am J. Epidemiol No:153, 411 p., 2001.
- [69] Doğan, M., Doğan A.U., Çelebi, C., and Barış, Y.I., “Geogenic Arsenic and the Dose response of Skin Lesions in the Emet Region of Kütahya”, Turkey, Indoor and Built Environment, 14(6), 533-536 p., 2005.
- [70] Tucker, S.B., Relationship between consumption of arsenic-contaminated well water and skin disorders in Huhhot, Inner Mongolia, A final report from the University of Texas, UBA., 2001.
- [71] Guo, H.R. and Tseng, Y.C., “Arsenic in Drinking Water and Bladder Cancer: Comparison Between Studies Based on Cancer Registry and Death Certificates, Environ Geochem Health. Vol: 22, 83-91 p., 2000.
- [72] Tseng, W.P., “Effects and dose-response relationships of skin cancer and blackfoot disease with arsenic”, Environ Health Perspect, No: 19, 19-109 p., 1977.
- [73] Tseng, W.P., Chu, H. M., How, S.W., Fong, J.M., Lin, C.S. and Yeh, S., “Prevalence of skin cancer in an endemic area of chronic arsenicism in Taiwan”, J Natl Cancer Inst. 40, 63-453 p., 1968.
- [74] Chen, C.J., Chuang, Y. C., You, S. L., Lin, T.M. and Wu, H.Y. ,”A retrospective study on malignant neoplasms of bladder, lung and liver in blackfoot disease endemic area in Taiwan” Br J Cancer: 53, 399- 405 p.
- [75] Celik, I., Gallicchio, L., Boyd, K., Lam, T.K., Matanoski, G., Tao, X., Shiels, M., Hammond, E., Chen, L., Robinson, K.A., Caulfield, L.E., Herman, J.G., Guallar, E. and Alberg A.J., “Arsenic in drinking water and lung cancer: A systematic review”, Environ Res., 2008.
- [76] w3.gazi.edu.tr/~mkaracan/enstrumental/Atomik%20Emisyon%20Spektroskopisi.ppt
- [77] Rouessac, F. and Rouessac, A., Chemical Analysis Modern Instrumentation Methods and Thecniques, Second Edition, 2007.
- [78] <http://www.sukalitesi.org/kimyasal.htm>
- [79] www.a-m.de
- [80] www.geo.auth.gr/courses
- [81] www.uam.es/cultura/museos/mineralogia
- [82] <http://tr.wikipedia.org/wiki/Emet>