T.C.
KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANA BİLİM DALI

FOSFATLI GÜBRE FABRİKALARINDA KATI ATIK OLARAK ELDE EDİLEN FOSFOJİPSLERİN İÇERDİĞİ POTANSİYEL OLARAK TOKSİK ELEMENTLERİN VE RADYONÜKLİTLERİN ZENGİNLEŞME SEVİYELERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

AYTAÇ AYATA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PROF. DR. ŞEREF TURHAN

OCAK - 2025
KASTAMONU

TEZ ONAYI

Aytaç AYATA tarafından hazırlanan "**FOSFATLI GÜBRE FABRİKALARINDA KATI ATIK OLARAK ELDE EDİLEN FOSFOJİPSLERİN İÇERDİĞİ POTANSİYEL OLARAK TOKSİK ELEMENTLERİN VE RADYONÜKLİTLERİN ZENGİNLEŞME SEVİYELERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ**" adlı tez çalışmasının savunma sınavı **21.01.2025** tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Fizik Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman	Prof. Dr. Şeref TURHAN Kastamonu Üniversitesi	.....
Jüri Üyesi	Prof. Dr. Sebahaddin ALPTEKİN Çankırı Karatekin Üniversitesi	.....
Jüri Üyesi	Prof. Dr. Aybaba HANÇERLİOĞLU Kastamonu Üniversitesi	.....

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Enstitü Müdürü Doç. Dr. Selçuk MEMİŞ .....

TAAHHÜTNAME

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu; ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını, bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini bildirir ve taahhüt ederim.

Aytaç AYATA

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FOSFATLI GÜBRE FABRİKALARINDA KATI ATIK OLARAK ELDE EDİLEN FOSFOJİPSLERİN İÇERDİĞİ POTANSİYEL OLARAK TOKSİK ELEMENTLERİN VE RADYONÜKLİTLERİN ZENGİNLEŞME SEVİYELERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

AYTAÇ AYATA

KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANA BİLİM DALI
DANIŞMAN:PROF. DR. ŞEREF TURHAN

İnsan kaynaklı faaliyetler ve/veya doğal süreçler nedeniyle sürekli artan potansiyel olarak zehirli element (PZE) ve radyonüklit kirliliği, insan ve çevre sağlığı için önemli bir tehdit oluşturan küresel bir sorun hâline gelmiştir. Fosfatlı gübre üretiminin bir yan ürünü olarak elde edilen fosfojips (FJ), dünya çapında büyük miktarlarda üretilen ve stoklanan endüstriyel bir katı atıktır. FJ'ler, PZE'ler ve doğal olarak oluşan radyonüklitler gibi zehirli elementleri yüksek seviyede içerebilir. Bu çalışma, FJ atıklarının tekrar kullanılmasında ve atık sahalarının daha iyi karakterize edilmesinde değerlendirilebilecek veri elde etmek amacıyla Türkiye'nin farklı illerinde (Balıkesir, Mardin, Mersin ve Samsun) bulunan fosfatlı gübre fabrikalarının atık depolarından toplanan FJ örneklerinin majör-minör oksit, PZE ve doğal radyonüklit içeriklerinin belirlenmesine yönelik olarak yapılan ilk ayrıntılı çalışmadır. Çalışma kapsamındaki oksit, PZE ve radyonüklit analizleri, bir enerji dağılımlı X-ışını floresans spektrometresi kullanılarak gerçekleştirildi. FJ örneklerinde analiz edilen majör-minör oksitler, ortalama içeriklerine göre SO_3 (%53,22) > CaO (%36,84) > SiO_2 (%2,08) > P_2O_5 (%1,21) > Al_2O_3 (%0,13) > Fe_2O_3 (%0,11) olarak sıralandı. FJ örneklerinde analiz edilen PZE'lerden Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Ti, V, Zn, Zr ve Sr'nin içerikleri, sırasıyla < 2,0-23,5 mg/kg, < 3,0-41,1 mg/kg, 1,4-94,1 mg/kg, 2,4-43,4 mg/kg, 84,2-5760,0 mg/kg, 9,4-127,7 mg/kg, 1,4-46,9 mg/kg, 4,1-33,6 mg/kg, 42,8-284,7 mg/kg, 1,1-25,5 mg/kg, 3,0-285,9 mg/kg, 3,5-23,3 mg/kg ve 200,9-2098,0 mg/kg aralığında bulundu. FJ örneklerinde analiz edilen doğal radyonüklit Th ve U'nun içerikleri ise 1,1-9,1 mg/kg ve 1,1-46,9 mg/kg aralığında değişti. Çalışmada ayrıca jeobirikim indisi, tek yük indisi, kirlilik yük indisi ve zenginleşme faktörü gibi potansiyel ekolojik risk indisleri, FJ atık alanlarının kirlilik seviyelerini değerlendirmek amacıyla hesaplandı. Hesaplanan potansiyel ekolojik risk endeksleri Mardin, Balıkesir ve Samsun'da bulunan FJ atık alanlarının Cd ile yüksek seviye kirlendiğini gösterdi.

ANAHTAR KELİMELER: Fosfojips, Potansiyel Olarak Zehirli Elementler, Uranyum, Toryum, Tek Kirlilik İndisi, Zenginleşme Faktörü, Jeobirikim İndisi

Ocak 2025, 53 Sayfa

ABSTRACT

MSC THESIS

EVALUATION OF THE ENRICHMENT LEVELS OF POTENTIALLY TOXIC ELEMENTS AND RADIONUCLIDS CONTAINED IN PHOSPHOGYPSUM OBTAINED AS SOLID WASTE IN PHOSPHATE FERTILIZER FACTORIES

AYTAÇ AYATA

KASTAMONU UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
DEPARTMENT OF PHYSICS
SUPERVISOR:PROF. DR. ŞEREF TURHAN

The ever-increasing pollution of potentially toxic elements (PTE) and radionuclides due to anthropogenic activities and/or natural processes has become a global problem that poses a significant threat to human and environmental health. Phosphogypsum (PG), a by-product of phosphate fertilizer production, is an industrial solid waste produced and stockpiled in large quantities worldwide. PGs may contain high levels of toxic elements such as PTEs and naturally occurring radionuclides. This study is the first detailed study to determine the major-minor oxide, PTE and natural radionuclide contents of FJ samples collected from waste stockpiles of phosphate fertilizer factories located in different provinces (Balıkesir, Mardin, Mersin and Samsun) of Türkiye to obtain data that can be used in the reuse of PG wastes and better characterization of waste sites. The oxide, PTE and radionuclide analyses within the scope of the study were carried out using an energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer. The major-minor oxides analyzed in the PG samples were ranked as SO_3 (53.22%) > CaO (36.84%) > SiO_2 (2.08%) > P_2O_5 (1.21%) > Al_2O3 (0.13%) > Fe_2O_3 (0.11%) according to their average contents. The contents of Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Ti, V, Zn, Zr and Sr of PZE analyzed in PG samples were varied from < 2.0 to 23.5, < 3.0 to 41.1, 1.4 to 94.1, 2.4 to 43.4, 84.2 to 5760.0, 9.4 to 127.7, 1.4 to 46.9, 4.1 to 33.6, 42.8 to 284.7, 1.1 to 25.5, 3.0 to 285.9, 3.5 to 23.3 and 200.9 to 2098.0 mg/kg, respectively. The contents of natural radionuclides Th and U analyzed in PG samples varied 1.1 to 9.1 and 1.1 to 46.9 mg/kg, respectively. Also, in the study, potential ecological risk indices such as geo-accumulation index, single pollution index, pollution load index, and enrichment factor were calculated to evaluate the pollution levels of PG waste stockpiles. The calculated potential ecological risk indices showed that PG waste stockpiles in Mardin, Balıkesir and Samsun were highly polluted with Cd.

KEYWORDS: Phosphogypsum, Potentially Toxic Elements, Uranium, Thorium, Single Pollution Index, Enrichment Factor, Geo-Accumulation Index

January 2025, 53 Page

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca bilgi ve tecrübelerinden istifade ettiğim, her zaman hoşgörü ve sabırla yardım ve desteğini esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Şeref TURHAN'a saygılarımla teşekkür ederim.

Örneklerin elementel analiz ölçümleri konusunda yardımcı olan Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Aslı KURNAZ'a ve Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Aybaba HANÇERLİOĞULLARI'na teşekkür ederim.

Çalışmanın ilerleyişi sırasında gösterdiği nazik denetim ve rehberlik için Fizik Bölüm Başkanlığına içtenlikle teşekkür ederim.

Bu çalışmayı, benim için çok kıymetli olan canım annem Saime AYATA, babam İhsan AYATA ve ablam Banu ULUSOY' a ithaf ediyorum.

AYTAÇ AYATA

Kastamonu, 2025

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEZ ONAYI ..... **ii**
TAAHHÜTNAME ..... **iii**
ÖZET ..... **iv**
ABSTRACT ..... **v**
TEŞEKKÜR ..... **vi**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **viii**
TABLOLAR DİZİNİ ..... **ix**
FOTOĞRAFLAR DİZİNİ ..... **x**
GRAFİKLER DİZİNİ ..... **xi**
HARİTALAR DİZİNİ ..... **xii**
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ..... **xiii**
1. GİRİŞ **1**
1.1 Fosfojips 3
1.1.1 Fosfojipsin Potansiyel Olarak Zehirli Elementler ve Radyonüklit İçeriği 6
1.1.2 Fosfojipsin Kullanımları ve Geri Dönüşümü 8
1.2 Literatürde Bulunan Çalışmaların Değerlendirilmesi 9
1.3 Tezin Kapsamı 11
1.4 Tezin Amacı 11
1.5 Tezin Yapısı 11
2. MALZEME VE YÖNTEM **13**
2.1 Fosfojips Örneklerinin Toplanması 13
2.2 Elementel Analiz Yöntemi 14
2.2.1 XRF Spektrometrik Yöntemi 14
2.2.2 XRF spektrometresi 20
2.2.3 Tez Kapsamındaki Analizlerde Kullanılan EDXRF Spektrometresi 20
2.3 FJ Depo Sahalarının PZE Kirliliğinin Değerlendirilmesi 22
2.3.1 Jeobirikim (Geo-accumulation) İndisi 24
2.3.2 Tek Kirlilik (Single Pollution) İndisi 24
2.3.3 Kirlilik Yük İndisi 25
2.3.4 Zenginleşme (Enrichment) Faktörü 26
3. BULGULAR VE TARTIŞMA **28**
3.1 Majör ve Minör Oksitler 28
3.2 Fosfojips Örneklerinin Potansiyel Olarak Zehirli Element İçeriği 31
3.3 Fosfatlı Gübre Fabrika Fosfojips Atık Sahalarının PZE Dağılımı 35
3.4 Fosfojips Örneklerinin Radyonüklit İçeriği 40
3.5 Fosfojips Atık Depo Alanlarının Zehirli Element ve Radyonüklit Kirliliğinin Değerlendirilmesi 41
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER **46**
KAYNAKLAR **49**
ÖZGEÇMİŞ **53**

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1 X-ışınlarının madde ile etkileşmesi 16
Şekil 2.2 Elektron kabuklarının şematik gösterimi 17
Şekil 2.3 X-ışınlarının oluşumu 18
Şekil 2.4 X-ışınlarının oluşumu ile ilgili elektron geçiş çizgileri 19
Şekil 2.5 WDXRF (a) ve EDXRF (b) spektrometresinin şematik gösterimi 21

TABLOLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 1.1 PZE'lere maruz kalan organlar ve sağlığa etkileri 7
Tablo 2.1 Fosfojips örneklerine ilişkin bilgi 15
Tablo 2.2 I_{JB} değerleri ile ilgili kirlilik kategorileri 24
Tablo 2.3 TİK değerleri ile ilgili kirlilik seviyesi 25
Tablo 2.4 Kirlilik yük indisi ile ilgili kirlilik kategorileri 26
Tablo 2.5 ZF değerleri ile ilgili zenginleşme seviyeleri 27
Tablo 3.1 Fosfojips örneklerindeki oksit içeriklerine ilişkin istatistiki bilgi 28
Tablo 3.2 Fosfatlı gübre fabrikalarının FJ örneklerindeki majör-minör oksit içeriklerinin ortalama ve aralık değerleri 29
Tablo 3.3 Farklı ülkelerdeki FJ örneklerinin oksit içeriklerinin karşılaştırılması 29
Tablo 3.4 Fosfojips örneklerindeki potansiyel olarak zehirli element içeriklerine ilişkin istatistiki bilgi 32
Tablo 3.5 Fosfojips örneklerinde analiz edilen PZE'lerin Pearson ilişki katsayı matrisi 34
Tablo 3.6 FGF1 fabrikasının FJ örneklerindeki potansiyel olarak zehirli element içeriği 36
Tablo 3.7 FGF2 fabrikasının FJ örneklerindeki potansiyel olarak zehirli element içeriği 37
Tablo 3.8 FGF3 fabrikasının FJ örneklerindeki potansiyel olarak zehirli element içeriği 38
Tablo 3.9 FGF4 fabrikasının FJ örneklerindeki potansiyel olarak zehirli element içeriği 39
Tablo 3.10 Fosfojips örneklerindeki radyonüklit içeriklerine ilişkin istatistiki bilgi 40
Tablo 3.11 Fosfatlı gübre fabrikalarının FJ örneklerindeki radyonüklit içerikleri 41
Tablo 3.12 Fosfojips atık depo alanları için hesaplanan jeobirikim indis değerleri 42
Tablo 3.13 Fosfojips atık depo alanları için hesaplanan kirlilik ve kirlilik yük indis değerleri 44
Tablo 3.14 Fosfojips atık depo alanları için hesaplanan zenginleşme faktörü değerleri 45

FOTOĞRAFLAR DİZİNİ

Sayfa

Fotoğraf 1.1 a) ABD, Florida'nın merkezindeki fosfojips depolama alanı, b) İspanya, Huelva'da bir fosfojips depo alanında proses suyunun tutulması, c) Balıkesir Bandırma Gübre Fabrikasının depolama alanı ve d) Bandırma Levent Baraj Gölet'ine ulaşan fosfojips 5
Fotoğraf 2.1 Analizlerde kullanılan EDXRF spektrometresi..... 22

GRAFİKLER DİZİNİ

Sayfa

Grafik 3.1 Fosfojips örneklerindeki majör-minör oksit dağılımı 30
Grafik 3.2 Fosfojips örneklerindeki majör-minör oksit içeriklerinin karşılaştırılması 30
Grafik 3.3 Fosfojips örneklerindeki PZE'lerin yer kabuğu ortalaması ile karşılaştırılması 33

HARİTALAR DİZİNİ

Sayfa

Harita 2.1 Fosfatlı gübre fabrikalarının yerlerin gösteren harita..... 14

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Ag	**:** Gümüş
Al	**:** Alüminyum
Al_2O_3	**:** Alüminyum oksit
As	**:** Arsenik
Au	**:** Altın
Ca	**:** Kalsiyum
$Ca_3(PO_4)_2$	**:** Kalsiyum fosfat
CaO	**:** Kalsiyum oksit
$CaSO_4$	**:** Kalsiyum sülfat
$CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$	**:** Kalsiyum sülfat hemihidrat
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	**:** Kalsiyum sülfat dihidrat (alçı taşı)
Cd	**:** Kadmiyum
Ce	**:** Seryum
CO	**:** Karbon monoksit
Co	**:** Kobalt
CO_2	**:** Karbon dioksit
Cr	**:** Krom
Cu	**:** Bakır
Fe	**:** Demir
Fe_2O_3	**:** Demir oksit
H_2SO_4	**:** Sülfürik asit
H_3PO_4	**:** Fosforik asit
He	**:** Helyum
Hg	**:** Cıva
K	**:** Potasyum
La	**:** Lantan
Li	**:** Lityum
Mn	**:** Manganez
Mo	**:** Molibden
N	**:** Azot
Na	**:** Sodyum
Ni	**:** Nikel
NO	**:** Azot monoksit
NO_2	**:** Azot dioksit
P	**:** Fosfor
P_2O_5	**:** Fosfor pentoksit
Pb	**:** Kurşun
Pr	**:** Praseodim
Ra	**:** Radyum
Rh	**:** Rodyum
Sc	**:** Skandiyum
Se	**:** Selenyum
Si	**:** Silisyum

$Si O_2$ **:** Silisyum dioksit
Sn **:** Kalay
SO_3 **:** Kükürt trioksit
SO_4 **:** Sülfat iyonu
Sr **:** Stronsiyum
Th **:** Toryum
U **:** Uranyum
V **:** Vanadyum
W **:** Tungsten
Y **:** İtriyum
Zn **:** Çinko
Zr **:** Zirkonyum

Kısaltmalar

µA	**:** Mikroamper
AAS	**:** Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
AB	**:** Avrupa Birliği
ABD	**:** Amerika Birleşik Devletleri
BG_n	**:** PZE'nin jeokimyasal geçmiş değeridir.
Bq/kg	**:** Kilogram Başına Becquerel
C_n	**:** FJ örneklerinde analiz edilen PZE içeriği (mg/kg)
C_{Ref}	**:** Referans element derişimi
DF	**:** Referans değeri
EDXRF	**:** Enerji dağılımlı spektrometresi
eV	**:** Elektronvolt
FA	**:** Fosforik Asit
FGF	**:** Fosfatlı Gübre Fabrikası
FJ	**:** Fosfojips
HPGe	**:** High-Purity Germanium (Yüksek Saflıkta Germanyum)
IAEA	**:** Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı
IARC	**:** Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı
ICP-MS	**:** İndüktif Eşleşmiş Plazma - Kütle Spektrometresi
ICP-OES	**:** İndüktif Eşleşmiş Plazma - Optik Emisyon Spektrometresi
I_{JB}	**:** Jeobirikim indisi
KÜ	**:** Kastamonu Üniversitesi
kV	**:** Kilovolt
KYİ	**:** Kirlilik yük indisi
mg	**:** miligram
Mt	**:** Milyon ton
NIST SRM 2709	**:** Ulusal Standartlar ve Teknoloji Enstitüsü Standart Referans Malzeme 2709
nm	**:** Nanometre
$PI_{Nemerow}$	**:** Nemerow kirlilik indisi
PZE	**:** Potansiyel Zehirli Elementler
TENORM	**:** Teknolojik Olarak Artırılmış Doğal Radyoaktif Malzeme
TKİ	**:** Tek kirlilik indisi
USEPA	**:** Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
WDXRF	**:** Dalga boyu dağılımlı spektrometreler
XRF	**:** X-Işını Floresans
YKO	**:** Yer kabuğu ortalaması
ZF	**:** Zenginleşme faktörü

1. GİRİŞ

Dünya nüfusu hızlı bir şekilde artmakta ve artan nüfusun yeterli bir şeklide beslenebilmesi ve gıda ihtiyacının karşılanabilmesi için tarım ve gıda teknolojisi de sürekli kendini yenilemek ve gelişmek zorunda kalmaktadır. Dolayısıyla, insanların temel gıdaya olan taleplerin sürdürülebilir bir şekilde karşılanabilmesi için tarım sektöründe ve tarımsal uygulamalarda verimi arttırmaya ilişkin çalışmalarının uygulamaya geçirilmesi hayati önem arz etmektedir (Avşar, 2023). Tarım sektöründe, bitkilerin sağlıklı büyümelerine ve gelişme süreçlerine katkı veren ve bitki fizyolojisi ile ilgili çeşitli fonksiyonların sağlıklı bir şekilde ilerlemesine destek olan fosfor (P), potasyum (K) azot (N) ve diğer elementler gibi makro ve mikro besin elementlerinin alınmasını sağlamak amacıyla kimyevi gübreler kullanılmaktadır (Avşar, 2023). Bu bağlamda, mineral gübrelerin kullanımı sonucunda, yüksek verim elde edilmiş ve gübreleme ile toprakta az miktarda olan minerallerin içeriklerindeki artış sebebiyle toprak yapısında iyileşme gözlenmiştir (Avşar, 2023).

Fosfor, sinir dokusu, kemik ve hücre protoplazması gibi tüm canlı sistemlerin temel bir bileşenidir. Fosfor, özellikle tohum, çiçek ve meyve gibi bitki üreme organlarının ve bitki köklerinin sağlıklı bir şekilde büyümesi ve gelişmesi için gerekli (esansiyel) olan makro besin elementlerinden biridir (Avşar, 2023). Genellikle, toprakların fosfor içerikleri, bitkilerin sağlıklı büyüme süreçleri için yetersiz olduğundan bitkiler için gerekli olan fosfor, fosfatlı gübreler kullanılarak karşılanmaktadır. Fosfor oldukça reaktiftir ve bu nedenle doğada serbest bir element olarak bulunmaz ancak esas olarak, ticari fosfatın büyük ölçekte türetildiği, ikame edilemeyen, yenilenemeyen bir kaynak olan kalsiyum fosfatın çeşitli mineralize formlarını içeren kaya yataklarında bulunur (IAEA, 2013). Fosforik asitten elde edilen fosfat gübresi üretimi, her zaman fosfat endüstrisinin birincil faaliyeti olmuştur ve küresel fosfat üretiminin büyük çoğunluğunu oluşturur (IAEA, 2013). Ayrıca fosfor bileşikleri ayrıca çok çeşitli gıda, ilaç, endüstriyel ve evsel ürünlerde kullanılır (IAEA, 2013).

Fosfat yatakları, kalsiyum ve fosforu esas olarak trikalsiyum fosfat ($Ca_3(PO_4)_2$) olarak içerir ve beş ana kategoriye ayrılır: Tortul (sedimanter) deniz yatakları, magmatik

yataklar, başkalaşım (metamorfik) yataklar, biyojenik yataklar ve aşınma sonucu oluşan yataklar (IAEA, 2013). Fosfat yataklarının çoğu tek tiptir, ancak son keşifler de dâhil olmak üzere birkaçı tortul ve magmatik tiplerin karışımıdır. Tortul deniz yatakları dünya çapındaki fosfat üretiminin çoğunluğunu oluşturmaktadır (IAEA, 2013). Toplam küresel fosfat yataklarının 163 milyar ton olduğu tahmin edilmektedir. Bu yatakların çoğu tortul kökenlidir ve sadece %4'ü magmatik kökenlidir. Dünya rezervlerinin yaklaşık %85-90'ını oluşturan tortul fosfat kayaları, Fas, Tunus, Orta Doğu ülkeleri ve Florida'da iken dünya rezervlerinin kalan %10-15'ini temsil eden magmatik fosfat kayaları ise Rusya, Brezilya ve Kola Yarımadası'nda bulunmaktadır (Balaram, 2023). Fosfat cevherleri (kayaları), kalsiyum fluofosfat gibi ticari kullanıma uygun bir veya daha fazla fosfat minerali içerir. Fosfor açısından zengin kayaların mineralojisi karmaşıktır ve 200'den fazla bilinen fosfat minerali vardır. Ana mineral grubu, kalsiyum fosfatların apatit grubudur. Apatitler çoğunlukla tortul, metamorfik ve magmatik kayalarda bulunur ve florapatit, hidroksiapatit, karbonat-hidroksiapatit ve frankolit içerir (IAEA, 2013).

Fosforik asit (H_3PO_4), genellikle doğal fosfat kayası olan apatit'ten, termal ve yaş süreç olmak üzere iki farklı yöntem ile üretilmektedir. Fosfat kayasının, sülfürik asit (H_2SO_4) ile tepkimesi fosforik asit üretimi için kullanılan en yaygın ıslak işlem türüdür. Hidroklorik asitle sindirme, gıda uygulamalarında kullanılmak üzere yüksek saflıkta fosforik asit üretmek için daha az kullanılır (IAEA, 2013). Sülfürik asit ve geri dönüştürülmüş fosforik asit karışımı, bir reaktör kabında fosfat kayasına sürekli olarak eklenir ve. Fosfat kayası florapatitin, sülfürik asit ile temel kimyasal tepkimesi aşağıdaki şekilde ifade edilebilir (Saadaoui vd., 2017):

$$Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 10\,H_2SO_4 + 20\,H_2O \rightarrow 6\,H_3PO_4 + 2\,HF + 10\,(CaSO_4 \cdot 2H_2O) \quad (1.1)$$

Yaklaşık üç ton fosfat kayasından bir ton H_3PO_4 üretilmektedir (Yang vd., 2019). Yukarıdaki tepkimeden de görülebileceği gibi tepkime sonucunda fosforik asitin yanı sıra uygulama işlemlerine bağlı olarak genellikle dihidrat ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), bazen de dihidrat yapı ile hemihidrat ($CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$) veya susuz ($CaSO_4$) jips karışımı formunda oluşan fosfojips (FJ), yan ürün veya atık olarak da elde edilmektedir (Avşar, 2023).

1.1 Fosfojips

Endüstriyel atık FJ'lerin oluşma miktarları, süreç verimine göre 4-6 ton arasında değişmekte ve bir ton H_3PO_4 üretimi esnasında ortalama beş ton da FJ elde edilmektedir (Avşar, 2023; Yang vd., 2019). Bu orana göre, dünya genelinde yıllık 200- 300 milyon ton (Mt) FJ üretilmektedir (Kashurin vd., 2020). Dolayısıyla, devam eden fosforik asit üretim süreçlerinin bir sonucu olarak dünyanın birçok yerinde önemli bir FJ kütle birikmektedir, Örnek olarak Amerika Birleşik Devletleri (Florida) (>30 Mt FJ/yıl), İspanya (yaklaşık 2,5 Mt FJ/yıl), Tunus (yaklaşık 10 Mt FJ/yıl, Brezilya (5,4 Mt FJ/yıl), Fas (15 Mt FJ/yıl), Ukrayna (10 Mt FJ/yıl), Çin (70 Mt FJ/yıl), Ürdün (yaklaşık 3 Mt FJ/yıl), Türkiye (3 Mt FJ/yıl), Suriye (0,35 Mt FJ /yıl) ve Hırvatistan (8,5 Mt FJ/yıl) verilebilir (Akfas vd., 2024). Böylelikle, FJ üretim oranları, gübre üretim oranlarını takip edecek, 1961 oranlarına kıyasla 2050 yılına kadar yedi kat artacak ve yılda 438 Mt'a ulaşacaktır. 1961 ile 2050 yılları arasındaki dönemde atık havuzlarında depolanan toplam FJ stoku, 2050 yılına kadar yaklaşık 11 milyar tona ulaşacaktır (Akfas vd.. 2024). Küresel olarak üretilen FJ'nin yalnızca (yaklaşık %14-15'i inşaat, çimento, tarım ve yol yapımı gibi endüstriyel uygulamalarda katkı maddesi veya dolgu maddesi olarak geri dönüştürülürken, geri kalanı, genellikle fosforik asit üreten fabrikalara yakın kıyı bölgelerine yerleştirilen büyük alanlarında alçı yığınları olarak depolanır veya herhangi bir ön işlem yapılmadan deniz yüzeyine, yüzey sularına boşaltılır (Fotoğraf 1.1) (Ennaciri ve Bettach, 2024; Muhanbet vd., 2016; Noli vd., 2023; Rashad, 2017). Hâlihazırda FJ atıklarının bertarafı için okyanuslara dökme, fosfat içeren kayanın çıkarıldığı madenlerde depolama, ıslak depolama ve kuru depolama olmak üzere dört yöntem bulunmak ve son ikisi yaygın kullanılmaktadır (Luis vd., 2022).

FJ'ler, 0,5 ile 1,0 mm arasında en büyük boyut aralığına ve 0,075 mm'den daha ince parçacıkların %50-75'ine sahip gri, nemli, ince taneli toz, silt veya siltli kum malzemesidir (Saadaoui vd., 2017). FJ'nin özgül ağırlığı 2,3 ile 2,6 arasında ve nem içeriği genellikle %8-30 aralığındadır (Saadaoui vd., 2017). FJ oluşumunun kalitesi, fosfat kayasının kalitesine ve fosforik asit üretmek için kullanılan işlem rotasına bağlıdır. FJ'nin ana bileşikleri şunlardır: $SO_3(SO_4)$, CaO, S_iO_2 ve P_2O_5'tir (Saadaoui vd., 2017).

Fosfojips, çevre için ciddi bir tehdit oluşturan atık asitler, çözünür fosfor, çözünür flor, sülfat, potansiyel olarak zehirli elementler (PZE'ler) veya ağır metaller ve doğal radyonüklitler gibi safsızlıklar içerdiğinden dolayı zehirli (toksik), tehlikeli ve zararlı bir endüstriyel katı atık olarak kabul edilmektedir (Akfas vd., 2024; Tayibi vd., 2009; Muhanbet vd., 2016; Noli vd., 2023; Yan vd., 2024). Bu safsızlıklar, fosforik asit üretiminde kullanılan fosfat kayasının jeolojik ve jeokimyasal yapısına bağlı olarak değişmekte ve yüksek konsantrasyonlarda mevcut olduğunda, özellikle FJ depo alanlarının yakınındaki hava, toprak ve su kaynakları için insan sağlığı ve ekosistemler üzerinde olumsuz etkilere sahip olabilecek potansiyel bir tehdittir (Ennaciri ve Bettach, 2024; Santos vd., 2002).

Bu atık malzeme Avrupa Birliği (AB) tarafından (*) işaretiyle "tehlikeli atık" olarak sınıflandırılmıştır ve bu, yeterli gereklilikleri karşılıyorsa "tehlikeli atık değil" olarak etiketlenebileceği anlamına de gelmektedir (Luis vd., 2022). Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA), FJ'yi değersiz bir atık olarak sınıflandırmıştır (Akfas vd., 2024). Bununla birlikte, farklı ülkeler bu atıkların sınıflandırılması konusunda ortak bir bakış açısı bulunmamakta ve bu malzemelerin tehlike kategorizasyonu konusunda AB ve ABD düzenlemeleri arasındaki farklılığı göstermektedir. Bu sebeple fosfat endüstrisinin sosyo-ekonomik faydaları, çevre ve insan sağlığı üzerindeki etkileri, mevcut ve gelecekteki yönetimi ve üretilen yüksek miktardaki fosfojipsin değerlendirilmesine yönelik çalışmalar önem kazanmış ve önerilen çözümler hakkında bazı soruları gündeme getirmiştir. Sonuç olarak, dünyanın birçok yerinde büyük miktarlarda biriken ve geniş toprak alanlarını işgal eden FJ atıklarının yönetimi, büyük bir küresel ekolojik sorun hâline gelmiştir (Akfas vd. 2024; Yan vd. 2024). Bu nedenle, FJ atığının kimyasal bileşimi, kirliliklerin miktarı ve genel davranışı ile ilgili bilgiye sahip olmak, arıtma ve geri kazanım stratejileri konusunda bilinçli kararlar almak, atık yönetiminin güvenliğini sağlamak ve operasyonel etkinliğini değerlendirmek ve mevcut FJ stoklarının makul iyileştirme ile yerinde kalmasını sağlamak için kritik öneme sahiptir.

a) b)

c) d)

Fotoğraf 1.1 a) ABD, Florida'nın merkezindeki fosfojips depolama alanı (IAEA, 2013), b) İspanya, Huelva'da bir fosfojips depo alanında proses suyunun tutulması (IAEA, 2013), c) Balıkesir Bandırma Gübre Fabrikasının depolama alanı (İsmailoğlu, 2012) ve d) Bandırma Levent Baraj Gölet'ine ulaşan fosfojips (İsmailoğlu, 2012)

1.1.1 Fosfojipsin Potansiyel Olarak Zehirli Elementler ve Radyonüklit İçeriği

PZE (veya ağır metal) ve doğal (veya yapay) radyonüklit kirliliği, insan yaşamı ve ekosistemler için ciddi tehlikeler oluşturan ve iyi bilinen bir küresel çevre sorunudur (Ali vd., 2019; Chandra vd., 2023; Fashola vd., 2016; Gautam ve Aithekar, 2019; Kaur vd., 2021; Tan vd., 2023). Doğal süreçler (volkanik patlamalar, toprak erozyonu, jeolojik aşınma, metal korozyonu, vb.) PZE kirliliğini artırmasına rağmen, insan ve çevre sağlığını tehdit edecek seviyelere ulaşan kirliliğin ana nedeni, kirliliğin başlıca kaynağı olan madencilik faaliyetleri, dökümhaneler, eritme, gübreler, böcek ilaçları, atık sahaları gibi insani (antropojenik) faaliyetlerdir (Ali vd., 2019; Briffa vd., 2020; Ohiagu vd., 2022; Saraswat vd., 2020). Kalıcı, toksik ve biyolojik olarak parçalanmama özelliklere sahip olan PZE'ler, kimyasal özelliklerine ve biyolojik işlevlerine bağlı olarak değişen heterojen elementlerdir (Ali vd., 2019). Karasal ekosistemlerde toksik PZE'lerin birikmesi, toprakların mikrobiyolojik dengesini etkiler ve üretkenliğini azaltabilir (Ali vd., 2019; Tchounwou, 2012). Bununla birlikte, PZE'ler biyolojik sistemlerdeki rollerine göre gerekli (esansiyel) ve gerekli olmayanlar olarak değerlendirilebilir. Fe, Zn, Cu, Mn, Cr vb. eser miktardaki esansiyel PZE'ler, insan vücudunun sağlığını ve normal işleyişini sürdürmek için küçük miktarlarda biyolojik öneme sahiptir ve ayrıca doza ve maruz kalma süresine bağlı olarak bitkiler için mikro besin maddeleridir (Ali vd., 2019; Tchounwou, 2012). Cd, Hg, As, Pb, Cr vb. eser miktardaki esansiyel olmayan PZE'lerin biyolojik bir rolü yoktur ve belirli bir formda ve oldukça düşük konsantrasyonlarda bile toksik olabilir ve kanserojendirler (Ali vd., 2019; Tchounwou, 2012). Bazı PZE'lerin insan sağılığı üzerindeki olumsuz etkileri, Tablo 1.1'de özetlendi.

Doğrudan iyonlaştırıcı (alfa ve beta ışınları) ve/veya dolaylı iyonlaştırıcı radyasyon (gama ışınları) yayan radyonüklitler, doğal ve yapay (antropojenik) radyonüklitler olarak sınıflandırılabilir (Tan vd., 2023). Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC), her türlü iyonlaştırıcı radyasyonun insan sağlığına zararlı olduğunu kabul etmektedir (Chandra vd., 2023). Yer kabuğunda bulunan doğal radyonüklitler, uranyum (^{238}U) ve toryum (^{232}Th) doğal radyoaktif serilerindeki radyonüklitleri ve radyoaktif potasyumu (^{40}K) içerir (Chandra vd., 2023; Tan vd., 2023). Ayrıca, radyoaktif atıkların bertarafı, madencilik endüstrisi, fosfatlı gübrelerin üretimi ve

işlenmesi ve fosil yakıtlardan elektrik üretimi gibi çeşitli antropojenik kaynaklar doğal radyonüklitlerin dağılımını etkiler (Chandra vd., 2023). Bu antropojenik kaynaklardan çevreye önemli miktarda doğal radyonüklitler salındığında, bunlar toprağa, suya ve bitkilere geçerler. Besin zinciri kirliliği, doğal radyonüklitlerin doğrudan bitki yapraklarına biriktiğinde, bitki kökleri tarafından kontamine toprak veya sudan emildiğinde veya bu kirli maddeleri yiyen hayvanlar tarafından tüketildiğinde meydana gelir. Bu doğal radyonüklitler, insanların iyonlaştırıcı radyasyona maruz kalmasının birincil kaynağıdır ve potansiyel olarak olumsuz sağlık etkilerine neden olabilir (Machraoui vd., 2024).

Tablo 1.1 PZE'lere maruz kalan organlar ve sağlığa etkileri (Sabhan 2023)

PZE	Hedef Organ	Klinik Etkileri
Cd	Sindirim Sistemi - Solunum Sistemi - Böbrekler	Osteoporoz - Akciğer Bozukluğu - Solunum Bozukluğu
Mn	Beyin - Solunum Sistemi - Sinir Sistemi	Parkinson - Pulmoner Kapak - Hafıza Bozukluğu - Sinir Atrofisi
Ar	Sinir Sistemi - Sindirim Sistemi - Akciğerler	Beyin Bozukluğu - Karaciğer - Dalak - Zehirlenme
Pb	Sindirim Sistemi- Sinir Sistemi- Akciğerler - Böbrekler	Beyin - Kısırlık - El ve Ayak Nekrozu - Yüksek Tansiyon
Zn	Sindirim Sistemi - Bağışıklık Sistemi	Akut toksisite - Kusma - İştahsızlık - Depresyon
Ni	Akciğerler -Deri - Bağışıklık Sistemi	Döküntü - Sindirim Sorunları - Kanser - Zayıf Bağışıklık

Yapılan analizler, FJ'nin, fosfat endüstrisinde kullanılan kayanın kökenine göre değişebilen majör ve minör oksitlerin yanı sıra PZE'ler veya ağır metaller (As, Fe, Ni, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Y, Zr, Zn vb.) ve nadir toprak elementleri (La, Ce, Pr vb.) ve doğal radyoaktif elementler (U, Th, Ra vb.) gibi eser elementleri de içerdiğini göstermiştir (Akfas vd., 2024; Saadaoui vd., 2017). Metal iyonları, FJ tarafından tutulur veya adsorbe edilir (Liu vd., 2022). Fosfojips radyoaktivite açısından zengindir; radyoaktivitenin kaynağı esas olarak ^{238}U ve ^{232}Th'dir (Akfas vd., 2024; Saadaoui vd., 2017). Tortul fosfatlar yüksek ^{238}U ve radyum (^{226}Ra) konsantrasyonlarına ancak düşük ^{232}Th konsantrasyonuna sahip iken magmatik fosfatlar düşük ^{238}U konsantrasyonuna ancak önemli miktarda ^{232}Th'ye sahiptir (Akfas

vd., 2024). Uranyum, fosforik asit üretimiyle ilişkili ana çevresel radyotoksik elementtir. Fosfat mineral gübrelerinin üretiminde uranyumun büyük bir kısmı (yaklaşık %90-95'i) fosforik asite ve uranyum serisinin bir elemanı olan ^{226}Ra'nın %80-90'ı kimyasal yapıdaki kalsiyumun yerini alarak fosfojipse geçmektedir (Saadaoui vd., 2017). FJ, teknolojik olarak zenginleştirilmiş doğal radyoaktif malzeme (technologically enhanced naturally occurring radioactive material, TENORM) olarak sınıflandırılmıştır. Bu sınıflandırma, belirli insan faaliyetleri nedeniyle radyoaktivite konsantrasyonu veya potansiyel insan maruziyeti doğal seviyelerin üzerine çıkan doğal olarak oluşan radyoaktif malzemeler için yapılmaktadır. FJ yığınlarının hava koşullarına maruz kalması, FJ'deki radyoaktif elementlerin çözünmesine/sızmasına neden olabilir ve bu da yakındaki topraklarda daha yüksek radyoaktivite seviyelerine veya bu elementlerin suya ve canlılara aktarılmasına neden olabilir.

1.1.2 Fosfojipsin Kullanımları ve Geri Dönüşümü

FJ'nin depolanması ve bertarafı ile ilişkili çevresel ve ekonomik sorunları ele almak için son yıllarda tarım, nadir toprak elementi çıkarımı, enerji sektörü, kimyasal dönüşüm, çevresel uygulamalar ve inşaat uygulamaları gibi çok sayıda değerlendirme yolu araştırılmıştır. Ancak FJ'yi bir atık yerine ham madde olarak kullanmak için FJ üreten ülkelerdeki bakış açısında, düzenleyici çerçevede ve çevre yasalarında önemli bir değişiklik zorunludur. Çeşitli değerlendirme yollarından kaynaklanabilecek ikincil kirlilik potansiyelini göz önünde bulundurmak ve bunu geleneksel bertarafın neden olduğu kirlilikle karşılaştırmak da önemlidir. Bu engellere rağmen, çok sayıda çalışma, FJ'yi çeşitli uygulamalarda kullanmak için birçok fırsatı vurgulamıştır. Bu nedenle, PG'nin geri dönüşümü çevre dostu, güvenli ve uygun maliyetli bir çözüm olabilir. FJ'nin geri dönüşümü, ABD Çevre Koruma Ajansı gibi kuruluşların savunduğu politikalarla uyumlu, çevre dostu ve uygun maliyetli bir çözüm sunar ve inşaat ve tarım gibi sektörlerde FJ'nin yeniden kullanımını teşvik eder (Akfas vd., 2024).

FJ, tarım sektöründe, toprakların tuzluluğunu azaltmak için bir düzenleyici olarak ve ayrıca FJ matrisinde kalan fosfat ile birlikte kalsiyum ve kükürt sağlayan düşük kaliteli bir gübre olarak kullanılabilir (Akfas vd., 2024). Tarım sektöründe, FJ esas olarak i) asidik veya metal açısından zengin toprakların işlenmesi ii) ürün verimini ve toprak

yapısını iyileştirmek, iii) toprak erozyonunu azaltmak **iv)** Ca, P ve S bulunabilirliğini artırmak için kullanılır (Akfas vd., 2024).

FJ, çimentonun hidratasyon reaksiyon hızını kontrol etmek için Portland çimentosu üretiminde doğal alçı yerine kullanılmaktadır. FJ'yi inşaat malzemelerinde kullanmanın birkaç potansiyel faydası vardır. Genellikle doğal alçıdan daha kolay bulunur ve daha ucuzdur ve çıkarılan alçıya olan talebi azaltarak inşaat sektörünün çevresel etkisini azaltmaya yardımcı olabilir. Ancak, inşaat malzemelerinde FJ kullanmanın bazı potansiyel dezavantajları da vardır. FJ'de çözünebilir fosfor, flor ve organik maddelerin bulunması, FJ'nin yeniden kullanımı üzerinde olumsuz etkilere sahiptir. Bu nedenle, FJ'yi yeniden kullanmadan önce yıkama, ıslak eleme, alkali nötralizasyon ve ekstraktan çözeltilerinin eklenmesi gibi ön işlem gereklidir. FJ'nin inşaat malzemelerinde uygulanmasını sınırlayan bir diğer önemli faktör radyonüklitlerin varlığıdır. Çevreye radyoaktivite salabilen FJ üretimi, yapı malzemelerinin kullanımı, insanların günlerinin büyük bir kısmını iç mekânlarda geçirmesi nedeniyle endişe vericidir (Kovler, 2009).

1.2 Literatürde Bulunan Çalışmaların Değerlendirilmesi

Bu kısımda, sadece ülkemizdeki fosfatlı gübre fabrikalarının atıkları olan FJ örneklerindeki radyonüklitlerin ve PZE'lerin (veya ağır metallerin) içeriklerinin (derişimlerinin) belirlenmesi ile ilgili yapılan çalışmalar, kronolojik olarak özetlendi.

Parmaksız (2004) tarafından yapılan tez kapsamındaki çalışmada, Samsun ilinde bulunun gübre ve fosforik asit fabrikasının atık depo alanından toplanan elli adet FJ örneğindeki doğal radyonüklit (^{232}Th, ^{226}Ra ve ^{40}K) derişimleri, yüksek saflıkta germanyum (HPGe) dedektörlü gama-ışını spektrometresi ile ölçüldü. Çalışma sonucunda ^{226}Ra'nın ortalama aktivite derişimi, 546 Bq/kg olarak belirlenmiş ve FJ örneklerindeki ^{40}K ve ^{232}Th ise ihmal edilebilecek seviyede gözlenmiştir.

Gezer (2011) tarafından yapılan tez kapsamındaki çalışmada, Mersin ve Bandırma Gübre fabrikalarından temin edilen fosfojips örneklerindeki ^{40}K, ^{226}Ra ve ^{232}Th'nin aktivite içerikleri, HPGe dedektörlü gama-ışını spektroskopisi kullanarak belirlenmiş ve araştırılan FJ örneklerinin yapı malzemesi olarak kullanılmasından

kaynaklanabilecek radyolojik sağlık riskleri değerlendirilmiştir. Mersin Gübre Fabrikası ve Bandırma Gübre Fabrikasından temin edilen FJ örneklerindeki ^{40}K, ^{226}Ra ve ^{232}Th'nin ortalama aktivite konsantrasyonları, sırasıyla 10,1 Bq/kg 14,6 Bq/kg ve 250,8 Bq/kg ve 8,6 Bq/kg, 9,0 Bq/kg ve 826,6 Bq/kg olarak ölçülmüştür. Ayrıca, Bandırma Gübre Fabrikası FJ örnekleri için hesaplanan ortalama radyum eş değer aktivite değeri, yapı malzemelerinin güvenli kullanım için tavsiye edilen 370 Bq/kg sınır değerin üzerinde iken, Mersin Gübre Fabrikası FJ örnekleri için hesaplanan ortalama radyum eş değer aktivitesi, sınır değerin altında bulunmuştur.

Dartan (2013) tarafından yapılan tez kapsamındaki çalışmada, Bandırma Gübre Fabrikası depolama alanından toplanan dört adet FJ örneklerinin doğal radyonüklit içerikleri (^{232}Th, ^{226}Ra ve ^{40}K), HPGe dedektörlü gama-ışını spektrometresi kullanarak ölçülmüştür. Çalışmada elde edilen sonuçlar, FJ örneklerinin büyük bir kısmında, ^{232}Th'nin ve FJ örneklerinin tamamındaki 40K'ın aktivite konsantrasyonlarının, ölçülebilir azami aktivite değerinin altında olduğu gözlenmiştir. Çalışmada, ortalama radyum eş değer aktivite değeri (503 Bq/kg), yapı malzemelerinin güvenli kullanım için tavsiye edilen 370 Bq/kg sınır değerin üzerinde bulunmuştur. Çalışmada, araştırılan FJ örneklerinin PZE (Fe, Mn, Al, Cr, Co, V, Cu, Ni, Zn, Cd, As, Pb ve Sb) içerikleri, endüktif olarak eşleştirilmiş plazma kütle spektrometrisi (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometer, ICP-MS) ile analiz edilmiştir.

Avşar (2023) tarafından yapılan tez kapsamındaki çalışmada. Mersin Gübre Fabrikası depolama alanından toplanan otuz FJ örneğinin PZE (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg, Sn, Mo, Se, Co ve Mn) içerikleri, endüktif olarak eşleştirilmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy, ICP-OES) ile analiz edilmiştir.

Yukarıda özetlenen çalışmalar değerlendirildiğinde, Türkiye'de mevcut fosfatlı gübre fabrikalarının atık depolama alanlarından temin edilen FJ örneklerinin potansiyel olarak zehirli element, uranyum ve toryum içeriklerinin belirlenmesi ile ilgili ayrıntılı bir çalışmanın olmadığını göstermektedir. Bu sebeple, söz konusu tez kapsamında yapılan çalışma, Türkiye'deki fosfatlı gübre fabrikalarının fosfojipslerin majör, minör

oksitler, potansiyel olarak zehirli elementler, uranyum ve toryumun envanterlerinin çıkarılmasına yönelik yapılan ilk çalışma niteliğindedir.

1.3 Tezin Kapsamı

Türkiye'de mevcut fosfatlı gübre fabrikalarının atık depolama alanlarından temin edilen FJ örnekleri ve bu örneklerdeki majör, minör oksitler, potansiyel olarak zehirli elementler, uranyum ve toryumun içeriklerinin ölçülmesi için kullanılan enerji dağılımlı bir X-ışını floresans (EDXRF) spektrometresi bu tezin kapsamındadır.

1.4 Tezin Amacı

Bu tez kapsamında yapılan çalışmanın amacı, Türkiye'deki fosforik asit üretim tesislerinde uzun süreli depolanan fosfojips yığınlarının kimyasal ve radyonüklit dağılımları hakkında literatürde eksik olan bilgiyi tamamlamak ve dolayısıyla fosfojipslerin yeniden değerlendirilmesine ve çevreye daha az zarar verecek şekilde bertaraf edilmesine katkıda bulunmaktır. Bu amaca yönelik olarak çalışmada, (i) fosforik asit üretim tesislerinden toplanan altmış bir fosfojips örneklerinde bulunan altı majör-minör oksit (SO_3, CaO, SiO_2, P_2O_5, Al_2O_3 ve Fe_2O_3), on üç potansiyel olarak zehirli element (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Ti, V, Zn, Zr ve Sr) ve iki doğal radyonüklit (U ve Th), EDXRF spektroskopisi ile analiz edildi, (ii) analiz edilen potansiyel olarak zehirli element ve radyonüklitleri ile ilgili olarak jeobirikim indisi, tek yük indisi, potansiyel yük indisi ve zenginleşme faktörü gibi potansiyel ekolojik risk indisleri, FJ atık depo alanlarının kirlilik seviyelerini değerlendirmek amacıyla hesaplandı ve (iii) analiz sonuçları, farklı ülkelerin fosfojips örneklerinde analiz edilenler ile karşılaştırıldı.

1.5 Tezin Yapısı

Bu tez, Giriş, Malzeme ve Yöntem, Bulgular ve Tartışma ve Sonuç ve Öneriler bölümlerinden oluşmaktadır. Giriş Bölümünde, fosfor, fosforik asit, fosfojips, fosfojipsin PZE ve doğal radyonüklit içeriği, FJ'lerin dönüşümü ve yeniden değerlendirilmesi ile ilgili genel bilgiler verildi ve daha ayrıntılı bilgi için okuyucu ilgili kaynaklara yönlendirildi. Ayrıca literatürde yer alan ilgili çalışmalar, tezin

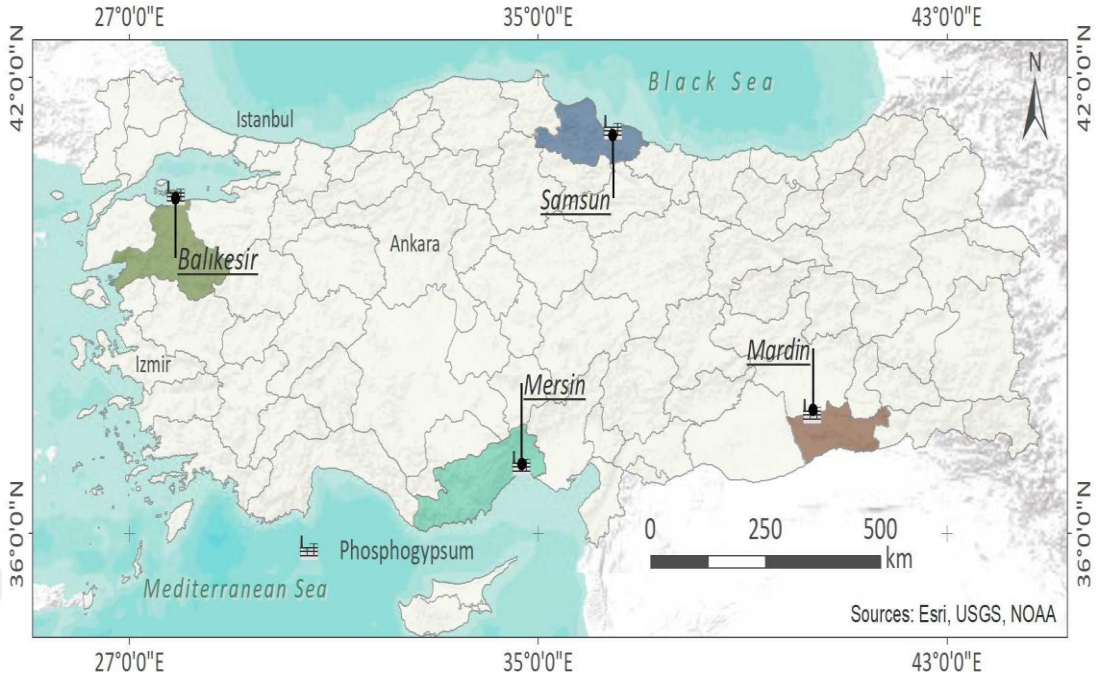
kapsamı ve tezin amacı özetlendi. Malzeme ve Yöntem Bölümünde, Fosfojips örneklerinin toplanması, örneklerin analiz işlemi için hazırlanması, XRF spektrometrik yöntem, tez kapsamındaki analizlerde kullanılan EDXRF spektrometresi ve FJ depo sahalarının PZE kirliliğinin değerlendirilmesi hakkında öz bilgi verildi. Daha ayrıntılı bilgi için okuyucu ilgili kaynaklara yönlendirildi. Bulgular ve Tartışma Bölümünde, FJ örneklerinin majör ve minör oksitler, PZE'ler ve radyonüklit içerikleri, fosfatlı gübre fabrika FJ atık sahalarının PZE dağılımları ve sahaların PZE ve radyonüklit kirlilik değerlendirmeleri, tablolar ve grafikler hâlinde sunuldu ve tartışıldı. Sonuç ve Öneriler Bölümünde ise elde edilen veriler değerlendirildi bazı öneriler sunuldu.

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1 Fosfojips Örneklerinin Toplanması

Daha önce de ifade edildiği gibi bitki üreme organlarının (tohum, kök, çiçek, meyve vb.) daha sağlıklı ve daha verimli büyümesi ve gelişmesi için gerekli temel besin elementlerinden biri olan fosfor, fosfatlı gübrelerden temin edilmektedir (Avşar, 2023). Fosfatlı gübreler, hammaddesi fosforik asit olan ve değişik kimyasal bileşik formlarda ve farklı derişimlerde P içerebilen mineral gübrelerdir (Avşar, 2023). Belirtildiği gibi fosforik asit üretilmesi aşamasında FJ, yan ürün veya atık olarak da elde edilmektedir. Dünya FJ üretiminin büyük kısmı herhangi bir işleme tabi tutulmadan depo alanlarında atık olarak bekletilmektedir. Ülkemizde fosfatlı gübreler, Harita 2.1'de gösterildiği gibi Samsun, Bandırma, Mersin ve Mardin'deki gübre fabrikalarında üretilmektedir. Mardin'de bulunan fosforik asit tesisinin dışındakiler fosfat kayasını, Mısır, Ürdün ve Tunus'tan ithal etmektedir ve bütün tesislerde fosfat kayaçları ıslak kimyasal yöntemle fosforik asite dönüştürülmektedir. Bu fosforik asit tesislerinde yılda yaklaşık 3 Mt civarında FJ atığı açığa çıkmaktadır (İsmailoğlu, 2012). Çamur hâlinde ortaya çıkan FJ'ler, genellikle filtreleme işleminden geçirildikten sonra yığınlar şeklinde uzun süre depolanmak üzere deniz ve göllere yakın yerlerde bulunan alanlara gönderilmektedir (Avşar, 2023; İsmailoğlu, 2012).

Tez kapsamındaki altmış bir FJ örneği, Harita 2.1'de gösterilen dört FA tesislerinin veya fosfatlı gübre fabrikalarının (FGF'lerin) atık depolama alanlarından yaklaşık 0,5 kg olacak şekilde toplandı. Örnek Hazırlama Laboratuvarına plastik poşetlerde getirilen örnekler, laboratuvar ortamında kurutulmaya bırakıldı. Daha sonra örnekler, XRF spektrometresindeki kalibre edilmiş toz geometrisine uygun hâle öğütülerek toz hâlinde getirildi, nemden arındırmak amacıyla etüvde kurutuldu. FJ örnekleri, Tablo 2.1'de verildiği gibi kodlanarak örnek kaplarına yerleştirildi ve elemental analiz için Kastamonu Üniversitesi (KÜ) Merkez Araştırma Laboratuvarında teslim edildi. Her bir örnek, Merkez Laboratuvarında, agat havan takımı ile homojen hâle getirildi ve örneğin örneğinden azami beş gramı analiz işlemine tabi tutuldu.



Harita 2.1 Fosfatlı gübre fabrikalarının yerlerin gösteren harita

2.2 Elementel Analiz Yöntemi

Tez kapsamındaki FJ örneklerinin içerdiği altı oksit ve on beş potansiyel olarak zehirli (PZE) element, bir X-ışını floresans (XRF) spektrometrik yöntem kullanılarak analiz edildi.

2.2.1 XRF Spektrometrik Yöntemi

Gerilim farkından geçirilerek hızlandırılmış elektronların, bir hedef (genellikle tungsten) malzeme tarafından frenlenmesi (yavaşlatılması) sonucunda oluşan ışınlar, frenleme (bremsstrahlung) X-ışınları ve dış uyarma ile atomik elektronların yer değiştirmesi veya yeniden düzenlenmesi ile meydana gelen ışınlar ise, karakteristik X-ışınları olarak isimlendirilmektedir. Bu X-ışınları, elektromanyetik spektrumun 0,010 nm ila 10 nm dalga boyu aralığındadır. Henry Moseley'in, 1913 yılında, X-ışını fotonlarının dalga boyu ile elektronları, uyarılmış elementin atom numarası arasında belirli bir ilişki kurmasıyla ortaya çıkan elementel analiz yöntemi, XRF spektroskopisi veya spektrometresi adı altında, jeoloji, metalürji, maden, mineraloji, arkeoloji, adli tıp, tarım, inşaat, gıda, çevrenin korunması vb. alanlarda nitel ve nicel çoklu element analizleri için kullanılan güvenilir, doğruluğu, kesinliği ve tekrarlanabilirliği çok

yüksek hızlı bir analiz yöntemi haline gelmiştir (Garad, 2019; Krista, 2021; Tokat, 2020).

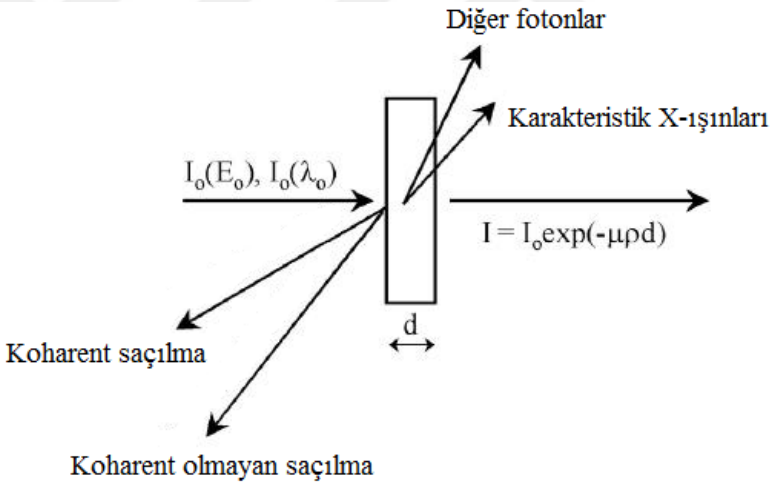
Tablo 2.1 Fosfojips örneklerine ilişkin bilgi

Örnek kodu	Bulunduğu yer ve kodu	Fosfat kayası	Örnek kodu	Bulunduğu yer ve kodu	Fosfat kayası
FJ1-1	Mardin FGF1	Yerli tortul kökenli	FJ3-1	Mersin FGF3	İthal tortul kökenli
FJ1-2			FJ3-2		
FJ1-3			FJ3-3		
FJ1-4			FJ3-4		
FJ1-5			FJ3-5		
FJ1-6			FJ3-6		
FJ1-7			FJ3-7		
FJ1-8			FJ3-8		
FJ1-9			FJ3-9		
FJ1-10			FJ3-10		
FJ1-11			FJ3-11		
FJ1-12			FJ4-1	Samsun FGF4	İthal tortul kökenli
FJ1-13			FJ4-2		
FJ1-14			FJ4-3		
FJ1-15			FJ4-4		
FJ1-16			FJ4-5		
FJ1-17			FJ4-6		
FJ1-18			FJ4-7		
FJ1-19			FJ4-8		
FJ1-20			FJ4-9		
FJ1-21			FJ4-10		
FJ2-1	Balıkesir FGF2	İthal tortul kökenli	FJ4-11		
FJ2-2			FJ4-12		
FJ2-3			FJ4-13		
FJ2-4			FJ4-14		
FJ2-5			FJ4-15		
FJ2-6			FJ4-16		
FJ2-7			FJ4-17		
FJ2-8			FJ4-18		
FJ2-9			FJ4-19		
			FJ4-20		

XRF tekniğinin temelini oluşturan X-ışının yayınlanması basit ve sistematik bir süreçtir (Krista, 2021). Bu süreç, kimyasal durumdan nispeten bağımsızdır. Ve bir atom numarasına bağlı olarak tek tip uyarma ve soğurulmaya sahiptir (Krista, 2021). Ayrıca, spektrumda X-ışını pikindeki girişim kolaylıkla düzeltilebilir. Böylece yüksek doğruluk ve hassasiyetin kolayca elde edilmesi sağlanır (Krista, 2021). XRF analiz tekniğinin, diğer bilinen ICP-OES, ICP-MS, AAS vb. analitik tekniklere göre bazı üstünlükleri (avantajları) ve zayıflıkları (dezavantajları) vardır. XRF yönteminin en

önemli üstünlüğü, (1) örnek hazırlama işleminin basit, hızlı ve tahribatsız olması ve (2) herhangi bir örnekteki elementlerin aynı anda kolaylıkla nitel ve nicel olarak kısa sürede analiz edilmesidir (Krista, 2021; Oyedotun, 2018).

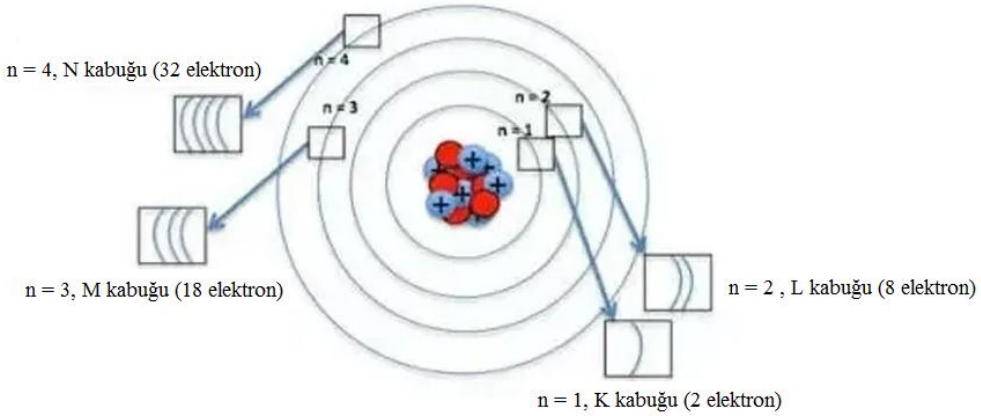
X-ışınları, herhangi malzemenin veya çevresel bir örneğin atomları veya molekülleri ile Şekil 2.1'de verildiği gibi etkileşir gelmiştir (Krista, 2021). Bu etkileşmelerde, bazı X-ışını fotonlarının malzemen atom veya molekülleri tarafından saçılması veya soğurulması sonucunda X-ışını demetinin şiddeti zayıflar. Böylece X-ışını demetinin bir kısmı, madde tarafından soğurulması ile floresans veya karakteristik X-ışınları oluşur. Ve bu süreç kimyasal element analizinde kullanılır. X-ışını demeti, geliş doğrultusundan farklı açılarda enerji kaybederek esnek veya koherent olmayan (Compton) saçılmasına veya enerji kaybetmeyerek esnek veya koherent (Rayleigh) saçılmasına uğrar (Krista, 2021).



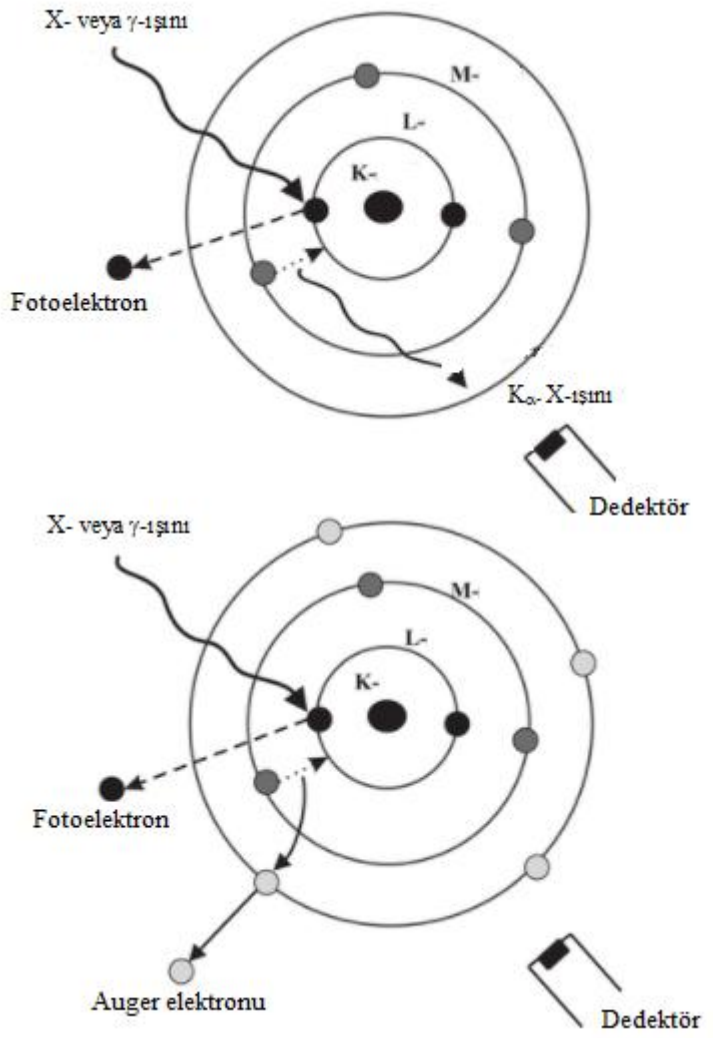
Şekil 2.1 X-ışınlarının madde ile etkileşmesi (Krista, 2021)

Şekil 2.2'de gösterildiği gibi herhangi bir atomda, elektronların bulunduğu kabuklar, K, L, M, N kabukları olarak adlandırılır. Bir elektronun bağlanma enerjisi, ait olduğu elemente ve bulunduğu kabuğa bağlıdır. K kabuğu en yüksek bağlanma enerjisine sahiptir. K kabuğundan bir elektronun koparılması için daha fazla enerji gerekir. N kabuğu en yüksek potansiyel enerjiye sahiptir. Dolayısıyla N kabuğundan K kabuğuna düşen bir elektron, L kabuğuna kıyasla daha fazla enerji yayımlar (Krista, 2021). X ve gama ışınları gibi elektromanyetik radyasyon, maddeler ile Fotoelektrik olayı, Compton saçılması ve Çift Oluşumu olmak üzere üç farklı şekilde etkileşir. X-ışını fotonlarının, hedef maddenin atomları ile fotoelektrik etkileşmesi sonucunda meydan

gelen fotoelektrik soğurma, ancak bir fotonun enerjisi elektronun bağlanma enerjisine eşit veya ondan daha yüksek olduğunda gerçekleşebilir (Knoll, 2000; Krane, 1987; Krista, 2021). Bu durumda, Şekil 2.3'te gösterildiği gibi bir X-ışını fotonu tamamen soğurulur ve iç kabuktan bir elektron dışarı fırlar (Krista, 2021). Gelen X-ışını fotonun enerjisinin bir kısmı, elektronun bağlanma enerjisinin üstesinden gelmek için harcanırken geri kalanı kinetik enerji olarak fırlatılan elektrona aktarılır (Krista, 2021). Elektronun fırlatılması, bir boşluk oluşması nedeniyle atomu uyarılmış bir durumda bırakır, böylece atom bir Auger elektronu veya karakteristik X-ışını foton yayarak hemen kararlı konfigürasyona döner (Krista, 2021). Yayılan karakteristik X-ışını fotonlarının, atomik kabukta oluşturulan toplam iç kabuk boşluğu sayısına oranına floresans verimi denir (Krista, 2021).

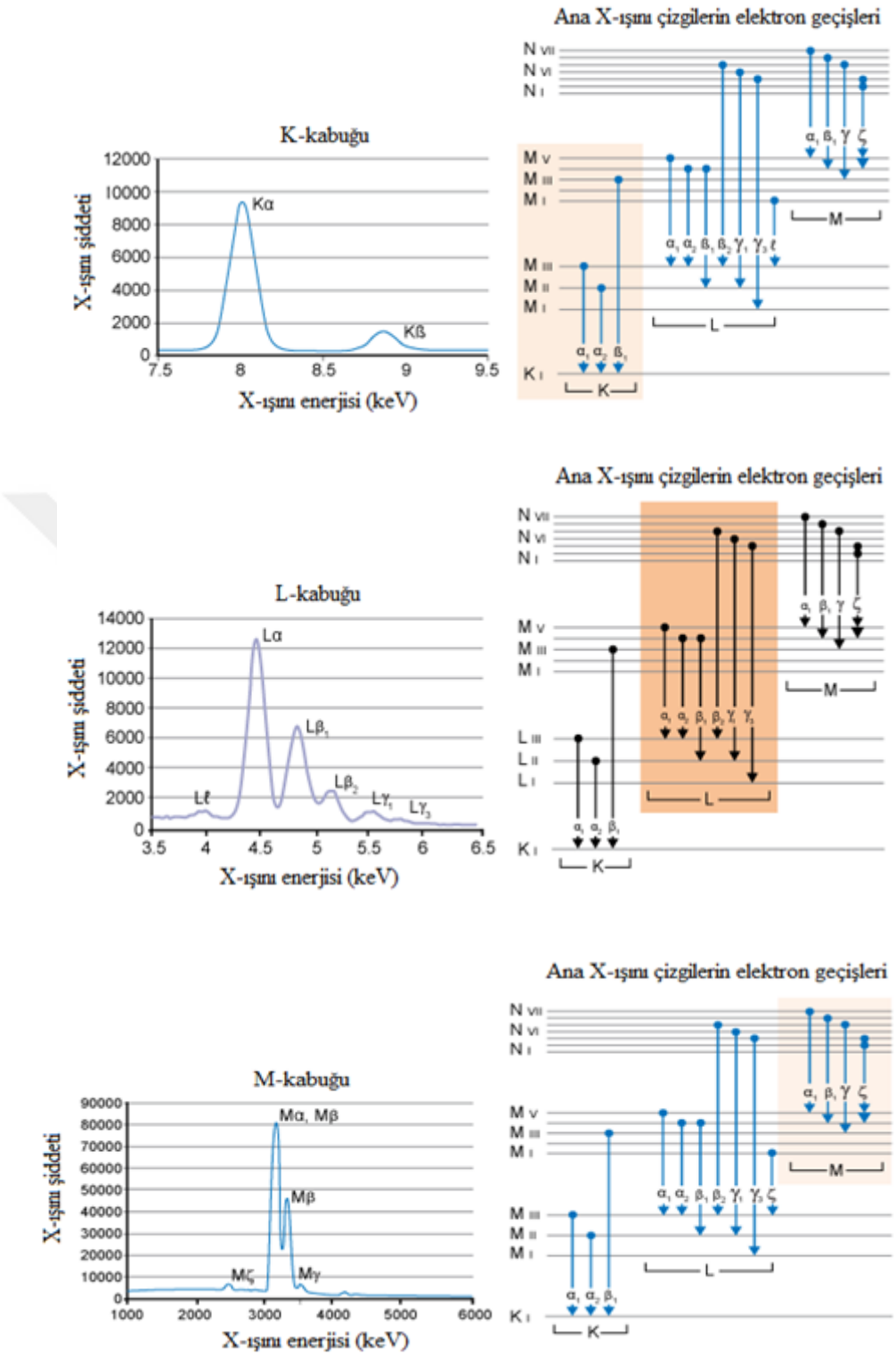


Şekil 2.2 Elektron kabuklarının şematik gösterimi (Krista, 2021)



Şekil 2.3 X-ışınlarının oluşumu (Krista, 2021)

Farklı X-ışını geçiş çizgileri Seigbahn notasyonu ile Şekil 2.4'te gösterilmektedir (Sultan, 2020; Krista, 2021).



Şekil 2.4 X-ışınlarının oluşumu ile ilgili elektron geçiş çizgileri (Krista, 2021)

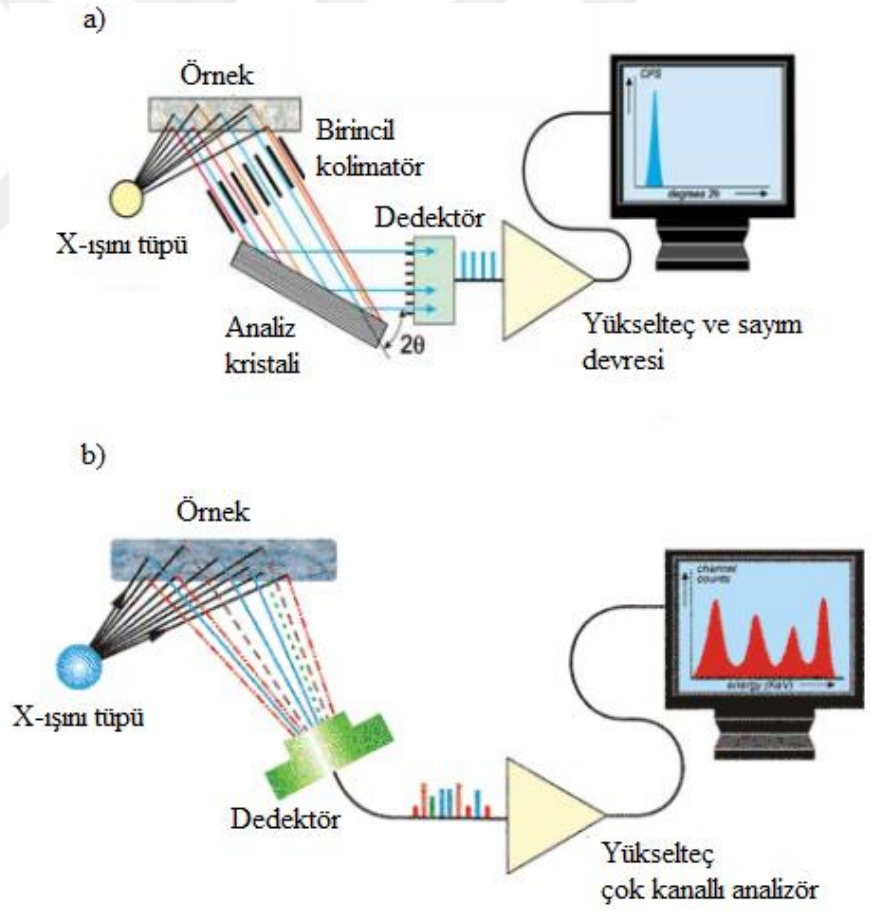
2.2.2 XRF spektrometresi

Bir XRF spektrometresi, genel olarak X-ışını kaynağı, dedektör ve veri toplama-işleme sistemi olmak üzere üç bölümden meydana gelir (Krista, 2021). Spektrometrelerin çoğunda X-ışını kaynağı olarak X-ışını tüpü (uyarma gerilim aralığı: 15-50 kV ve akım aralığı: 10-200 µA) kullanılmaktadır. X-ışını üretmek için hedef malzeme olarak genellikle gümüş (Ag) veya rodyum (Rh) kullanılsa da bazı tüplerde krom (Cr), tungsten (W), altın (Au) ve molibden (Mo) de kullanılabilmektedir (Krista, 2021). XRF sistemleri, iki grupta sınıflandırılabilir. Şekil 2.5 (a)'da gösterildiği gibi birinci sınıftaki XRF sistemlerinde, seçilen bir dalga boyundaki X-ışını fotonlarını kırmak için bir gönyometre üzerine monte edilmiş bir kristal yapı kullanır ve bu tür XRF spektrometreler, dalga boyu dağılımlı spektrometreler (WDXRF) olarak adlandırılır (Krista, 2021). Şekil 2.5 (b)'de gösterildiği gibi ikinci sınıftaki XRF sistemi, detektör sisteminin fotonların enerjisini belirleme kapasitesin esas alır ve bu tür XRF spektrometreler, enerji dağılımlı spektrometreler (EDXRF) olarak adlandırılır (Krista, 2021). EDXRF spektrometreleri, gönyometre gerektirmez ve bu nedenle çok daha basit bir mekanik tasarıma sahiptir ve dolayısıyla daha ucuzdur (Krista, 2021). EDXRF spektrometresinde, örnekten doğrudan gelen farklı enerjilerdeki karakteristik X-ışınını ölçme kapasitesine sahip lityum sürüklenmiş silisyum, Si(Li), diyotu olan bir dedektör kullanılmaktadır (Krista, 2021). En yaygın EDXRF sistemler tezgâh üstü sistemlerdir. Bu sistemlerin nihai performansları, büyük ölçüde X-ışını kaynağının ve dedektörün kalitesine bağlıdır (Krista, 2021).

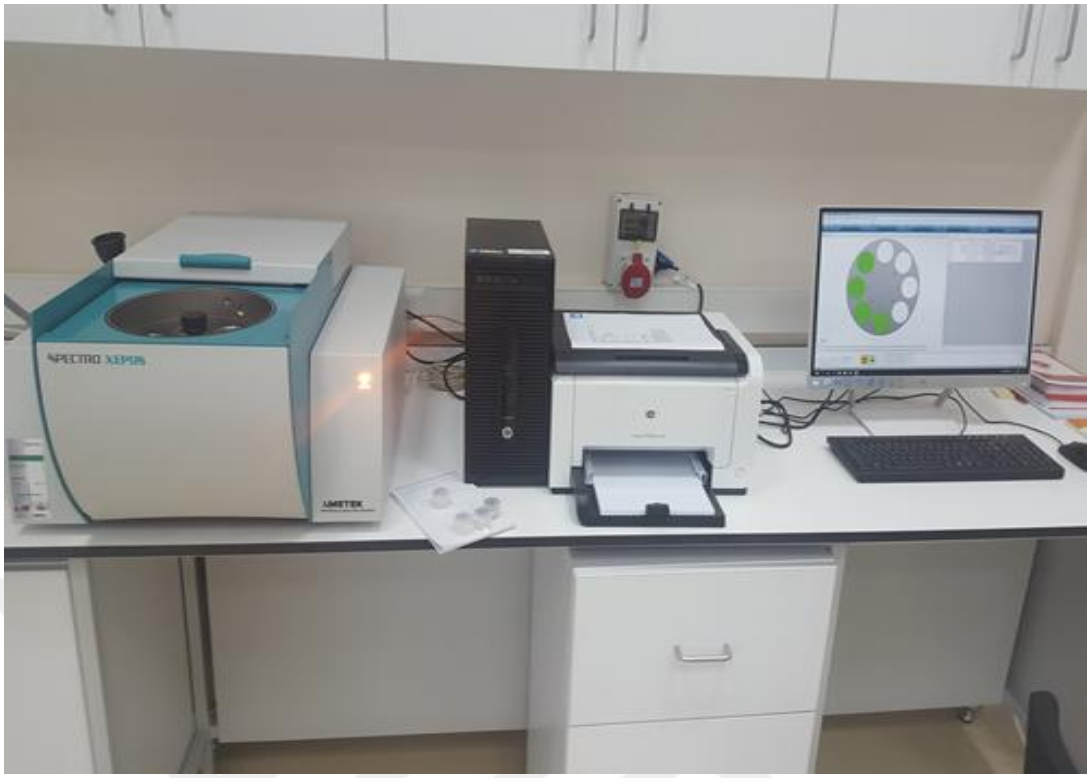
2.2.3 Tez Kapsamındaki Analizlerde Kullanılan EDXRF Spektrometresi

Tez kapsamındaki FJ örneklerindeki majör-minör oksitler, PZE ve radyoaktif elementlerin içerikleri, KÜ Merkez Araştırma Laboratuvarında bulunan EDXRF spektrometresi (Fotoğraf 2.1) kullanılarak belirlendi. EDXRF spektrometresi (Spektro Xepos, Ametek), ikili kalın Pd/Co karışımdan oluşan anot X-ışını tüpü (50 W; 60 kV) ile donatılmıştır (Krista, 2021). Kutuplanma ve ikincil hedefleri kullanarak uyarmayı optimize eden EDXRF spektrometresinin sahip olduğu hedef değiştirici, Na'dan U'ya kadar bütün elementlerin belirlenmesini en iyi şekilde yapmayı garanti eden birçok

farklı uyarma şartlarına sahiptir (Krista, 2021). Ölçme işlemleri, He gazı ortamında yapılmaktadır. Sistemin spektral çözünürlüğü, 155 eV'den daha düşüktür. EDXRF spektrometresi aynı anda otomatik olarak 12 adet örnek alma cihazına ve örnekleri analiz edecek yazılıma sahiptir (Sultan, 2020). EDXRF spektrometresi, genellikle temel parametreler yöntemine dayanan "standartsız" kalibrasyon gibi karmaşık kalibrasyon tekniklerini kullanır. EDXRF sisteminin kalite güvencesi için toprak sertifikalı referans malzeme (NIST SRM 2709) kullanılmıştır (Krista, 2021; Turhan vd., 2020). Her FJ örneği için hazırlanan örnek kapları, otomatik örnekleyiciye yerleştirilerek yaklaşık bir saat boyunca saymak suretiyle analiz işlemi tamamlanmıştır. Analitik işlemin toplam belirsizliği, %1 ila %12 Aralığında değişti. Sayım sonucunda elde edilen her bir FJ örneğinin XRF spektrumu, sistemde yüklü olan yazılım yardımı ile değerlendirildi.



Şekil 2.5 WDXRF (a) ve EDXRF (b) spektrometresinin şematik gösterimi



Fotoğraf 2.1 Analizlerde kullanılan EDXRF spektrometresi (Garad, 2019)

2.3 FJ Depo Sahalarının PZE Kirliliğinin Değerlendirilmesi

Kirlilik, insanlara ve diğer canlı organizmalara zararlı maddelerin çevreye girmesi olarak tanımlanmaktadır (Manisalidis vd., 2020). Kirleticiler (dağılmış parçacıklar, hidrokarbonlar, CO; CO_2; NO; NO_2; SO_3; organik ve inorganik kimyasallar, biyolojik ajanlar, ağır metaller, PZE'ler, hidrokarbonlar ve pestisitler vb.), çevremizin kalitesini düşüren normalden daha yüksek derişimlerde (konsantrasyonlarda) üretilen zararlı katılar, sıvılar veya gazlardır. Teknoloji, ekonomi, ticaret, hızlı nüfus artışı ve kimya, tarım, ilaç, gübre, enerji ve otomobil sanayisi (endüstrisi) ve benzeri büyük ölçekli insani faaliyetler, içtiğimiz suyu, soluduğumuz havayı ve bitkilerin yetiştiği toprağı kirleterek çevre üzerinde olumsuz bir etkiye sahiptir. Böylece endüstri devrimi teknoloji, toplum ve çoklu hizmetlerin sağlanması açısından büyük bir başarı olmasına rağmen, aynı zamanda insan sağlığına zararlı büyük miktarda kirleticinin üretimini de beraberinde getirmiştir (Manisalidis vd., 2020). İnsani faaliyetlerin yanı sıra volkanik patlamalar, erozyon, orman yangınları gibi çeşitli doğal süreçler de çevremizi daha az ölçüde etkilemektedir (Manisalidis vd., 2020). Son olarak, radyoaktif ve nükleer kirlilik, nükleer patlamalar ve kazalar sırasında, nükleer silahlardan ve radyoaktif

kaynakların bertarafı yoluyla suya, havaya ve toprağa radyoaktif ve nükleer kirleticilerin salınması olarak tanımlanmaktadır. Radyoaktif maddeler yüzey su kütlelerini kirletebilir ve çevre, bitkiler, hayvanlar ve insanlar için zararlı olabilir. Çevre kirliliği, çevrenin fiziksel, kimyasal veya biyolojik bileşenlerinde (hava kütleleri, sıcaklık, iklim vb.) değişiklikler ortaya çıktığında meydana gelir. Kirleticiler, normalin üzerine çıkarak veya zararlı maddeler getirerek çevremize zarar verir. Birincil kirleticiler doğrudan yukarıdaki kaynaklardan üretilir ve ikincil kirleticiler birincil kirleticilerin yan ürünleri olarak yayılır. Kirleticiler, daha önce belirtildiği gibi, biyolojik olarak parçalanabilir veya biyolojik olarak parçalanmayan ve doğal kökenli veya antropojenik olabilir. Dahası, kökenleri benzersiz bir kaynak (nokta kaynak) veya dağılmış kaynaklar olabilir. Kirleticilerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde farklılıklar vardır ve bu, toksik etki üretme kapasitelerindeki tutarsızlığı açıklar (Manisalidis vd., 2020).

Sürekli genişleyen sanayileşmenin yanı sıra yoğun tarımsal toprak kullanımı ve bunların topraktaki PZE veya ağır metal içeriği üzerindeki etkilerine ilişkin artan farkındalık, bunların ekolojik risklerinin uygun şekilde değerlendirilmesini ve belirlenmesini gerektirmektedir (Kowalska vd., 2018). PZE'ler ile çevresel örneklerin (toprak, su, sediment vb.) kirliliğinin etkili bir şekilde değerlendirilmesinin anahtarı, kirlilik indislerinin (veya endekslerinin) kullanımında yatmaktadır. İlk indislerinden biri Hakanson (1980) ve Müller (1969) tarafından oluşturulmuştur. Kirlilik indisleri, kirlenme derecesinin kapsamlı değerlendirilmesi için yaygın olarak kullanılan yararlı araç olarak kabul edilir (Kowalska vd., 2018). İndisler, PZE'lerin birikiminin doğal süreçlerden mi yoksa insani faaliyetlerin sonucu mu olduğunu belirlemeye yardımcı olur. Dahası, özellikle tarım arazileri söz konusu olduğunda, toprak kalitesinin değerlendirilmesinde ve gelecekteki ekosistem sürdürülebilirliğinin tahmininde büyük öneme sahip olabilirler (Kowalska vd., 2018). Bugüne kadar literatürde yer alan kirlilik indisleri iki gruba ayrılır: bireysel ve karmaşık. İlk grup, her bir PZE için ayrı ayrı hesaplanan indisleri içerir. Karmaşık kirlilik indisleri, toprağın kirlenmesini daha bütünsel bir şekilde, birden fazla ağır metalin içeriğini veya bireysel endekslerin toplamını dikkate alarak tanımlar (Kowalska vd., 2018). Bu çalışmada söz konuş gübre fabrikalarına ait FJ depolama alanlarının kirlilik seviyelerini değerIendirmek için bazı bireysel indisler hesaplandı.

2.3.1 Jeobirikim (Geo-accumulation) İndisi

Jeobirikim (I_{JB}) indisi, çevresel örnekteki bireysel PZE'lerin kirlilik seviyelerinin değerlendirilmesine ve ayrıca mevcut ve önceki kirliliğin karşılaştırılmasını olanak tanır (Müller, 1969; Kowalska vd., 2018). I_{JB} yaygın olarak kullanılır, kesin ölçektir ve 1,5 çarpma faktörü, litojenik etkilerin olası varyasyonunu azaltır. I_{JB} doğal jeokimyasal değişkenliği hesaba katmaz ancak jeokimyasal geçmiş (background) değerinin yanlış seçilmesi durumunda, hatalı sonuçlara yol açar (Kowalska vd., 2018). I_{JB}, aşağıda verilen formül ile hesaplandı (Garad, 2019; Müller, 1969):

$$I_{JB} = \log_2\left(\frac{C_n}{DF \times BG_n}\right) \tag{2.1}$$

Burada, C_n, FJ örneklerinde analiz edilen PZE içeriği (mg/kg); BG_n, her bir PZE'nin jeokimyasal geçmiş değeri (ilgili PZE'nin yer kabuğu ortalaması) ve DF, referans değerlerdeki mümkün farklılıklardan ve çok küçük antropojenik etkilerden dolayı oluşabilecek doğal dalgalanma faktörüdür ve değeri 1,5 olarak alınır (Garad, 2019; Müller, 1969). I_{JB} değerlerine göre kirlilik kategorileri Tablo 2.2'de verildi (Garad, 2019; Müller, 1969).

Tablo 2.2 I_{JB} değerleri ile ilgili kirlilik kategorileri

Kategori	Değer	Kirlilik durumu
0	$I_{JB} \leq 0$	Kirlenmemiş
1	$0 < I_{JB} < 1$	Bir dereceye kadar kirlenmiş
2	$1 \leq I_{JB} < 2$	Orta seviyede kirlenmiş
3	$2 \leq I_{JB} < 3$	Orta seviyenin üzerinde kirlenmiş
4	$3 \leq I_{JB} < 4$	Yoğun bir şekilde kirlenmiş
5	$4 \leq I_{JB} < 5$	Ağır şekilde kirlenmiş
6	$I_{JB} \geq 5$	Aşırı derecede kirlenmiş

2.3.2 Tek Kirlilik (Single Pollution) İndisi

Tek kirlilik indisi (TKİ), çevresel örnekler için en büyük tehdidi, hangi PZE'nin oluşturduğunu belirlemek ve bireysel PZE kirliliğinin derecesinin değerlendirmek

amacıyla için kullanılabilecek bir göstergedir (Kowalska vd., 2018). TKİ'nin uygulanması kolaydır ve yaygın olarak kullanılır. TKİ, hassas ölçektir, doğal süreçlerin değişimini gerektirmez ve PZE'lerin mevcut özelliklerini göz ardı eder (Kowalska vd., 2018). TKİ'nin hesaplanmasında önemli nokta, uygun jeokimyasal geçmiş değerin seçilmesidir (Kowalska vd., 2018). TKİ, bazı karmaşık indislerin, örneğin Nemerow kirlilik indisi ($PI_{Nemerow}$) ve kirlilik yük indisinin hesaplanması için de gereklidir ve aşağıdaki formül kullanılarak hesaplandı (Garad, 2019; Kowalska vd., 2018):

$$TKİ = \frac{C_n}{BG_n} \tag{2.2}$$

Burada, C_n, FJ örneklerinde analiz edilen PZE içeriği (mg/kg) ve BG_n, her bir PZE'nin jeokimyasal geçmiş değeridir. TKİ değerlerine göre kirlilik seviyesi Tablo 2.3'te verildi (Garad, 2019; Hakanson, 1980).

Tablo 2.3 TİK değerleri ile ilgili kirlilik seviyesi

Kategori	TKİ değeri	Kirlilik düzeyi
1	TKİ < 1	Yok
2	1 < TKİ < 2	Düşük
3	2 < TKİ < 3	Orta
4	3 < TKİ < 5	Şiddetli
5	TKİ > 5	Çok şiddetli

2.3.3 Kirlilik Yük İndisi

Kirlilik yük indisi (KYİ), çevresel örneklerdeki kirlenme derecesinin toplam değerlendirmesi için kullanılır (Kowalska vd., 2018). Bu indis, PZE'lerin birikmesi sonucu çevresel koşullarının bozulmasını kanıtlamanın kolay bir yolunu sağlar (Kowalska vd., 2018). KYİ, analiz edilen herhangi bir sayıda PZE'yi birleştirir; uygulaması kolaydır; yaygın olarak kullanılır ve farklı çevresel alanlarındaki kirliliğin karşılaştırılmasına olanak tanır (Kowalska vd., 2018). KYİ, doğal süreçlerin değişimini gerektirmez ve aşağıdaki formüle göre TKİ'in geometrik ortalaması olarak hesaplanır (Garad, 2019; Kowalska vd., 2018):

$$KY\dot{I} = \sqrt[n]{TK\dot{I}_1 \times TK\dot{I}_2 \times ...TK\dot{I}_n} \quad (2.3)$$

Burada, n, FJ örneklerinde analiz edilen PZE'lerin sayısı ve TKİ, Denklem (2.2) ile verilen tek kirlilik indisidir. KYİ kategorileri Tablo 2.4'de verildi.

Tablo 2.4 Kirlilik yük indisi ile ilgili kirlilik kategorileri

KYİ değeri	Kirlilik durumu
KYİ < 1	Mükemmel
KYİ = 1	Temel kirlilik seviyesi
KYİ > 1	Kalitenin bozulması

2.3.4 Zenginleşme (Enrichment) Faktörü

Zenginleşme faktörü (ZF), antropojenik faaliyetlerin çevresel örnekteki PZE konsantrasyonu üzerindeki olası etkisinin bir ölçüsüdür. Ağır metal içeriği karşılaştırması için etkili bir araçtır. ZF, PZE'nin kökeninin belirlenmesini ve değerlendirilmesini sağlar. ZF, kesin ölçektir, referans değerlerine göre ölçülür ve PZE değişkenliğini azaltır. ZF hesaplanmasında önemli nokta, uygun jeokimyasal geçmiş değerin seçilmesidir. Antropojenezin topraktaki PZE konsantrasyonları üzerindeki beklenen etkisini belirlemek için hem analiz edilen örneklerde hem de jeokimyasal geçmiş değerde, düşük oluşum değişkenliği ile karakterize edilen PZE'lerin içeriği referans olarak kullanılır. ZF, aşağıdaki formül kullanılarak hesaplandı (Garad, 2019; Kowalska vd., 2018):

$$ZF = \frac{\left(C_n / C_{Ref}\right)_{Örnek}}{\left(C_n / C_{Ref}\right)_{BG}} \quad (2.4)$$

Burada, C_n, FJ örneklerinde analiz edilen PZE içeriği; C_{Ref}, referans element derişimi ve BG, jeokimyasal geçmiş (background) değeridir. Literatüre bakıldığında, ZF hesaplamalarında, farklı gerekçeler ile Fe, Al, Mn, Ca, Zr, Sc, Sr ve Ti elementlerinin referans elementler olarak kullanıldığı görülmektedir (Poh ve Tahi, 2017). Tez

kapsamında yapılan çalışmada referans element olarak Sr seçildi çünkü Sr, yer kabuğunun ana bileşenlerinden biridir ve topraktaki konsantrasyonu matrisle bağlantılıdır. Çalışmada, Yaroshevsky (2006) tarafında yayınlanan makaledeki yer kabuğu kompozisyon değerleri, jeokimyasal geçmiş değerler olarak alındı. ZF değerlerine göre zenginleşme seviyeleri, Tablo 2.5'te gösterildi (Garad, 2019; Kowalska vd., 2018).

Tablo 2.5 ZF değerleri ile ilgili zenginleşme seviyeleri

ZF değeri	Seviye
$ZF < 2$	En az
$2 \leq ZF < 5$	Orta
$5 \leq ZF < 20$	Önemli ölçüde
$20 \leq ZF < 40$	Çok yüksek
$ZF \geq 40$	Aşırı derecede

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tez kapsamındaki FJ örneklerinde analiz edilen oksitler, majör (SiO_2; P_2O_5; SO_3 ve CaO) ve minör (Al_2O_3 ve Fe_2O_3) olmak üzere iki grupta değerlendirildi. PZE'ler ise toprak alkali metal (Sr), ağır metal veya geçiş metal (Ti; V; Cr; Mn; Fe; Co; Ni; Cu; Zn; Zr ve Cd), zayıf ağır metal (Pb) ve radyoaktif element (Th ve U) olmak üzere dört grupta değerlendirildi.

3.1 Majör ve Minör Oksitler

FJ örneklerinde analiz edilen majör (içeriği, %1'den daha büyük) ve minör (içeriği, %0,1 – %1 aralığında) oksit derişimlerine ilişkin tanımlayıcı istatistiki bilgi ve her bir oksittin yer kabuğu ortalaması (YKO), Tablo 3.1'de ve fosfatlı gübre fabrikaları (FGF) örneklerinde ölçülen majör ve minör oksit içeriklerinin ortalama ve aralık (en küçük-en büyük) değerleri, Tablo 3.2'de sunuldu. Farklı ülkelerdeki FJ örneklerinin oksit içerikleri ile bu çalışmada elde edilenler Tablo 3.3'te karşılaştırıldı. Analiz edilen bütün FJ örneklerindeki oksit içeriklerinin dağılımı, Grafik. 3.1'de ve FGF örneklerinde ölçülen majör ve minör oksitlerin ortalama içeriklerinin birbirleriyle ve YKO ile karşılaştırılması, Grafik 3.2'de gösterildi.

Tablo 3.1 Fosfojips örneklerindeki oksit içeriklerine ilişkin istatistiki bilgi

	Majör ve minör oksit içeriği (%)					
	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	CaO	Fe_2O_3
Ortalama	0,13	2,08	1,21	53,22	36,84	0,11
Standart hata	0,07	0,21	0,10	1,08	0,36	0,02
Ortanca	0,20	1,55	0,88	51,82	37,17	0,03
Standart sapma	0,03	1,64	0,75	8,44	2,78	0,17
Basıklık	18,13	-1,10	2,53	-1,19	-0,16	8,34
Çarpıklık	3,83	0,49	1,75	-0,06	-0,36	2,87
En küçük	0,01	0,13	0,38	37,19	29,81	0,01
En büyük	1,25	5,31	3,65	65,89	41,63	0,82
Örnek sayısı	53	61	61	61	61	61
Yer kabuğu ortalaması	15,87	53,54	0,19	0,05	9,41	1,11

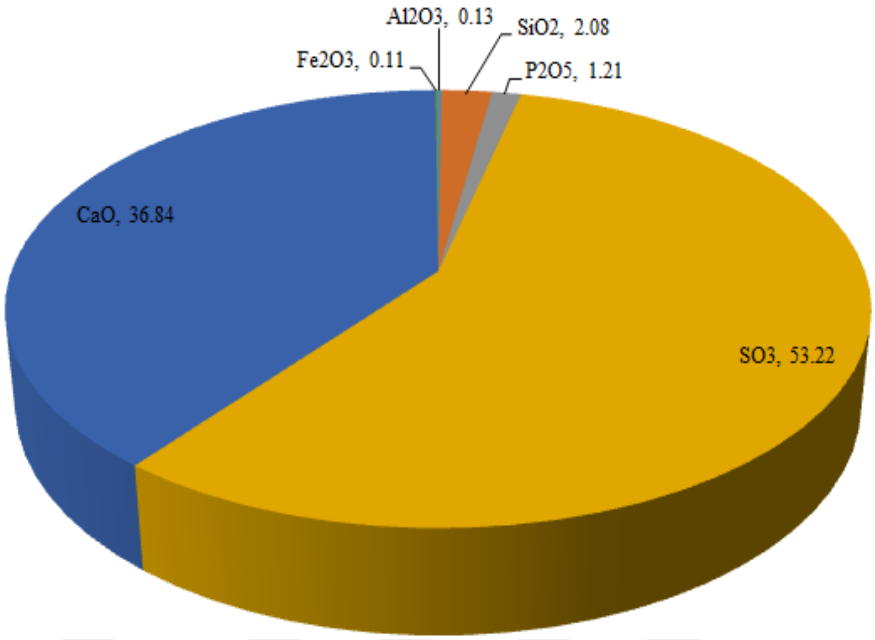
Tablo 3.2 Fosfatlı gübre fabrikalarının FJ örneklerindeki majör-minör oksit içeriklerinin ortalama ve aralık değerleri

Fabrika kodu		Oksit içerikleri (%)					
		Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	CaO	Fe_2O_3
FGF1	Ortalama	0,06248	3,58	1,98	51,55	35,02	0,04
	Aralık	< DS-0,20	0,60-5,27	0,53-3,65	37,92-62,08	29,81-38,25	0,01-0,17
FGF2	Ortalama	0,04	0,82	0,63	59,24	35,97	0,03
	Aralık	< DS-0,09	0,42-1,10	0,38-0,74	37,19-65,89	33,73-38,13	0,02-0,04
FGF3	Ortalama	0,04	0,18	0,92	49,62	38,00	0,02
	Aralık	0,02-0,08	0,13-0,23	0,81-1,25	45,82-63,96	36,44-39,98	0,02-0,03
FGF4	Ortalama	0,26	2,11	0,83	54,23	38,52	0,26
	Aralık	0,04-1,25	0,72-5,31	0,63-1,24	45,42-65,37	33,45-41,63	0,02-0,82

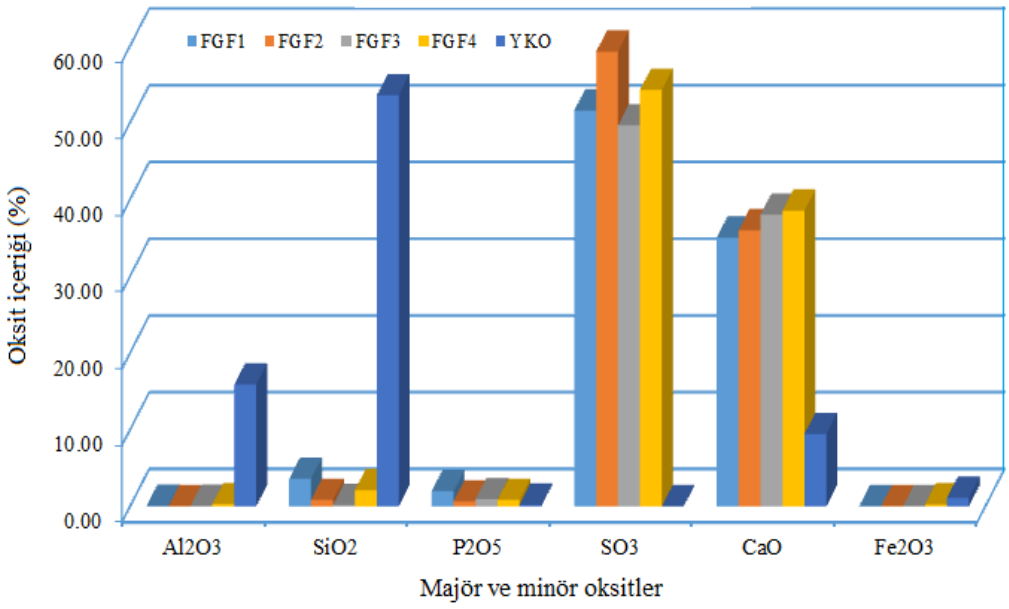
DS: Dedeksiyon sınırı ve Al için % 0,0038 dir

Tablo 3.3 Farklı ülkelerdeki FJ örneklerinin oksit içeriklerinin karşılaştırılması

Ülke	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	P_2O_5	Kaynak
ABD	25-31	3–18	0,1–0,3	0,2	55–58	0,5–4,0	Taha ve Seals, 1992
Cezayir	31,18	0,88	0,10	0,03	40,90	0,87	Kacimi vd., 2006
Çin	30,79	1,88	2,10	–	42,56	–	Weiguo vd., 2007
Fas	30,5	9,5	2,8	0,90	42,9	0,50	Sebbahi vd., 1997
Hindistan	31,09	0,29	0,54	–	43,21	0,47	Manjit ve Mridul, 2005
Mısır	32,13	8,78	0,29	0,35	37,60	1,82	Taher, 2007
Tunus	31–32	–	0,10	0,10	46	1,20	Rouis ve Bensalah, 1990
Türkiye	36,84	2,08	0,13	0,11	53,22	1,21	Bu çalışma



Grafik 3.1 Fosfojips örneklerindeki majör-minör oksit dağılımı



Grafik 3.2 Fosfojips örneklerindeki majör-minör oksit içeriklerinin karşılaştırılması

Tablo 3.1 ve Grafik 3.1'den de görülebileceği gibi bütün FJ örekelerinde analiz edilen majör ve minör oksitler ortalama değerlerine göre SO_3 > CaO > SiO_2 > P_2O_5 > Al_2O_3 > Fe_2O_3 olarak azalan bir şekilde sıralandı. Tablo 3.2'den, Al_2O_3; SiO_2; CaO ve Fe_2O_3 oksitlerinin en büyük içerikleri FGF4 kodlu (Samsun) fabrikadan temin edilen FJ örneklerinde, SO_3 oksitinin en büyük içeriği FGF2 kodlu (Balıkesir) fabrikadan temin edilen FJ örneklerinde ve P_2O_5 oksitinin en büyük içeriği ise FGF4 kodlu (Mardin) fabrikadan temin edilen FJ örneklerinde analiz edildi. Tablo 3.1'den, bütün FJ

örneklerinde analiz edilen SO_3; CaO; SiO_2; P_2O_5; Al_2O_3 ve Fe_2O_3'ün ortalama değerleri, sırasıyla %53,22 (%37,19-%65,89); %36,84 (%29,81-%41,63); %2,08 (%0,13-%5,31); %1,21 (%038-%3,65); %0,13 (< %0,004-%1,25) ve %0,11 (%0,01-%0,82). SO_3; CaO ve P_2O_5'ün ortalama değerleri, yer kabuğu ortalamasından kayda değer ölçüde daha büyük iken Al_2O_3; SiO_2 ve Fe_2O_3'ün ortalama değerleri, yer kabuğu ortalamasından kayda değer ölçüde daha küçüktür. Tablo 3.3'ten FJ örneklerinin majör ve minör oksit içeriklerinin literatür değerler ile uyumlu olduğu anlaşılmaktadır. Tablo 3.2 ve Grafik 3.2'den, her bir gübre fabrikası FJ örneklerindeki majör ve minör oksitlerin ortalama içeriklerine aşağıda verildiği gibi sıralandı:

FGF1; FGF2 ve FGF4: $Fe_2O_3 < Al_2O_3 < P_2O_5 < SiO_2 < CaO < SO_3$

FGF3: $Fe_2O_3 < Al_2O_3 < SiO_2 < P_2O_5 < CaO < SO_3$.

Her bir oksit ortalama içeriklerine göre gübre fabrikaları aşağıda verildiği gibi sıralandı:

Al_2O_3: FGF2 < FGF3 < FGF1 < FGF4
SiO_2: FGF3 < FGF2 < FGF4 < FGF1
P_2O_5: FGF2 < FGF4 < FGF3 < FGF1
SO_3: FGF3 < FGF1 < FGF4 < FGF2
CaO: FGF1 < FGF2 < FGF3 < FGF4
Fe_2O_3: FGF3 < FGF2 < FGF1 < FGF4.

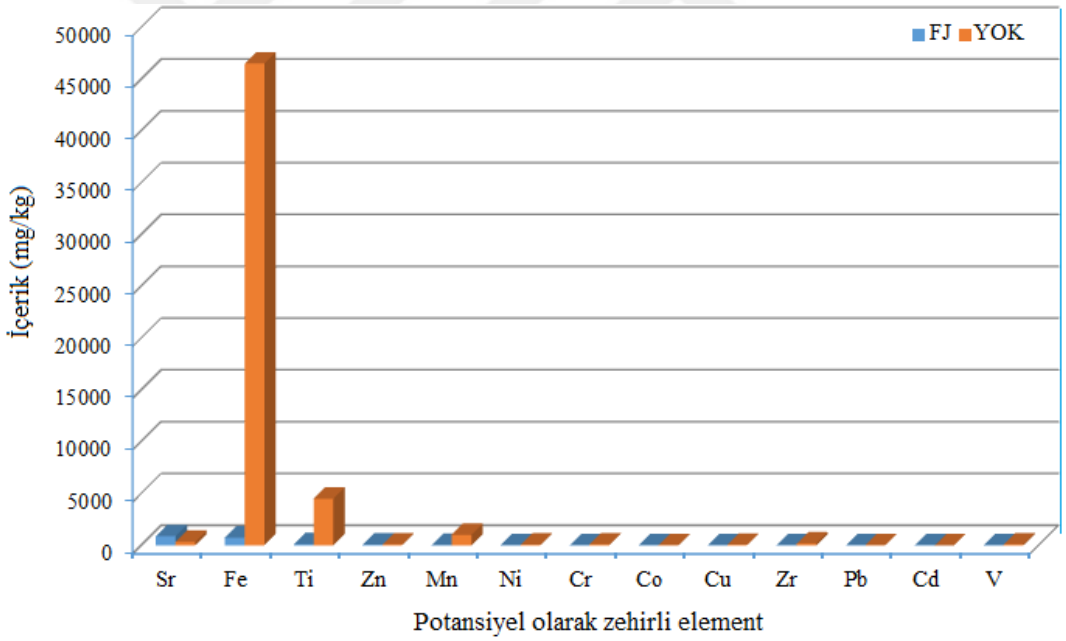
3.2 Fosfojips Örneklerinin Potansiyel Olarak Zehirli Element İçeriği

FJ örneklerinde analiz edilen PZE'lerin içeriklerine ilişkin tanımlayıcı istatistiki bilgi ve her bir elementtin yer kabuğu ortalaması, Tablo 3.4'de verildi. Tablo 3.4'den FJ örneklerinde analiz edilen PZE'ler ortalama değerlerine göre Sr > Fe > Ti > Zn > Mn > Ni > Cr > Co > Cu > Zr > Pb > Cd >V olarak azalan bir şekilde sıralandı.

Tablo 3.4 Fosfojips örneklerindeki potansiyel olarak zehirli element içeriklerine ilişkin istatistiki bilgi

	PZE içeriği (mg/kg)												
	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Zr	Sr	Cd	Pb
Ortalama	102,1	7,4	15,2	28,9	744,2	14,6	18,4	13,5	59,2	10,8	865,6	8,5	8,8
Ortanca	85,1	6,1	15,4	16,3	242,0	12,3	11,6	11,3	33,7	9,3	724,6	6,9	5,8
Standart sapma	48,3	5,5	13,1	27,4	1204,4	7,2	15,1	9,8	68,6	4,5	424,8	5,3	6,5
Standart hata	6,2	0,7	1,7	3,5	154,2	1,9	1,9	1,3	8,8	0,8	54,4	0,8	0,8
Basıklık	3,0	2,2	21,3	3,7	8,3	9,2	-1,0	1,6	1,8	1,1	-0,3	1,4	4,2
Çarpıklık	1,7	1,4	3,6	2,0	2,9	2,8	0,8	1,3	1,5	1,1	0,4	1,4	2,1
En küçük	42,8	1,1	1,4	9,4	84,2	9,6	1,4	2,4	3,0	3,5	200,9	2,9	4,1
En büyük	284,7	25,5	94,1	127,7	5760,0	41,1	46,9	43,4	285,9	23,3	2098,0	23,5	33,6
Örnek sayısı	61	61	61	61	61	21	61	61	61	29	61	41	61
Yer kabuğu ortalaması	4500	90	83	1000	46500	18	58	47	83	170	340	0,13	16

FJ örneklerinde analiz edilen Sr, Fe, Ti, Zn, Mn, Ni, Cr, Co, Cu, Zr, Pb, Cd ve V'nin ortalama içeriği, sırasıyla 865,6 (200,9-2098,0) mg/kg, 744,2 (84,2-5760,0) mg/kg, 102,1 (42,8-284,7) mg/kg, 59,2 (3,0-285,9) mg/kg, 28,9 (9,4-127,7) mg/kg, 18,4 (1,4-46,9) mg/kg, 15,2 (1,4-94,1) mg/kg, 14,6 (9,6-41,1) mg/kg, 13,5 (2,4-43,4) mg/kg, 10,8 (3,5-23,3) mg/kg, 8,8 (4,1-33,6) mg/kg, 8,5 (2,9-23,5) mg/kg ve 7,4 (1,1-25,5 mg/kg) olarak bulundu. PZE'lerin ortalama içerikleri ile yer kabuğu ortalamaları Grafik 3.3'te karşılaştırıldı. FJ örneklerinin Sr ve Cd içerikleri, yer kabuğu ortalamalarından daha büyüktür. Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Zr, Cd, Pb ve Sr'nin en büyük içerikleri, FGF4 kodlu (Samsun) fabrikadan temin edilen FJ örneklerinde, V'nin en büyük içeriği, FGF3 kodlu (Mersin) fabrikadan temin edilen FJ örneklerinde ve Co'nun en büyük içeriği FGF1 kodlu (Mardin) fabrikadan temin edilen FJ örneklerinde analiz edildi.



Grafik 3.3 Fosfojips örneklerindeki PZE'lerin yer kabuğu ortalaması ile karşılaştırılması

FJ örneklerinde analiz edilen PZE'lerin Pearson ilişki (korelasyon) matrisi, Tablo 3.5'te sunuldu. Ti ile Mn, Fe ve Ni arasındaki; V ile Pb arasındaki; Cr ile Mn, Fe, Ni, Cu ve Zn arasındaki; Mn ile Ni, Cu, Zn ve Pb arasındaki; Fe ile Ni, Cu, Zn ve Pb arasındaki; Co ile Cu arasındaki; Ni ile Cu, An ve Pb arasındaki; Cu ile Zn, Zr ve Pb arasındaki; Zn ile Cd ve Pb v ve Sr ile Pb arasındaki önemli pozitif ilişki ($p \leq 0,01$ ve > 0,4), Tablo 3.5'te koyu renkte verildi.

Tablo 3.5 Fosfojips örneklerinde analiz edilen PZE'lerin Pearson ilişki katsayı matrisi

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Zr	Sr	Cd	Pb
Ti	1												
V	0,21	1											
Cr	0,32	0,12	1										
Mn	**0,65**	0,33	**0,55**	1									
Fe	**0,74**	0,30	**0,55**	0,79	1								
Co	-0,27	-0,09	0,08	0,26	-0,04	1							
Ni	**0,44**	0,37	**0,41**	**0,79**	**0,71**	0,36	1						
Cu	0,28	0,15	**0,42**	**0,60**	**0,63**	**0,51**	**0,65**	1					
Zn	0,35	0,23	**0,43**	**0,81**	**0,61**	0,37	**0,80**	**0,83**	1				
Zr	0,23	0,19	0,17	0,27	0,15	0,00	0,25	**0,40**	0,30	1			
Sr	-0,04	0,52	-0,05	0,26	0,16	0,03	0,34	0,14	0,18	0,12	1		
Cd	-0,04	0,30	0,13	0,20	0,00	0,32	0,35	0,14	**0,43**	0,05	0,32	1	
Pb	0,35	**0,52**	0,15	**0,69**	**0,55**	0,11	**0,80**	**0,59**	**0,68**	0,30	**0,42**	0,12	1

3.3 Fosfatlı Gübre Fabrika Fosfojips Atık Sahalarının PZE Dağılımı

FGF1, FGF2, FGF3 ve FGF4 kodlu fabrikaların FJ atık sahalarından toplanan örneklerde analiz edilen PZE içerikleri, sırasıyla Tablo 3.6, Tablo 3.7, Tablo 3.8 ve Tablo 3.9'da verildi.

Tablo 3.6'dan, FGF1 FJ örneklerinde analiz edilen Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Sr, Cd ve Pb'nin ortalama içerikleri, sırasıyla 77,2 (60,9-195,4) mg/kg, 3,3 (1,1-10,6) mg/kg, 19,7 (12,9-33,8) mg/kg, 14,4 (11,6-18,0) mg/kg, 267,1 (84,2-1191,0) mg/kg, 14,6 (9,6-41,1) mg/kg, 11,3 (4,9-15,1) mg/kg, 15,2 (4,7-23,7) mg/kg, 42,4 (6,4-84,7) mg/kg, < 1,0 mg/kg, 642,5 (311,1-724,6) mg/kg, 6,5 (2,9-12,8) mg/kg ve 5,1 (4,1-7,6) mg/kg olarak bulundu. Ortalama derişim değerlerine göre FGF1 FJ örneklerindeki PZE'ler, küçükten büyüğe doğru V < Pb < Cd < Ni < Mn < Co < Cu < Cr < Zn < Ti < Fe < Sr olarak sıralanmaktadır.

Tablo 3.7'den, FGF2 FJ örneklerinde analiz edilen Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Sr, Cd ve Pb'nin ortalama içerikleri, sırasıyla 111,2 (77,2-174,9) mg/kg, 6,6 (4,6-12,5) mg/kg, 2,8 (1,4-4,4) mg/kg, 14,4 (9,4-39,3) mg/kg, 205,0 (155,1-263,5) mg/kg, < 3,0 mg/kg, 6,0 (1,4-8,0) mg/kg, 3,8 (2,4-5,5) mg/kg, 5,3 (4,2-6,6) mg/kg, 9,4 (6,1-19,3) mg/kg, 245,1 (200,9-301,9) mg/kg, 4,6 (2,8-6,8) mg/kg ve 6,4 (4,8-8,8) mg/kg olarak bulundu. Ortalama derişim değerlerine göre FGF2 FJ örneklerindeki PZE'ler, küçükten büyüğe doğru Cr < Cu < Cd < Zn < Ni < Pb < V < Zr < Mn < Ti < Fe < Sr olarak sıralanmaktadır.

Tablo 3.8'den, FGF3 FJ örneklerinde analiz edilen Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Sr, Cd ve Pb'nin ortalama içerikleri, sırasıyla 86,7 (71,2-97,39) mg/kg, 10,8 (4,6-25,5) mg/kg, 6,9 (2,1-14,9) mg/kg, 16,5 (14,5-18,2) mg/kg, 164,7 (135,2-200,3) mg/kg, < 3,0 mg/kg, 5,2 (2,3-7,6) mg/kg, 5,7 (3,7-8,0) mg/kg, 4,1 (3,0-5,6) mg/kg, < 1,0 mg/kg, 1410,0 (1153,0-1479,0) mg/kg, < 2,0 mg/kg ve 5,5 (4,7-6,4) mg/kg olarak bulundu. Ortalama derişim değerlerine göre FGF3 FJ örneklerindeki PZE'ler, küçükten büyüğe doğru Zn < Ni < Pb < Cu < Cr < V < Mn < Ti < Fe < Sr olarak sıralanmaktadır.

Tablo 3.6 FGF1 fabrikasının FJ örneklerindeki potansiyel olarak zehirli element içeriği

Örnek kodu	PZE içeriği (mg/kg)												
	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Zr	Sr	Cd	Pb
FJ1-1	70,0	3,5	22,3	14,3	117,4	13,6	10,9	20,0	44,6	< 1,0	716,2	9,2	5,2
FJ1-2	67,8	3,2	19,9	13,7	252,7	9,9	9,9	10,4	29,4	< 1,0	681,9	6,5	5,8
FJ1-3	69,2	4,8	19,7	14,6	242,8	14,0	12,2	16,7	49,8	< 1,0	560,4	7,1	4,8
FJ1-4	69,6	3,4	26,1	14,8	378,8	11,1	12,9	19,4	58,1	< 1,0	663,8	7,4	5,4
FJ1-5	73,3	3,1	12,9	13,5	104,7	10,4	11,6	13,4	33,7	< 1,0	643,5	3,3	4,7
FJ1-6	62,0	1,1	21,2	14,1	249,0	17,9	12,8	16,0	48,3	< 1,0	672,8	5,3	5,2
FJ1-7	62,0	2,4	17,7	16,0	404,5	19,2	12,7	23,7	58,8	< 1,0	721,8	8,4	5,9
FJ1-8	72,3	1,7	16,8	13,5	205,2	10,4	10,5	12,7	33,5	< 1,0	677,8	2,9	5,1
FJ1-9	64,5	1,4	22,6	14,9	230,2	41,1	12,8	19,9	56,4	< 1,0	571,6	8,5	5,1
FJ1-10	60,9	2,1	14,9	13,9	96,5	13,8	8,8	11,0	22,2	< 1,0	719,1	5,4	4,8
FJ1-11	79,7	1,4	18,6	14,8	118,6	9,8	9,4	7,5	13,1	< 1,0	724,1	4,4	4,4
FJ1-12	108,8	10,6	33,8	15,5	1191,0	9,9	15,1	18,6	84,7	< 1,0	620,7	12,8	4,7
FJ1-13	69,0	2,2	17,6	15,7	186,7	18,8	12,0	19,6	53,6	< 1,0	694,6	9,4	5,5
FJ1-14	78,5	4,2	15,3	11,6	119,1	10,3	10,4	12,3	34,6	< 1,0	571,2	7,3	4,4
FJ1-15	74,2	2,3	17,1	13,8	84,2	11,2	9,3	9,9	24,4	< 1,0	724,6	< 2,0	4,2
FJ1-16	69,7	1,9	17,7	13,0	162,9	9,6	10,5	12,8	32,5	< 1,0	689	3,2	4,7
FJ1-17	61,5	2,7	19,6	14,3	300,5	15,7	13,1	17,5	55,8	< 1,0	629	< 2,0	5,4
FJ1-18	69,7	5,9	26,7	14,6	375,0	15,0	14,7	22,1	67,3	< 1,0	654,6	4,2	4,9
FJ1-19	72,6	1,8	15,4	12,3	250,9	12,3	10,0	11,6	32,6	< 1,0	526,3	< 2,0	4,1
FJ1-20	70,5	7,6	18,1	16,3	295,6	23,6	13,1	19,2	51,4	< 1,0	719,2	8,1	5,6
FJ1-21	195,4	2,1	19,8	18,0	242,0	9,8	4,9	4,7	6,4	< 1,0	311,1	3,7	7,6
Ortalama	77,2	3,3	19,7	14,4	267,1	14,6	11,3	15,2	42,4	-	642,5	6,5	5,1
En küçük	60,9	1,1	12,9	11,6	84,2	9,6	4,9	4,7	6,4	-	311,1	2,9	4,1
En büyük	195,4	10,6	33,8	18,0	1191,0	41,1	15,1	23,7	84,7	-	724,6	12,8	7,6

Tablo 3.7 FGF2 fabrikasının FJ örneklerindeki potansiyel olarak zehirli element içeriği

Örnek kodu	PZE içeriği (mg/kg)												
	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Zr	Sr	Cd	Pb
FJ2-1	94,2	9,9	3,7	13,2	242,4	< 3,0	6,9	4,0	6,6	7,5	301,9	4,1	6,6
FJ2-2	145,7	5,2	2,4	11,9	184,4	< 3,0	1,4	3,5	4,2	8,7	227,2	3,9	5,8
FJ2-3	122,5	5,3	2,3	9,9	181,7	< 3,0	6,8	3,8	5,5	9,2	221,2	2,8	6,2
FJ2-4	174,9	12,5	4,4	13,5	225,2	< 3,0	5,2	3,6	4,8	8,0	297,3	5,1	7,1
FJ2-5	98,0	5,3	1,5	11,7	263,5	< 3,0	8,0	5,5	6,6	7,6	269,8	5,9	6,2
FJ2-6	110,7	4,6	3,1	10,7	222,9	< 3,0	5,3	3,7	5,5	19,3	253,7	6,8	4,8
FJ2-7	77,2	4,8	2,7	10,1	167,5	< 3,0	7,9	3,8	5,2	11,7	207,2	6,5	5,8
FJ2-8	79,0	6,7	3,4	9,4	155,1	< 3,0	5,4	2,4	4,7	6,1	200,9	3,6	5,9
FJ2-9	98,7	4,7	1,4	39,3	202,6	< 3,0	7,1	4,0	5,0	6,1	229,2	3,1	8,8
Ortalama	111,2	6,6	2,8	14,4	205,0	-	6,0	3,8	5,3	9,4	245,4	4,6	6,4
En küçük	77,2	4,6	1,4	9,4	155,1	-	1,4	2,4	4,2	6,1	200,9	2,8	4,8
En büyük	174,9	12,5	4,4	39,3	263,5	-	8,0	5,5	6,6	19,3	301,9	6,8	8,8

Tablo 3.8 FGF3 fabrikasının FJ örneklerindeki potansiyel olarak zehirli element içeriği

Örnek kodu	PZE içeriği (mg/kg)												
	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Zr	Sr	Cd	Pb
FJ3-1	85,0	10,2	2,1	17,1	161,3	< 3,0	7,6	3,8	5,6	< 1,0	1435,0	< 2,0	5,7
FJ3-2	89,2	11,3	2,2	16,8	150,3	< 3,0	5,1	6,5	3,9	< 1,0	1466,0	< 2,0	4,7
FJ3-3	81,3	9,2	11,9	16,5	200,3	< 3,0	5,1	5,0	3,8	< 1,0	1348,0	< 2,0	5,2
FJ3-4	89,6	8,4	4,9	16,3	198,5	< 3,0	5,9	7,5	4,5	< 1,0	1431,0	< 2,0	6,4
FJ3-5	91,5	5,3	7,5	16,7	185,7	< 3,0	3,4	3,7	3,0	< 1,0	1472,0	< 2,0	6,2
FJ3-6	85,1	4,6	4,3	17,4	165,4	< 3,0	2,6	6,1	4,2	< 1,0	1479,0	< 2,0	6,3
FJ3-7	93,3	6,3	9,3	16,5	155,6	< 3,0	6,5	5,7	4,5	< 1,0	1466,0	< 2,0	6,1
FJ3-8	71,2	21,2	12,7	15,1	139,7	< 3,0	2,3	5,3	3,6	< 1,0	1133,0	< 2,0	4,8
FJ3-9	97,3	25,5	14,9	14,5	170,1	< 3,0	7,3	5,0	3,9	< 1,0	1466,0	< 2,0	5,5
FJ3-10	85,2	7,2	2,5	16,6	135,2	< 3,0	4,5	5,9	3,3	< 1,0	1463,0	< 2,0	4,7
FJ3-11	84,9	9,7	3,7	18,2	149,2	< 3,0	6,8	8,0	4,8	< 1,0	1351,0	< 2,0	5,4
Ortalama	86,7	10,8	6,9	16,5	164,7	-	5,2	5,7	4,1	-	1410,0	-	5,5
En küçük	71,2	4,6	2,1	14,5	135,2	-	2,3	3,7	3,0	-	1133,0	-	4,7
En büyük	97,3	25,5	14,9	18,2	200,3	-	7,6	8,0	5,6	-	1479,0	-	6,4

Tablo 3.9 FGF4 fabrikasının FJ örneklerindeki potansiyel olarak zehirli element içeriği

Örnek kodu	PZE içeriği (mg/kg)												
	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Zr	Sr	Cd	Pb
FJ4-1	153,8	11,5	22,9	97,0	2250,0	< 3,0	46,2	39,8	285,9	11,9	1129,0	6,0	23,8
FJ4-2	126,5	10,6	24,7	66,3	2131,0	< 3,0	31,6	43,4	234,0	19,9	746,9	16,9	17,6
FJ4-3	120,6	9,8	9,3	46,2	739,8	< 3,0	44,4	19,9	126,3	14,2	1234,0	17,8	13,1
FJ4-4	107,7	8,6	15,7	82,1	1256,0	< 3,0	43,9	22,2	181,5	13,4	1133,0	5,9	29,1
FJ4-5	176,0	16,7	26,2	96,5	2655,0	< 3,0	43,5	36,2	243,8	15,1	1112,0	6,3	24,7
FJ4-6	232,5	15,5	94,1	127,7	5252,0	< 3,0	44,9	16,5	126,7	8,4	753,4	10,3	10,1
FJ4-7	146,4	10,,1	4,6	39,7	647,6	< 3,0	28,7	10,9	40,9	8,7	1344,0	9,9	10,5
FJ4-8	96,3	16,7	19,1	70,1	1224,0	< 3,0	44,4	26,4	167,3	15,3	1273,0	15,8	17,1
FJ4-9	196,4	13,4	26,6	44,8	2843,0	< 3,0	42,6	20,6	59,0	23,3	894,2	5,2	16,8
FJ4-10	109,3	8,2	18,9	48,1	1548,0	< 3,0	39,7	17,1	108,6	12,3	1052,0	4,0	15,4
FJ4-11	92,3	9,7	15,9	40,2	675,0	< 3,0	27,4	7,5	105,0	10,7	828,4	11,9	11,8
FJ4-12	284,7	1,6	23,1	113,8	4598,0	< 3,0	45,4	21,9	147,1	11,0	1098,0	5,8	14,3
FJ4-13	73,5	8,3	23,4	55,6	1063,0	< 3,0	36,0	17,7	150,4	10,8	1250,0	23,5	15,1
FJ4-14	67,9	5,2	13,2	35,7	525,7	< 3,0	35,8	11,3	101,7	8,6	1125,0	6,0	9,4
FJ4-15	140,0	11,2	14,8	66,4	1150,0	< 3,0	37,2	23,6	199,7	9,3	1195,0	19,1	16,4
FJ4-16	48,8	6,6	17,4	18,9	407,9	< 3,0	32,3	7,0	131,7	3,5	848,0	22,6	5,7
FJ4-17	42,8	24,2	9,2	22,7	1019,0	< 3,0	46,9	14,5	17,3	7,8	2098,0	6,9	33,6
FJ4-18	176,2	6,5	16,5	18,3	233,8	< 3,0	28,7	5,7	7,9	11,7	696,1	12,3	6,4
FJ4-19	57,7	3,1	5,7	11,2	151,4	< 3,0	29,9	3,8	51,5	6,8	760,2	7,4	4,4
FJ4-20	204,4	10,8	9,3	44,3	5760,0	< 3,0	44,0	41,4	138,8	5,7	1017	2,9	17,5
Ortalama	132,7	10,4	20,5	57,3	1806,5	-	38,7	20,4	131,3	11,4	1079,4	10,8	15,6
En küçük	42,8	1,6	4,6	11,2	151,4	-	27,4	3,8	7,9	3,5	696,1	2,9	4,4
En büyük	284,7	24,2	94,1	127,7	5760,0	-	46,9	43,4	285,9	23,3	2098,0	23,5	33,6

Tablo 3.9'dan, FGF4 FJ örneklerinde analiz edilen Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Sr, Cd ve Pb'nin ortalama içerikleri, sırasıyla 132,7 (42,8-284,7) mg/kg, 10,4 (1,6-24,2) mg/kg, 22,5 (4,6-94,1) mg/kg, 57,3 (11,2-127,7) mg/kg, 1806,5 (151,4-5760,0) mg/kg, < 3,0 mg/kg, 38,7 (27,1-46,9) mg/kg, 20,4 (3,8-43,4) mg/kg, 131,3 (7,9-285,9) mg/kg, 11,4 (3,5-23,3) mg/kg, 1079,4 (696,1-2098,0) mg/kg, 10,8 (2,9-23,5) mg/kg ve 15,6 (4,4-33,6) mg/kg olarak bulundu. Ortalama derişim değerlerine göre FGF4 FJ örneklerindeki PZE'ler, küçükten büyüğe doğru V < Cd < Zr < Pb < Cu < Cr < Ni < Mn < Zn < Ti < Sr < Fe olarak sıralanmaktadır.

3.4 Fosfojips Örneklerinin Radyonüklit İçeriği

FJ örneklerinde analiz edilen radyonüklit içeriklerine ilişkin tanımlayıcı istatistiki bilgi ve her bir elementtin yer kabuğu ortalaması, Tablo 3.10'da ve fosfatlı gübre fabrikaları (FGF) örneklerinde ölçülen radyonüklit içeriklerinin ortalama ve aralık (en küçük-en büyük) değerleri, Tablo 3.11'de verildi. Tablo 3.10'dan, bütün FJ örneklerinde analiz edilen Th ve U'nun içeriği, sırasıyla 1,1-9,1 mg/kg (ortalama:4,2 mg/kg) ve 1,1-46,9 mg/kg (ortalama:4,9 mg/kg) aralığında değişti. Th'nin en büyük içeriği FGF1'e ait FJ örneklerinde ve U'nun en büyük içeriği ise FGF4'e ait FJ örneklerinde ölçüldü. Th'nin ortalama içeriği, yer kabuğu ortalamasından yaklaşık üç kat daha küçük iken U'nun ortalama içeriği, yer kabuğu ortalamasından yaklaşık iki kat daha büyüktür.

Tablo 3.10 Fosfojips örneklerindeki radyonüklit içeriklerine ilişkin istatistiki bilgi

	Doğal radyonüklit içeriği (mg/kg)	
	Th	U
Ortalama	4,2	4,9
Ortanca	4,4	3,4
Standart sapma	1,9	6,4
Standart hata	0,2	0,8
Basıklık	-0,5	31,1
Çarpıklık	0,3	5,0
En küçük	1,1	1,1
En büyük	9,1	46,9
Örnek sayısı	61,0	61,0
Yer kabuğu ortalaması	13,0	2,5

Tablo 3.11 Fosfatlı gübre fabrikalarının FJ örneklerindeki radyonüklit içerikleri

Fabrika kodu	Radyonüklit içeriği (mg/kg)			
	Th		U	
	Ortalama	Aralık	Ortalama	Aralık
FBF1	2,4	1,1 - 9,1	2,1	1,1 - 4,8
FBF2	7,0	6,3 - 8,2	1,5	1,1 - 1,9
FBF3	5,2	4,6 - 6,4	7,1	5,2 - 8,2
FBF4	4,3	3,3 - 5,9	8,3	2,4 - 46,9

3.5 Fosfojips Atık Depo Alanlarının Zehirli Element ve Radyonüklit Kirliliğinin Değerlendirilmesi

Her bir fosfatlı gübre fabrikasına ait FJ atık depo alanlarında analiz edilen PZE ve radyonüklitler için hesaplanan I_{JB} değerleri, Tablo 3.12'de verildi. Tablo 3.12'den de görülebileceği gibi Cd ve Sr'nin dışındaki PZE'ler için hesaplanan I_{JB} değerleri, sıfırdan daha küçüktür (< 0). Ayrıca söz konusu alanlara ait FJ örneklerinde analiz edilen Th için ve FGF1 ve FGF2 FJ örneklerindeki U için hesaplanan I_{JB} değerleri, sıfırdan daha küçüktür (< 0). FGF3 ve FGF4 FJ örneklerindeki U için hesaplanan I_{JB} değerleri sırasıyla, ortalaması 0,9 (bir dereceye kadar kirlenmiş) 0,5– 1,1 Aralığında ve ortalaması 0,7 (bir dereceye kadar kirlenmiş) olmak üzere -0,6 – 3,6 Aralığında değişmektedir. Cd için hesaplanan I_{JB} değerleri, FGF1 için ortalaması 4,9 (ağır şekilde kirlenmiş) olmak üzere 3,9 (yoğun bir şeklide kirlenmiş) - 6,0 (aşırı derecede kirlenmiş) aralığında; FGF2 için ortalaması 4,4 (ağır şekilde kirlenmiş) olmak üzere 4,0 (yoğun bir şeklide kirlenmiş) – 5,1 (ağır şekilde kirlenmiş) aralığında ve FGF4 için ortalaması 5,6 (aşırı derecede kirlenmiş) olmak üzere 3,9 (yoğun bir şeklide kirlenmiş) – 6,9 (aşırı derecede kirlenmiş) aralığında değişmektedir. Sr için hesaplanan I_{JB} değerleri, FGF1 için ortalaması 0,3 (bir dereceye kadar kirlenmiş) olmak üzere -0,7 – 0,5 (bir dereceye kadar kirlenmiş) aralığında; FGF3 için ortalaması 1,5 (orta seviyede kirlenmiş) olmak üzere 1,2 – 1,5 aralığında ve FGF4 için ortalaması 1,0 (bir dereceye kadar kirlenmiş) olmak üzere 0,4 – 2,0 (orta seviyede kirlenmiş) aralığında değişmektedir.

Tablo 3.12 Fosfojips atık depo alanları için hesaplanan jeobirikim indis değerleri

PZE	I_{JB} değerleri											
	FGF1			FGF2			FGF3			FGF4		
	Ortalama	En küçük	En büyük	Ortalama	En küçük	En büyük	Ortalama	En küçük	En büyük	Ortalama	En küçük	En büyük
Ti	-6,5	-6,8	-5,1	-6,0	-6,5	-5,3	-6,3	-6,6	-6,1	-5,8	-7,3	-4,6
V	-5,6	-6,9	-3,7	-4,5	-4,9	-3,4	-3,8	-4,9	-2,4	-3,9	-6,4	-2,5
Cr	-2,7	-3,3	-1,9	-5,6	-6,5	-4,8	-4,5	-5,9	-3,1	-2,9	-4,8	-0,4
Mn	-6,7	-7,0	-6,4	-6,9	-7,3	-5,3	-6,5	-6,7	-6,4	-5,0	-7,1	-3,6
Fe	-8,3	-9,7	-5,9	-8,4	-8,8	-8,0	-8,7	-9,0	-8,4	-5,9	-8,8	-3,6
Co	-1,0	-1,5	0,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	-3,0	-4,2	-2,5	-4,0	-6,0	-3,4	-4,2	-5,2	-3,5	-1,2	-1,7	-0,9
Cu	-2,3	-3,9	-1,6	-4,2	-4,9	-3,7	-3,7	-4,3	-3,1	-2,1	-4,2	-0,7
Zn	-1,7	-4,3	-0,6	-4,6	-4,9	-4,2	-4,9	-5,4	-4,5	-0,3	-4,0	1,2
Zr	-	-	-	-4,9	-5,4	-3,7	-	-	-	-4,6	-6,2	-3,5
Cd	4,9	3,9	6,0	4,4	4,0	5,1	-	-	-	5,6	3,9	6,9
Pb	-2,2	-2,5	-1,7	-1,9	-2,3	-1,4	-2,1	-2,4	-1,9	-0,8	-2,4	0,5
Th	-3,2	-4,1	-1,1	-1,5	-1,6	-1,2	-1,9	-2,1	-1,6	-2,2	-2,6	-1,7
U	-1,0	-1,8	0,4	-1,3	-1,8	-1,0	0,9	0,5	1,1	0,7	-0,6	3,6
Sr	0,3	-0,7	0,5	-1,1	-1,3	-0,8	1,5	1,2	1,5	1,0	0,4	2,0

Her bir fosfatlı gübre fabrikasına ait FJ atık depo alanlarında analiz edilen PZE ve radyonüklitler için hesaplanan TKİ ve KYİ değerleri, Tablo 3.13'te verildi. Tablo 3.13'den de görülebileceği gibi Zn, Cd ve Sr'nin dışındaki PZE'ler için hesaplanan TKİ değerleri, birden daha küçüktür (< 1). Ayrıca söz konusu alanlara ait FJ örneklerinde analiz edilen Th için ve FGF1 ve FGF2 FJ örneklerindeki U için hesaplanan TKİ değerleri, birden daha küçüktür (< 1). FGF3 ve FGF4 FJ örneklerindeki U için hesaplanan ortalama TKİ değerleri sırasıyla, 2,8 (orta seviye kirlenmiş) ve 3,3 (şiddeti seviyede kirlenmiş) olarak bulundu. FGF1, FGF2 ve FGF4 FJ örneklerindeki Cd için hesaplanan ortalama TKİ değerleri, sırasıyla 50; 34 ve 83 olarak bulundu. FGF1, FGF3 ve FGF4 FJ örneklerindeki Sr için hesaplanan ortalama TKİ değerleri, sırasıyla 1,9; 4,2 ve 3,2 olarak bulundu. FGF4 FJ örneklerindeki Zn için hesaplanan ortalama TKİ değeri, 1,6 olarak bulundu. Bütün fabrika FJ örneklerindeki analiz edilen PZE ve radyonüklitler için hesaplanan KYİ değerleri, birden daha küçük (< 1) bulundu.

Her bir fosfatlı gübre fabrikasına ait FJ atık depo alanlarında analiz edilen PZE ve radyonüklitler için hesaplanan ZF değerleri, Tablo 3.14'de verildi. Tablo 3.14'den de görülebileceği gibi Cd dışındaki PZE'ler için hesaplanan ZF değerleri, ikiden daha küçüktür (< 2). FGF1, FGF2 ve FGF4 FJ örneklerindeki Cd için hesaplanan ortalama TKİ değerleri, sırasıyla 27; 50 ve 28 olarak bulundu.

Tablo 3.13 Fosfojips atık depo alanları için hesaplanan kirlilik ve kirlilik yük indis değerleri

PZE	TKİ değerleri											
	FGF1			FGF2			FGF3			FGF4		
	Ortalama	En küçük	En büyük	Ortalama	En küçük	En büyük	Ortalama	En küçük	En büyük	Ortalama	En küçük	En büyük
Ti	0,02	0,01	0,04	0,02	0,02	0,04	0,02	0,02	0,02	0,03	0,01	0,06
V	0,04	0,01	0,12	0,07	0,05	0,14	0,12	0,05	0,28	0,12	0,02	0,27
Cr	0,24	0,16	0,41	0,03	0,02	0,05	0,08	0,03	0,18	0,25	0,06	1,13
Mn	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,04	0,02	0,01	0,02	0,06	0,01	0,13
Fe	0,01	0,002	0,03	0,004	0,003	0,01	0,004	0,003	0,004	0,04	0,003	0,12
Co	0,81	0,53	2,28	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	0,20	0,08	0,26	0,10	0,02	0,14	0,09	0,04	0,13	0,67	0,47	0,81
Cu	0,32	0,10	0,50	0,08	0,05	0,12	0,12	0,08	0,17	0,43	0,08	0,92
Zn	0,51	0,08	1,02	0,06	0,05	0,08	0,05	0,04	0,07	1,58	0,10	3,44
Zr	-	-	-	0,06	0,04	0,11	-	-	-	0,07	0,02	0,14
Cd	50,04	22,31	98,46	33,85	23,85	50,00	-	-	-	83,27	22,31	180,77
Pb	0,32	0,26	0,48	0,40	0,30	0,55	0,35	0,29	0,40	0,98	0,28	2,10
Th	0,19	0,08	0,70	0,54	0,48	0,63	0,40	0,35	0,49	0,33	0,25	0,45
U	0,83	0,44	1,92	0,60	0,44	0,76	2,83	2,08	3,28	3,33	0,96	18,76
Sr	1,89	0,92	2,13	0,72	0,59	0,89	4,15	3,33	4,35	3,17	2,05	6,17
KYİ değeri	0,24	0,15	0,36	0,11	0,08	0,13	0,12	0,10	0,14	0,41	0,17	0,58

Tablo 3.14 Fosfojips atık depo alanları için hesaplanan zenginleşme faktörü değerleri

PZE	ZF değerleri											
	FGF1			FGF2			FGF3			FGF4		
	Ort.	EK	EB	Ort.	EK	EB	Ort.	EK	EB	Ort.	EK	EB
Ti	0,01	0,01	0,05	0,03	0,02	0,05	0,005	0,004	0,005	0,01	0,002	0,02
V	0,02	0,01	0,06	0,10	0,07	0,16	0,03	0,01	0,07	0,04	0,01	0,08
Cr	0,13	0,08	0,26	0,05	0,02	0,07	0,02	0,01	0,05	0,09	0,01	0,51
Mn	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,06	0,004	0,003	0,005	0,02	0,004	0,06
Fe	0,003	0,001	0,014	0,01	0,01	0,01	0,001	0,001	0,001	0,01	0,001	0,05
Co	0,44	0,26	1,36	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	0,10	0,07	0,14	0,15	0,04	0,22	0,02	0,01	0,03	0,22	0,13	0,35
Cu	0,17	0,07	0,25	0,11	0,09	0,15	0,03	0,02	0,04	0,14	0,04	0,42
Zn	0,27	0,07	0,56	0,09	0,07	0,10	0,01	0,01	0,02	0,53	0,03	1,28
Zr	-	-	-	0,08	0,05	0,15	-	-	-	0,02	0,01	0,05
Cd	26,84	11,19	53,93	54,76	35,37	82,05	-	-	-	28,28	7,46	69,70
Pb	0,18	0,12	0,52	0,56	0,40	0,82	0,08	0,07	0,10	0,31	0,12	0,55
Th	0,12	0,04	0,77	0,76	0,64	0,89	0,10	0,08	0,11	0,11	0,06	0,22
U	0,45	0,22	1,05	0,86	0,54	1,29	0,68	0,62	0,75	1,15	0,41	7,13

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Fosfat endüstrisinde, atık olarak üretilen büyük miktarda fosfojipsin çevresel etkisi, zehirli elementler ve doğal radyonüklitler içermesi nedeniyle dünya çapında bir endişe kaynağıdır. Dünya çapında üretilen milyonlarca ton fosfojips atığını yönetmek için fosfojipsler, genellikle deniz suyuyla boşaltılır veya suyla bulamaç hâline getirilir ve daha sonra da endüstriyel gübre tesisinin yakındaki bir çökeltme/bertaraf alanına pompalanır. Açıkta kalan yığınlar, kimyasal türlerin sızması nedeniyle suya ve toprağa zehirli kirleticiler boşaltır. Bu kirleticiler çevreye ve insan sağlığına zarar verir. Dahası, fosfojipsler potansiyel olarak zehirli element veya ağır metallerin ve radyonüklitlerin varlığıyla karakterize edilir. Sonuç olarak, fosfojips stokları yeraltı suyu ve insan sağlığının kirlenmesi için potansiyel bir tehlike olan ciddi bir çevre sorunu oluşturmaktadır. Bununla birlikte fosfojipsler, (1) çeşitli geri dönüşüm yöntemleriyle tarımda; gübreleme, arazi ıslahı, tuzlu ve sodyumlu toprakların iyileştirilmesi (2) Portland çimentosu üretiminde, doğal alçı yerine çimentonun hidratasyon reaksiyon hızını kontrol etmek ve (3) pişmiş kil tuğlalarına %30 oranında ilave edilerek standart gereklilikleri başarıyla karşılayan bir ürün elde etmek amacıyla kullanılmaktadır.

Fosfojips atığının kötü yönetilmesi, çevre ve insan sağlığına yönelik bazı riskler oluşturabilir. Bu yüzden fosfojips stoklarının makul bir iyileştirme ile yerinde kalmasına izin verme alternatif kararı veya fosfojipsin inşaat ve toprak zenginleştirme maddelerinde hammadde olarak uygulanması fosfojipsin kimyasal bileşiminin kapsamlı bir şekilde değerlendirilmesini ve özelliklerinin karakterizasyonunu gerektirir. Dolayısıyla fosfojips atığının bileşimini değerlendirmek, arıtma ve geri kazanım stratejileriyle ilgili bilinçli bir karar almak, atık yönetiminin güvenliğini sağlamak ve operasyonel etkinliğini değerlendirmek için kritik öneme sahiptir. Bu çalışmanın amacı, Türkiye'deki mevcut fosfatlı gübre fabrikalarının fosfojips atık depo sahalarının majör-minör oksit, potansiyel olarak zehirli element ve doğal radyonüklit dağılımlarını ayrıntılı olarak belirlemektir. Bu çalışma, Türkiye'deki bütün fosfojips atıklarını kapsayan ve söz konusu amaca yönelik olarak yapılan ilk

ayrıntılı çalışmadır. Tez kapsamında yapılan çalışmadan aşağıdaki ana sonuçlar elde edildi:

1) Fosfojips örekelerinde analiz edilen majör oksitler, ortalama değerlerine göre, SO_3 (%53,2) > CaO (%36,8) > SiO_2 (%2,1) > P_2O_5 (%1,2) olarak sıralandı. CaO oksitinin en büyük içeriği, Samsun'daki fabrikadan temin edilen fosfojips örneklerinde, SO_3 oksitinin en büyük içeriği Balıkesir'deki fabrikadan temin edilen fosfojips örneklerinde ve P_2O_5 oksitinin en büyük içeriği ise Mardin'deki fabrikadan temin edilen fosfojips örneklerinde analiz edildi.

2) SO_3, CaO ve P_2O_5'ün ortalama değerlerinin, yer kabuğu ortalamasından kayda değer ölçüde daha büyük olduğu bulundu.

3) Fosfojips örneklerinde zehirli element olarak Sr, Fe, Ti, Zn, Mn, Ni, Cr, Co, Cu, Zr, Pb, Cd ve V analiz edildi. Fosfojips örneklerinde, As ve Hg, gözlenmedi.

4) Fosfojips örneklerinin Cd ve Sr içeriklerinin, yer kabuğu ortalamalarından daha büyük olduğu görüldü. Cd ve Sr'nin en büyük içerikleri, Samsun'daki fabrikadan temin edilen fosfojips örneklerinde analiz edildi.

5) Fosfojips örneklerinde doğal radyoaktif element olarak Th ve U analiz edildi. Fosfojips örneklerinde, potasyum (dolayısıyla radyoaktif potasyum, ^{40}K) gözlenmedi. Th'nin en büyük içeriği, Mardin'deki fabrikadan temin edilen fosfojips örneklerinde ve U'nun en büyük içeriği ise Samsun'daki fabrikadan temin edilen fosfojips örneklerinde ölçüldü.

6) U'nun ortalama içeriğinin, yer kabuğu ortalamasından yaklaşık iki kat daha büyük olduğu bulundu.

7) Jeobirikim indis değerleri, Mardin, Balıkesir ve Samsun fosfojips atık alanlarının Cd elementi ile ağır veya yoğun bir şekilde; Mardin, Mersin ve Samsun fosfojips atık alanlarının Sr elementi ile bir dereceye kadar ve Mersin ve Samsun fosfojips atık alanlarının U elementi ile bir dereceye kadar kirlenmiş olduğunu ortaya çıkardı.

8) Tek kirlilik indis değerleri, Mardin, Balıkesir ve Samsun fosfojips atık alanlarının Cd elementi ile çok şiddetli seviyede; Mardin, Mersin ve Samsun fosfojips atık alanlarının Sr ile düşük seviyede; Samsun fosfojips atık alanının Zn ile düşük seviyede ve Mersin ve Samsun fosfojips atık alanlarının U ile orta seviyede kirlenmiş olduğunu ortaya çıkardı.

9) Zenginleşme faktör değerler, Mardin ve Samsun fosfojips atık alanlarının Cd elementi ile çok yüksek seviyede ve Balıkesir fosfojips atık alanının ise Cd ile aşırı derecede kirlenmiş olduğunu ortaya çıkardı.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, bu devasa fosfojips atıklarının daha güvenli bir şekilde yeniden kullanılmasına ve atık yönetimine katkı sağlayabilecek yol gösterici bilgi niteliğindedir. Fosfojips atıklarının, değerlendirilmesinde potansiyel olarak zehirli element ve radyonüklit içeriklerinin dikkate alınması ve içerikleri daha düşük atık depolarındaki fosfojipslerin tercih edilmesi önerilir.

KAYNAKLAR

Akfas, F., Elghali, A., Aboulaich, A., Munoz, M., Benzaazoua, M., & Bodinier, J.L. (2024) Exploring the potential reuse of phosphogypsum: A waste or a resource? Sci Total Environ 908:1–25.

Ali, H., Khan, E., & Ilahi, I. (2019) Environmental chemistry and ecotoxicology of hazardous heavy metals: environmental persistence, toxicity, and bioaccumulation. J Chem 2019:1–15.

Avşar, C. (2023). Fosfojipsten Amonyum Sülfat ve Hidroksiapatit Üretim Prosesi Geliştirilmesi ve Optimizasyonu. Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. Ankara.

Balaram, V. (2023) Potential future alternative resources for rare earth elements: Opportunities and challenges. *Minerals*, 13(3), 1-22.

Briffa, J., Sinagra, E., & Blundell, R. (2020) Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. *Heliyon* 6(9):1–26.

Chandra, K., Proshad, R., Dey, H.C., & Idris, A.M. (2023) A review on radionuclide pollution in global soils with environmental and health hazards evaluation. *Environ Geochem Health* 45(12):9245–266.

Dartan, G. (2013). Fosfojips Atığının Çevresel Etkilerinin Değerlendirilmesi. Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*. İstanbul.

Ennaciri, Y., & Bettach, M. (2024) The chemical behavior of the different impurities present in Phosphogypsum: a review. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 199(2),129–148.

Fashola, M.O., Ngole-Jeme, VM., & Babalola, O.O. (2016) Heavy metal pollution from gold mines: Environmental effects and bacterial strategies for resistance. *Int J Environ Res Public Health* 13(11), 1–20.

Garad, A. M. K. (2019). Kangal Termik Santrali Çevresindeki Yüzey Toprağındaki Ağır Metal Kirliliğinin ve Asitleşmenin Ekolojik Açıdan Değerlendirilmesi. Doktora Tezi, *Kastamonu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*. Kastamonu.

Gautam, S., & Aithekar, V. (2019) An review article on radioactive pollution. *Int J Trend Sci Res Dev* 3(5), 573–575.

Hakanson, L. (1980). An ecological risk index for aquatic. Pollution control: A sedimentological approach. *Water Research,* 14, 975-1001.

IAEA (International Atomic Energy Agency) (2013) Radiation Protection and Management of NORM Residues in the Phosphate Industry. Safety Reports Series. No. 78. Available online at: http://www-pub.iaea.org/MTCD/ Publications/PDF/Pub1582_web.pdf

İsmailoğlu, H. (2012). Endüstriyel Atik Olarak Açığa Çıkan Fosfojipslerin İnşaat Mühendisliğinde Yap Malzemesi Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi*, *Fen Bilimleri Enstitüsü*. Ankara.

Kashurin, R. R., Gerasev, S. A., Litvinova, T. E., & Zhadovskiy, I. T. (2020) Prospective recovery of rare earth elements from waste. *Journal of Physics: Conference Series*, 1679(5), 1-5.

Kaur, M., Sharma, A., & Aditya (2021) A review on heavy metal accumulation and toxicity in biotic and abiotic components. IOP Conf. Series: Earth Environ Sci 889:1–9.

Knoll, G. F. (2000). *Radiation detection and measurements*. 3rd ed., New York: John Wiley & Sons.

Kovler, K. (2009). Radiological constraints of using building materials and industrial by-products in construction. *Constr Build Mater*. 23, 246–253.

Kowalska, J. B., Mazurek, R., Gąsiorek, M., & Zaleski, T. (2018). Pollution indices as useful tools for the comprehensive evaluation of the degree of soil contamination–A review. *Environmental Geochemistry and Health*, 40, 2395-2420.

Krane, K. S. (1987). *Introductory nuclear physics*. 2nd ed., New York: John Willey & Sons.

Krista, E. M. A. (2021). Manisa (Yatağan) Mika Mineral Ocaklarının Elemental Dağılımlarının Belirlenmesi ve Radyojenik Isı Üretiminin Hesaplanması. Yüksek Lisans Tezi, *Kastamonu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*. Kastamonu.

Liu, X., Tournassat, C., Grangeon, S., Kalinichev, A.G., Takahashi, Y., Marques Fernandes, M., (2022). Molecular-level understanding of metal ion retention in clay-rich materials. *Nat. Rev. Earth Environ*, 3, 461–476.

Luis, F.O., Silva Marcos, L.S., Oliveira Tito, J., Crissien, M., Santosh, J. B., Longyi, S., Guilherme, L., Dotto, J. G., & Michael S, (2022). A review on the environmental impact of phosphogypsum and potential health impacts through the release of nanoparticles. Chemosphere 286,1-14

Machraoui, S., Labidi, S., & Azbouche, A. (2024) Assessment of radiation exposure in the phosphate mining area of Gafsa (Southeastern Tunisia). Int J Environ Anal Chem 1–18, DOI: 10.1080/03067319.2024.2352804.

Manisalidis, I., Stavropoulou, E., Stavropoulos, A., & Bezirtzoglou, E. (2020) Environmental and health impacts of air pollution: A review. *Frontiers in Public Health*, 8, 1-13.

Muhanbet, A., Khusainov, A., & Elubaev, S. (2016) Environmental safety for chernozem soil fertilized with phosphogypsum and ash for spring wheat cultivation in North Kazakhstan. *MATEC Web of Conferences* 73(03010),1–6.

Müller, G. (1969). Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *GeoJournal*, 2, 108-118.

Noli, F., Sidirelli, M., & Tsamos, P. (2023) Dispersion of radionuclides and heavy metals from phosphogypsum stacks in soil and plants at Northwestern Greece. J Radioanal Nucl Chem 332:4213–4221.

Ohiagu, F.O., Chikezie, P.C., Ahaneku, C.C., & Chikezie, C.M. (2022) Human exposure to heavy metals: toxicity mechanisms and health implications. Mater Sci Eng 6(2):78–87.

Oyedotun, T. D. T. (2018). X-ray fluorescence (XRF) in the investigation of the composition of earth materials: a review and an overview. *Geology, Ecology, and Landscapes*, 2(2), 148–154.

Poh, S.C., & Tahi, N. M. (2017). The common pitfall of using enrichment factors in assessing soil heavy metal pollution. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 21(1), 52-59.

Rashad, A.M. (2017) Phosphogypsum as a construction material. J Clean Prod 166:732–743.

Saadaoui, E., Ghazel, N., Romdhane, C.B., & Massoudi, N. (2017) Phosphogypsum: potential uses and problems—a review. *Int J Environ Stud* 74(4), 558–56.

Sabhan, O. A. (2023). Bağdat cadde tozlarındaki potansiyel toksik elementlerin konsantrasyonun kent sağlığı yönetimi açısından değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi. Karabük Üniversitesi.

Santos, A.J.G., Mazzilli, B.P., & Favaro, D.I.T. (2002) Characterisation of stockpiled phosphogypsum waste in Santos basin, Brazil. *Radioprotection* 37(C1), C1-1307– C1-1315.

Saraswat, R., Saraswat, D., & Chatterji, N. (2020) Mechanism and toxic effects of some heavy metal on human health. *Int J Adv Res* 8(08), 1140–1149.

Sultan, D. A. O. (2020). Kastamonu'da yetiştirilen siyez (*Triticum monococcum* L.) buğdayının radyonüklit, esansiyel ve ağır metal içeriklerinin tahribatsız analiz yöntemi ile belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Kastamonu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*. Kastamonu.

Tan, K., Cai, X., Tan, K., Kwan, K.Y. (2023) A review of natural and anthropogenic radionuclide pollution in marine bivalves. Sci Total Environ 896, 1–13.

Tayibi, H., Choura, M., López, F.A., Alguacil, F.J., & López-Delgado, A. (2009) Environmental impact and management of phosphogypsum. J Environ Manage 90(8), 2377–2386.

Tchounwou, P.B., Yedjou, C.G., Patlolla, A.K., & Sutton, D.J. (2012) Heavy metal toxicity and the environment. *Exp Suppl* 101, 133–164.

Tokat, S. (2020). Gördes (Manisa) zeolit ocaklarının kimyasal bileşenlerinin XRF spektrometrik yöntem ile belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Kastamonu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*. Kastamonu.

Turhan, Ş., Garad, A. M. K., Hançerlioğulları, A., Kurnaz, A., Gören, E., Duran, C., Karataşlı, M., Altıkulaç, A., Savacı, G., & Aydın, A. (2020). Ecological assessment of heavy metals in soil around a coal–fired thermal power plant in Turkey. *Environmental Earth Sciences*, 79(134), 1-15.

Yan, Y., Zhao, J., Kong, D., Wang, Y., Guo, W., & Yao, X. (2024). Green-brick preparation method for the resource utilization of sewage sludge and phosphogypsum with a low heavy-metal pollution risk. *J Mater Cycles Waste Manag* 26, 2175–2186.

Yang, X., Salvador, D., Makkonen, H. T., & Pakkanen, L. (2019) Phosphogypsum processing for rare earths recovery-A review. *Natural Resources*, 10, 325-336.