



ÇİMENTO VE UÇUCU KÜL BÜNYESİNDEKİ AĞIR METALLERİN ETKİLERİNİN HİDRATASYON VE ÇEVRE SAĞLIĞI AÇISINDAN İNCELENMESİ

Gökhan KAPLAN^{1*}, A. Uğur ÖZTÜRK², A. Büşra UĞUR KAPLAN³

¹ Kastamonu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Kastamonu, Türkiye

² Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Manisa, Türkiye

³ Atatürk Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Eczacılık Teknolojisi Bölümü, Erzurum, Türkiye

Anahtar Kelimeler	Öz
<i>Ağır Metal, Uçucu Kül, Çevre Sağlığı, Çimento, Hidratasyon.</i>	Çimento, beton üretimi içine kullanılan kalsiyum esaslı bağlayıcıların başında gelmektedir. Ayrıca uçucu kül, yüksek fırın cürufu, silis dumanı gibi endüstriyel atıkların çimento yerine kullanımı da her geçen gün artmaktadır. Günümüzde uçucu kül gibi endüstriyel atıkların beton ve çimento sektöründe kullanılması ile çevresel problemler azaltılmaktadır. Ancak çimento ve uçucu kül bünyesinde Pb, Cu, Sn, Cr, As, Mo, V, Co ve Cd gibi insan sağlığı açısından zararlı olan ağır metaller bulunmaktadır. Ağır metaller, DNA parçalanması, kromozom bozuklukları, cilt lezyonları, solunum ve sinir sisteminde kalıcı hasarlara yol açmaktadır. Fakat belirtilen ağır metaller C-S-H, CH, etrenjit, monosülfat gibi hidratasyon ürünleri tarafından bağlanmaktadır. Bu sayede insan ve ekosistem için zararlı olan uçucu kül gibi endüstriyel atıklar bertaraf edilmektedir.

A STUDY ON THE EFFECTS OF HEAVY METAL AVAILABLE IN CEMENT AND FLY ASH ON HYDRATION AND ENVIRONMENTAL HEALTH

Keywords	Abstract
<i>Heavy Metal, Fly Ash, Environmental Health, Cement, Hydration.</i>	Cement is the most commonly used calcium-based binding agent in concrete production. Moreover, industrial wastes such as fly ash, blast-furnace slag, silica fume, etc. are gradually replacing the use of cement for concrete. Today, the use of industrial waste such as fly ash in the concrete and cement industry reduces the environmental problems. However, cement and fly ash includes heavy metals such as Pb, Cu, Sn, Cr, As, Mo, V, Co and Cd which can be a threat to human health. Heavy metal exposure lead to DNA damage, chromosome disorders, skin lesions, and permanent damage in respiratory system and nervous system. On the other hand, aforementioned heavy metals are chemically bound to hydration products such as C-S-H, CH, ettringite, monosulfate, etc. Therefore, it is possible to eliminate the industrial waste such as fly ash which is harmful to both humans and ecosystem.

Alıntı / Cite

Kaplan, G., Öztürk, A.U., Uğur Kaplan A.B. (2020). Çimento ve Uçucu Kül Bünyesindeki Ağır Metallerin Etkilerinin Hidratasyon ve Çevre Sağlığı Açısından İncelenmesi, Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi, 8(1), 305-313.

Yazar Kimliği / Author ID (ORCID Number)

G. Kaplan, 0000-0001-6067-7337

A.U. Öztürk, 0000-0003-1747-2576

A.B. Uğur Kaplan, 0000-0003-2222-8789

Makale Süreci / Article Process

Başvuru Tarihi / Submission Date 13.01.2019

Revizyon Tarihi / Revision Date 09.11.2019

Kabul Tarihi / Accepted Date 14.11.2019

Yayın Tarihi / Published Date 20.03.2020

1. Giriş (Introduction)

Çimento, kalker ve kil/marn hammaddeleri kullanılarak üretilen ve içerisinde bazı elementleri eser miktarda bulunduran bir malzemedir. Bu elementlerin birçoğunu potansiyel olarak zararlı ağır metaller oluşturmaktadır. Hammaddeler dışında çimento üretiminde kullanılan yakıtların da ağır metal içerdiği belirlenmiştir. Tablo 1'de hammadde ve yakıt içerisinde bulunan eser element ve zararlı ağır metaller verilmiştir (Achterbosch vd., 2003; Mederer vd., 1996).

* İlgili yazar / Corresponding author: gkaplan@kastamonu.edu.tr, +90-366-280-2956

Tablo 1'de görüldüğü gibi Portland çimentosu içerisinde çeşitli ağır metaller bulunmaktadır. Çimento içerisindeki ağır metallerin davranışları ilk defa 1975 yılında Alman Çimento Endüstrisi Enstitüsü tarafından incelenmiştir (Vollpracht ve Brameshuber, 2016).

Tablo 1. Çimento bünyesindeki hammadde ve üretiminde kullanılan yakıt bünyesindeki ağır metaller (Heavy metals in the raw material used in cement and fuel used in its production)

Eser Element- Ağır metal	Hammadde			Yakıt		
	Kireçtaşı mg/kg	Kil mg/kg	Marn mg/kg	Taşkömürü mg/kg	Petrokok mg/kg	Atık Lastik mg/kg
As (Arsenik)	<5	15	5	9	0,5	1,6
Ba (Baryum)	52	321	154	-	-	-
Cr (Krom)	7	105	53	14	4,3	137
Cu (Bakır)	13	29	24	18	2,4	68
Mo (Molibden)	<5	<5	<5	-	-	-
Ni (Nikel)	<7	43	28	23	263	90
Pb (Kurşun)	<10	27	14	27	13	125
Sb (Kalay)	10	7	8	1	0,6	136
V (Vanadyum)	14	128	90	39	758	19
Zn (Çinko)	13	78	48	63	16	6100

Günümüzde kentsel ve endüstriyel atıkların (uçucu kül, yüksek fırın cürufu vb.) beton üretiminde kullanılması ile çevresel problemler azaltılmaktadır. Ancak kullanılan kentsel ve endüstriyel atıkların içerisinde de insan ve çevre için zararlı ağır metaller mevcuttur. Beton üretiminde kullanılan atık malzemeler zamanla (özellikle yol temellerinde kullanılan geri dönüşümlü agregalar) çeşitli çevresel etkilere maruz kalacaktır. Bu yüzden atık malzemelerin beton üretiminde kullanımı esnasında bu ağır metallerin bertaraf edilmesi planlanmaktadır. Ağır metallerin çözünme davranışı dikkate alınarak betonun maruz kalacağı çevresel şartlar mutlaka dikkate alınmalıdır (JSCE, 2003; Kawai vd., 2014).

2. Çimento İçerisindeki Ağır Metallerin Özellikleri (Properties of Heavy Metals in Cement)

2.1. Klinker İçerisindeki Ağır Metallerin İncelenmesi (Investigation of Heavy Metals in Clinker)

Klinker içerisinde yer alan ağır metaller hem hidrasyon hem de insan sağlığı açısından etkili olmaktadır. Bu kısımda ağır metallerin hidrasyon ve işçi sağlığı üzerindeki özellikleri incelenecektir.

Ağır metal iyonlarının çimento hidrasyon ürünleri tarafından bağlandığı yapılan araştırmalar sonucu tespit edilmiştir (Takahashi vd., 1973). Metal iyonları ile sulu oksitler (hidroksitler) arasındaki etkileşim üzerine birçok araştırma yapılmıştır. Yapılan araştırmalar sonucunda bu reaksiyonun pH seviyesi ve çimento bileşenlerine bağlı olarak oldukça kompleks bir yapıya sahip olduğu belirlenmiştir (Kawai vd., 2006).

Baryum: Baryum toprak alkali metal sınıfında yer almakla beraber +2 oksidasyon basamağına sahiptir. Boikova'ya (Boikova ve Fomicheva, O.I. Grishchenko, 1997) göre baryum çimento klinkerindeki C_2S içerisindeki kalsiyum ile yer değiştirme özelliğine sahiptir. Baryumun (Ba^{2+}) iyonik çapı kalsiyumun koordinasyon sayısına bağlı olmakla beraber (Ca^{2+}) %18-30 daha büyüktür. Bu yüzden baryumun yüksek koordinasyon sayısına sahip kalsiyumlu bileşiklerle yer değiştirmesi sınırlı olmaktadır. Özellikle büyük iyon çapına sahip baryumun (Ba^{2+}) C_3S içerisindeki kalsiyum (Ca^{2+}) ile yer değiştirmesi engellenmektedir (Holleman 2007). Dumitru ve Utton baryumun hidrasyon süreci üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Her iki araştırmacı da, baryum karbonat ilavesi yapıldığı takdirde baryum sülfat çökmesini belirlemiştir. Kalsiyumlu tuzların aksine baryum sülfat karbonatlara göre oldukça az çözünmektedir (Dumitru vd., 1997; Utton vd., 2011).

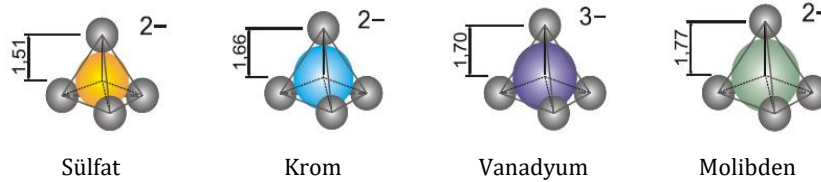
Kurşun: Kurşun karbon grubuna ait olmakla beraber +2 ve +4 oksidasyon basamağına sahiptir. Kurşun amfoter element/metal olarak bilinmektedir. Amfoter metaller hem bazlarla hem de asitlerle tepkimeye girebilirler. Düşük ve yüksek (pH>10) seviyelerinde kurşun PbO ve $Pb(OH)_2$ 'e dönüşebilir (Pourbaix ve Franklin 1974). Bazı araştırmacılar kalsiyum (Ca^{2+}) ve kurşunun (Pb^{2+}) yer değiştirdiğini belirtmektedir. Kurşunun (Pb^{2+}) iyon çapının kalsiyumdan (Ca^{2+}) yaklaşık %13 daha büyük olması iyon alışverişine imkan sağlamaktadır. İyon alışverişinin kalsiyumlu bileşikler C-S-H ve etrenjit fazlarında oluşabileceği belirtilmiştir (Gougar, Scheetz, ve Roy 1996; Holleman, 2007). Saf/sentetik C_3S , C_3A , C_4AF , prehidratasyona uğramış C_3S ve C_3A içerikli bileşiklere $Pb(NO_3)_2$ ilavesi yapılmış ve sorpsiyon izoterminin ilk aşamasında kurşunun kalsiyumlu bileşikler tarafından bağlandığı belirlenmiştir. C_4AF bileşiğinin kurşun ile daha çabuk bağ kurduğu belirlenmiştir. 1 g hidrate olmamış C_3S 'in yaklaşık 3×10^{-5} mol kurşun ile doygunluğa ulaştığı belirlenmiştir. Bu yüzden C_3S yüzeyinde toplanan kurşun iyonları hidrasyonu durdurmaktadır. Ayrıca ^{29}Si NMR kullanılarak C_3S ile yapılan çalışmalarda Si-O-Pb bağlarının oluştuğu ve oluşan bağların ise genellikle kovalent bağ olduğu belirlenmiştir (Moulin, 1999).

Çimento pastası gibi güçlü bazik çözeltili ortamlarda kurşun iyonları plumbite (PbO_2^{2-}) formuna dönüşecektir.

Plumbitenin elektriksel olarak hidrasyon ürünlerinin yüzeyine tutunma özelliği zor olmaktadır. Çünkü yüksek pH seviyesinde C-S-H negatif elektrik yüküne sahiptir. Ancak yapılan araştırmalar da çimento hidrasyon ürünlerinin Pb iyonlarını bağladığı belirlenmiştir. Bu olay, Pb'nin $[Pb^{6+}O(OH)_6]^{4+}$ şeklindeki iyon kümesine dönüşmesi açıklanmaktadır. Oluşan katyon grubu sülfat yüzeylerine çökelmekte ya da negatif yüke sahip hidrasyon ürünlerinin yüzeyine tutunmaktadır (Cocke ve Mollah, 1993).

Antimon: Antimon 5A grubuna ait yarımetal sınıfında yer alan elementtir. -3, +3 ve +5 oksidasyon basamağına sahiptir (Holleman ve E. 2007). Bhatti'e göre (Bhatti, 1995) çimento klinkerindeki kalsiyum antimonatlar antimon varlığına neden olmaktadır. Oksidasyon basamağındaki +5 değerli antimon su ile reaksiyona girdiğinde $Sb(OH)^{6-}$ oksianyon formuna dönüşmektedir. Cornelis, $Sb(OH)^{6-}$ 'in Portland çimentosu ve hidrasyon ürünleri ile etkileşim içinde olduğunu belirlemiştir. Etrenjit, portlandit, C-S-H, monosülfat üzerinde sorpsiyon deneyleri gerçekleştirmiş ve C-S-H ile monosülfatın $Sb(OH)^{6-}$ ile etkileşim içinde olduğunu belirlemiştir. Cornelis (Cornelis vd., 2012) yaptığı çalışmada; Portland çimentosunda oluşan Afm fazından farklı olarak antimonat-Afm - $(Ca_4Al_2[Sb(OH)_6]_2(OH)_{12} \cdot 3H_2O)$ - fazını belirlemiştir. Ayrıca çimento pastasında yüksek oranda (1000 mg/kg) antimon olması durumunda Romeite $(Ca_{1.13}Sb_2O_6(OH)_{0.26} \cdot 0.74H_2O)$ minerali oluşmaktadır.

Krom ve molibden periyodik tabloda aynı grupta (6A) yer alırken, vanadyum 5A grubunda yer almaktadır. Bu ağır metallerin farklı oksidasyon basamakları bulunmaktadır. Krom ve molibdenin +6, vanadyumun +5 oksidasyon basamağı bulunmaktadır. Krom, molibden ve vanadyum tetrahedral yapıli oksianyon yapısına sahiptir. Tetrahedral iyonlar sülfatlı bileşikler ile yer değiştirme özelliğine sahiptir. Şekil 1'de farklı oksianyonlar karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekil 1'de görüldüğü gibi ağır metal iyonlarının sülfatlara göre daha büyük olduğu (bağ mesafeleri) görülmektedir. Ayrıca vanadyumun üç değerli iyon olmasından dolayı dengelenmesi gerekmektedir (Vollpracht ve Brameshuber, 2016).



Şekil 1. Oksianyonların bağları arasındaki mesafeler (Å) (Distances between the bonds of oxyanions - Å)

Çimento klinkeri ve hidrasyon sürecinde kromun bağlanması üzerinde birçok araştırma yapılmıştır. Stephan'a (Stephan, 1999) göre kromun ilk reaksiyonu klinkerin pişirilmesi esnasında silikat fazları ile etkileşimi sonucu başlamaktadır. Çimento bünyesinde K_2CrO_4 ve $K_2Cr_2O_7$ gibi krom esaslı yapılarda elde edilmiştir. Ayrıca yapılan birçok araştırmada etrenjit bünyesindeki sülfat ile kromun yer değiştirdiği belirlenmiştir (Gougar, Scheetz, ve Roy 1996; Locher 2000). Ochs (Ochs, Lothenbach ve Giffaut, 2002) yüksek alüminalı çimentolarda gerçekleştirdiği sorpsiyon deneylerinde etrenjit ve kromat etrenjit gibi katı çözeltilerin yapısını belirlemiştir. C_3S , C_3A , C_4AF , prehidrate C_3S ve prehidrate C_3A ile $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ kullanılarak sorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışma sonucunda Cr(III) yapısının tüm kalsiyumlu ürünler tarafından daha kolay adsorbe edildiğini göstermektedir. Tüm pastalarda Cr(III)'ün oktahedral koordinasyonuna sahip olduğu belirlenmiştir. Moulin (Moulin, 1999) C_3S 'li örneklerde krom içeriğine bağlı olarak hidrogarnet: $Ca_3[Cr(OH)_6-(SiO_4)_{x/4}]_2$ yapısını belirlemiştir. Omosoto vd. (Omosoto, Ivey ve Mikula 1995) C-S-H içerisindeki Si^{4+} Cr(III) ile yer değiştirdiğini söylemiştir. Omosoto ve Moulin (Moulin 1999; Omosoto, Ivey ve Mikula 1995) yaptıkları çalışmalarda $Cr(OH)_3$ yapısına rastlamamışlardır. Gougar'a (Gougar, Scheetz ve Roy 1996) göre, Cr(III) ve Cr(VI) etrenjit tarafından bağlanabilir.

+6 oksidasyon basamağına sahip molibdenin kroma göre daha kararlı bir yapıya sahip olduğu bilinmektedir. Ancak asidik pH seviyesinde oksidasyon basamağı +3 olmaktadır. Çimento yapısı gereği bazik bir ortama sahip olduğu için molibdenin reaksiyon mekanizması kroma göre fazla kompleks bir yapı göstermemektedir. Kindness (Kindness vd., 1994) C_3S , C_3A , etrenjit ve ticari çimento ile Powellite ($CaMoO_4$) kullanarak sorpsiyon deneyleri gerçekleştirmiştir. Deneysel çalışma sonucunda Afm fazının içerisindeki Powellite ve molibdat içeriğini kontrol etmiştir. Katı faz içerisinde her iki bileşenin de bulunmadığını belirlemiştir. Ayrıca etrenjit içerisinde de molibden belirlenmemiştir.

Vanadyumun çimento klinkeri ve hidrasyon ürünleri tarafından bağlanmasına yönelik çalışma sayısının az olmasından dolayı reaksiyon mekanizması tam olarak belirlenememiştir. Gougar'a (Gougar, Scheetz ve Roy 1996) göre vanadyum etrenjittaki sülfat ile yer değiştirme özelliği gösterebilir ancak bu bilgi deneysel sonuçlara dayanmamaktadır. Pourbaix'e (Pourbaix ve Franklin, 1974) göre ise vanadyum alkali pH ortamında çeşitli oksianyon yapılarında bulunmaktadır. Bu yüzden de bu yapının etrenjit içerisinde yer alması mümkün olmamaktadır. Müllauer'e göre vanadyum Aft fazındaki kalsiyum ile reaksiyona girerek kalsiyum vanadat

oluşturmaktadır (Müllauer, Beddoe, ve Heinz 2015).

Diğer Ağır Metaller: Zhang'a göre klinker bünyesinden gelen arsenik, kadmiyum ve çinko gibi ağır metallerin sertleşmiş çimento pastasından çözülmesi/sızması diğer ağır metallere göre daha zordur (Zhang vd., 2009).

Yang, klinker içerisindeki nikel ve kadmiyum üzerine yaptığı çalışmalarda, Periklas (MgO) bünyesinde yer alan nikelin çözülme/sızma eğiliminin olduğunu belirlemiştir (Yang, Xue ve Huang 2014). Ayrıca kadmiyumun nikelere göre daha zor çözündüğünü, bunun nedeninin ise kalsiyum iyonları ile daha kolay bağ kurması olarak açıklamıştır. Nikel ve kadmiyumun klinkerin pişirilmesi esnasında oluşan ferrit fazı içerisinde bulunduğu da belirlenmiştir. Nikel ve kadmiyum, ferrit fazı içerisindeki kalsiyum ve demir ile yer değiştirmektedir. Ayrıca kadmiyum alit fazı içerisindeki kalsiyum ile yer değiştirme özelliğine de sahiptir. Wang, bu olayın hidrasyon sürecini gözlemleyerek ağır metallerin alit ve belit fazlarının reaktivitesini azalttığı ve bunun sonucunda da C-S-H jelinin ortalama zincir boyunun azaldığını belirlemiştir. Bu etki çimento ve beton dayanımlarını olumsuz etkilemektedir (Wang vd., 2016).

Bakır metali ise daha çok alit ve ferrit fazlarında bulunmaktadır. Bakır belit içerisindeki alitin ayrışmasını hızlandırmakta ve kalsiyum hidroksit reaktivitesini azaltmaktadır. Bakır, hidrasyon aşamasında küçük minor fazlar oluşturarak C₃A sülfür ile reaksiyon hızını azaltmaktadır (Achternbosch vd., 2003).

Çinko tuzları, çimentonun hidrasyon sürecini yavaşlatmaktadır. Ancak çinko tuzlarının priz geciktirme etkisi günümüzde henüz tam olarak açıklanamamıştır. Gineys'e göre çinko tuzları; kalsiyum alüminat fazları, ferrit fazları ve silikatlar içerisinde bulunmaktadır (Gineys vd., 2011; Stumm vd., 2005). Achternbosch vd. (Achternbosch vd., 2003) göre çinko; C-S-H, AFm yada AFt fazlarında bulunmakla beraber, AFt fazında kalsiyum ile yer değiştirmektedir. Çinko tuzları C-S-H üzerinde çinko oksit, kalsiyum zinkat ya da hemimorfite gibi hidroksit yada karbonat formunda çökelmektedir (Achternbosch vd., 2003).

Kalay, alit fazı üzerinde etkili olarak reaksiyon hızını yavaşlatmaktadır. Ayrıca kalay hidrasyon sırasında kalsiyum hidroksitle reaksiyona girerek kalsiyum stanat (CaO₃Sn) oluşturur (Ludwig ve Zhang, 2015).

Arsenik tuzlarının ise silikat parçacıklarının yüzeyine tutunduğu belirlenmiştir (Achternbosch vd., 2003; Rodella vd., 2014). Müllauer'e göre baryum ve stroncium boşluk çözeltisinde sülfatlarla etkileşim halindedir (Müllauer, Beddoe ve Heinz 2015). Çimento esaslı malzemelerde talyum ve selenyumun etkileri üzerine herhangi bir bilgi bulunmamaktadır (Horsley, Emmert ve Sakulich 2016).

Çimento bünyesindeki ağır metaller için sonuç olarak; çinko ve kurşun klinkerin pişirilmesi esnasında yüksek oranda klinker içerisinde kalmaktadır. Fırında beslenen çinkonun %80-99'u, kurşunun %72-96'sı klinker içerisinde kalmaktadır. Bu durum vanadyum, berilyum ve nikel içinde geçerlidir. Bunlar klinkerin ana maddesi olan kalsiyum gibi davranış gösterirler. Arsenik ve kromda çok yüksek oranda klinker içerisinde kalmaktadır. Bunun sebebi; fırının bazik ve yükseltgen ortamı içerisinde bu elementlerin uçuculuğu az olan kromat ve arsenata dönüşmesidir. Uçuculuğu az olan kadmiyumun ise %74-88'i klinker içerisinde kalmaktadır. Uçuculuğu yüksek olan talyumun ise klinker içerisinde bulunmadığı bilinmektedir. Bu durum cıva için de geçerli bir bulgu olarak tespit edilmiştir (Mederer vd., n.d.).

2.2. Uçucu Kül İçerisindeki Ağır Metallerin İncelenmesi (Investigation of Heavy Metals in Fly Ash)

Uçucu kül çok ince taneli ve puzolanik özellikler için yeterli özgül yüzey alanına sahip Pb, Cu, Zn, Cr, As ve Cd gibi ağır metaller içeren mineral katkıdır (JIANG vd., 2007). Uçucu kül bünyesindeki Pb ve Cd kolayca ayrışarak toprak ve yeraltı suyuna sızabilmektedir. Bu durum insan sağlığı ve çevre için oldukça büyük bir risk oluşturmaktadır (Hua vd., 2006; Qian vd., 2006; Shi ve Kan, 2009). Bu yüzden bünyesinde ağır metal bulunduran uçucu kül gibi atık malzemelerin tekrar kullanımı atık yönetimi açısından büyük önem taşımaktadır. Uçucu kül bünyesindeki ağır metallerin yüksek asitlik derecesinde (düşük pH) çözünme oranı ve miktarı artmaktadır (Page, Elsewii ve Straughan 1979).

Uçucu kül bünyesindeki ağır metallerin çözünme süreci üzerine birçok araştırma yapılmıştır. Uçucu kül bünyesindeki arseniğin %57, kromun %17, kobaltın %8, bakırın %7, nikelin %8, kurşunun %13 ve çinkonun %12 oranında çözündüğü belirlenmiştir. Saha koşullarında yapılan incelemelerde ise kadmiyum, krom ve kurşunun daha çok çözülme özelliğine sahip olduğu görülmüştür (Querol vd., 1996; Saqib ve Bäckström, 2016). Llorens (Llorens, Fernández-Turiel ve Querol 2001) tarafından saf su kullanılarak yapılan çalışmada, uçucu kül bünyesindeki arsenik, krom, kobalt, bakır, nikel, kurşun ve çinkonun çözündüğü belirlenmiştir. Kress (Kress, 1993) deniz suyuna maruz uçucu kül bünyesindeki krom, kurşun ve çinkonun da çözündüğünü tespit etmiştir. Praharaj'a göre (Praharaj vd., 2002), yağmur suyu uçucu kül bünyesindeki arseniğin çözünmesini sağlamaktadır.

Uçucu kül yapısındaki her bir elementin dağılımı birbirinden farklıdır, bununla beraber tane boyutu ne kadar küçük olursa, yüzey/ağırlık oranındaki artışa bağlı olarak daha yüksek ağır metal içeriği bulunur (Özyurt, 2006).

Baba ve ark. (Baba, Gürdal ve Şengünalp 2007), F sınıfı uçucu kül örnekleri üzerinde farklı pH ve sıcaklıkta Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Se, Zn, As ve Cr (VI) elementlerinin sudaki değişimlerini incelemişlerdir. Bu çalışmada elde ettikleri verilere göre, düşük pH ve yüksek sıcaklıklarda ağır metal konsantrasyonları artmıştır. pH 7'de Cd ve Pb dışındaki ağır metallerin, pH 3'te ise Ni ve Se dışındaki ağır metallerin konsantrasyonlarının yüksek olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca uçucu kül bünyesindeki ağır metallerin hidratasyon sürecindeki etkisini inceleyen çalışma yer almamaktadır.

2.3. Ağır Metallerin İşçi Sağlığı Üzerindeki Etkisi (Effect of Heavy Metals on Worker Health)

Yarılma ömürleri uzun, yoğunluğu 4.5-5 g/mL'den daha yüksek olan metaller ve metaloidler ağır metaller olarak isimlendirilirler (Järup, 2003). Fe, Cu, Zn, Ni, Mn, Mb ve Se gibi ağır metallerin bir kısmı insan vücudunda yer alıp çeşitli fonksiyonlar üstlenirler ve esansiyel metaller olarak nitelendirilirler. Dolayısıyla, yaşamsal fonksiyonların sağlıklı bir şekilde yürümesi için esansiyel metallerin düzenli olarak gıdalar ile vücuda alınması gerekmektedir. Ancak esansiyel metallerin vücutta belli bir konsantrasyonu aşması, toksik etkiye sebep olur. Bazı ağır metaller ise insan vücudunda bulunmazlar, çok küçük konsantrasyonda dahi toksik etki gösterirler. Vücutta birikme özelliklerinden dolayı insan sağlığı açısından ciddi bir tehdit oluştururlar. Bu gruptaki ağır metaller ise esansiyel olmayan (non-esansiyel) ağır metaller olarak adlandırılırlar. Bu gruba örnek olarak Hg, Cd ve Pb verilebilir. Ağır metaller insan vücuduna ağız, solunum ve deri yolu ile alınabilir. Vücuda alınmış yolu ve dozu, insan vücudunda oluşan toksisite üzerinde etkilidir. Metalin molekül yapısı, çözünürlüğü, yükseltgeme-indirgeme ve kompleks oluşturma yeteneği de toksik etkiyi belirleyen faktörlerdir (Jaishankar vd., 2014; Özbolat ve Tuli, 2016). Yapılan çalışmalar, ağır metallerin vücutta birikmesinden dolayı toksik etkilerinin daha çok kronik maruziyet sonucu gözlemlenebildiğini ortaya koymaktadır. Yapılan bir çalışmada, 19-32 yıl boyunca aynı fabrikada çalışmış olan işçilerde, ortalama 8 yıl maruziyetten sonra nazal bölgede tümör oluşumu gözlemlenmiştir (Satoh vd., 1994).

Ağır metaller hücre içi metabolik süreçleri ve kimyasal reaksiyonları etkileyerek toksik etkiye neden olur. Oksidatif strese bağlı olarak DNA hasarı, mitokondri ve protein hasarı meydana gelir. Ağır metallerin kanserojenik, mutajenik ve teratojenik etkileri mevcuttur. Yapılan çalışmalarda ağır metal maruziyetinin sinir sisteminde otoimmünojenik ve nörolojik bozukluklara neden olduğu gösterilmiştir. Ayrıca karaciğer ve böbreklerde birikmesi sonucu, bu organ fonksiyonlarında da hasara ya da fonksiyon kaybına yol açtığı bildirilmiştir (Çağlıarmak ve Hepçimen, 2010; Järup, 2003; Özbolat ve Tuli, 2016).

Çimento üretimi, hem fosil yakıtların kullanılması hem de hammaddelerin işlenme süreci nedeniyle, en büyük partikül ve metal kontaminasyon kaynaklarından biridir. Yapılan çalışmalar ile çimento fabrikalarının çevresinde daha yoğun ağır metal konsantrasyonu tespit edilmiş ve çimento fabrikalarının çevre için ağır metal emisyon kaynağı olduğu bildirilmiştir (Ogunbileje vd., 2013). Küresel Hg emisyonlarının yaklaşık %9'unu çimento üretiminin oluşturduğu tahmin edilmektedir (Dong, Bank, ve Spengler, 2015). Sadece Amerika Birleşik Devletleri'nde yılda 15 ton civa emisyonu olmakta ve çimento fabrikalarının bu emisyonun üretimine neden olan en büyük üçüncü kaynak olduğu belirtilmektedir (Ogunbileje vd., 2013).

Çimento fabrikalarından doğaya ağır metallerin düşük konsantrasyonda da olsa yayıldığı bilinmektedir (Kabata-Pendias ve Mukherjee, 2007). Ancak bu ağır metallerin düşük seviyelerde olmasına rağmen insan sağlığı açısından zararlı etkileri zamanla ortaya çıkmaktadır. Örneğin düşük seviyede Pb; enzim sistemi öncelikle hemoglobin üretimine zarar vermekte ve hastada hafif anemi, halsizlik, gastrointestinal bozukluklar ve eklemde ağrılar gelişmektedir. Vücutta birikmesi sonucu Pb seviyesi artmakta ve beyinsel fonksiyonlar olumsuz etkilenmektedir (Tatar, 2014).

Krom çimentonun içinde +3 (Cr III) veya +6 (Cr VI) yüklü halde bulunabilmektedir. Cr III kararlı bir formdur, çözünürlüğünün düşük ve reaktivitesinin az olması nedeniyle canlı sistemler üzerindeki olumsuz etkileri azdır. Hekzavalen krom ise (Cr VI) kararsız bir yapıya sahiptir ve güçlü bir oksitleyicidir. Suda çözünür ve korunmaması halinde deriden geçerek Cr III'e dönüşür. Cr III, derideki bazı proteinlerle birleşerek alerjene dönüşür. Bazı insanların bu alerjene duyarlılığı fazladır ve alerjik kontakt dermatit gelişebilmektedir (Bodaghpour, Joo ve Ahmadi, 2012). Cr IV, Grup I karsinojen sınıfındadır, inhalasyon ile vücuda alınması kanser riskini artırmaktadır. İnhalasyon sonucu ayrıca astım, nazal ülser ve nazal perforasyon da oluşabilmektedir (Guertin, 2005).

Hillier ve ark. yaptıkları bir çalışmada çimento toksisitesini değerlendirmek için asetik asit ile gerçekleştirdikleri yöntemle çimento örneklerinde As, Be, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Sb, Se ve Th saptadıklarını bildirmişlerdir (Hillier vd., 1999). Çimento fabrikalarında çalışan işçiler, bu ağır metallerle maruz kalmaktadır. Ağır metal maruziyeti sonucu

serbest oksijen radikalleri oluşmakta, DNA hasarı ve karsinogenez meydana gelmektedir. Smailyte ve ark., çimento fabrikasında çalışan işçiler üzerinde yaptıkları çalışmada, çimento tozuna maruz kalma sonucu akciğer ve mesane kanseri riskinin arttığını bildirmişlerdir (Smailyte, Kurtinaitis ve Andersen 2004). Dietz ve ark. da çimento tozuna maruziyet sonucu gırtlak kanseri gelişebileceğini raporlamışlardır (Dietz vd., 2004). Yapılan bir başka çalışmada, çimento fabrikası etrafındaki toprakta ve üretilen çimentoda mevcut olan ağır metal derişimleri saptanmıştır. Çalışmada aynı zamanda numunelerdeki yüksek ağır metal konsantrasyonları ile o bölgedeki hastalıklar (solunum, kalp, deri, karaciğer, böbrek hastalıkları ve kanser) ve insidansları arasında bir korelasyon kurulmuştur. Yıllara bağlı olarak çevredeki ağır metal konsantrasyonunun artması ile görülen hastalıkların insidansında da artış olduğu görülmüştür (Abimbola, Kehinde-Phillips ve Olatunji 2007). Yapılan çeşitli araştırmalarda çimento tozuna maruz kalan insanların solunum yollarında ve akciğer fonksiyonlarında kronik rahatsızlıklar olduğu ortaya konmuştur. Çimento tozları solunum yollarında birikmekte ve mukoz tabakada tahrişe yol açmaktadır (Isikli vd., 2003; Zeleke, Moen ve Bråtveit 2010).

Çimento üretiminde kullanılan hammaddeler, katkı maddeleri (uçucu kül vb) ve yakıtta cıva bulunabileceği, üretim sırasında sıcaklığın da etkisiyle klor, oksijen ve sülfürle tepkimeye girerek cıva tuzları oluşabileceği bildirilmiştir (Hoenig, 2013). Bu tuzlar, çözünürlükleri yüksek korozif bileşiklerdir. Çözünürlüklerinin artması, neden oldukları toksik etkiyi de artırmıştır. Özellikle gastrointestinal kanalda erozyona sebep olurlar. Epitel hücreleri, kan hücreleri ve plazma proteinleri ile birleşerek organlarda birikirler (Özbolat ve Tuli, 2016). Yapılan bazı çalışmalarda ise, üretilen klinker içinde cıva bulunmadığı raporlanmıştır (Hoenig, 2013). Bu cıvanın buharlaştığını göstermektedir. Uçucu kül içerik olarak değerlendirildiğinde, çimento bünyesinde yer alan diğer ağır metallere göre Hg tehlikesi daha yüksektir. EPA'ya göre temiz ve sağlıklı hava koşulları için uçucu kül bünyesindeki Hg önemli bir yer tutmaktadır. Bu yüzden uçucu kül stoklanan sahalarda (termik santrallerde) sürekli Hg seviyesinin kontrol edilmesi gerekmektedir. Uçucu kül gibi kömürün yanması sonucu oluşan küllerin bulunduğu sahalarda oluşan Hg atıklarının bertarafı için yasal yönetmelikler hazırlanmalıdır. Uçucu kül bünyesinde solunum sistemine zarar veren Se ve As gibi elementler de bulunmaktadır (US, 2006).

Cıva buharı biyolojik membranları kolaylıkla aşabilmektedir. Çoğunlukla solunum yoluyla vücuda alınır ve akciğerlerden hızla absorbe edilir. Merkezi sinir sistemine yayılması sonucu, huzursuzluk, halsizlik, kişilik bozuklukları, görme bozuklukları, ekstremitelerde istemsiz titremeler görülmektedir. Maruziyetin devam etmesi sonucu, böbrek yetmezliği, solunum sisteminde ve karaciğerde işlev kaybı, geri dönüşsüz beyin hasarı ortaya çıkabilmektedir. Cıvanın tüm formları deri ve mukozadan emilmekte ve dermal maruz kalma, sistemik toksisiteyle sonuçlanabilmektedir. Cıvanın deri ile teması sonucu deride tahriş, alerjik reaksiyonlar ve dermatit görülebilmektedir (Kilavuz, 2005; Özbolat ve Tuli, 2016). Bütün bu toksik etkiler değerlendirildiğinde çimento üretiminde oluşan cıva tuzlarının ve cıva buharının hem işçi hem de çevre sağlığı açısından ne kadar sakıncalı olduğu anlaşılmaktadır.

Çimento fabrikalarından çevreye yayılan ağır metaller doğayı ve gıda zinciri yoluyla insan sağlığını olumsuz etkilemektedir (Bobak, 2000). Yapılan araştırmalarda çimento fabrikasından 18 km uzaklıktaki toprak üzerinde yapılan analizlerde Pb ve Zn varlığı tespit edilmiştir (Al-Saleh vd., 2011; Bermudez vd., 2010). Ağır metalle kontamine olmuş topraklarda yetişen bitkilerde kromozom yapısında bozulma, kromozom fragmantasyonu gibi DNA hasarları görülmekte, mutasyonlar ve biyokimyasal değişiklikler ortaya çıkmaktadır (Tripathi ve Girjesh, 2010; Yahaya, Okpuzor ve Oladele 2012).

Portland çimentosu NTP [Milli Toksikoloji Programı (ABD)], OSHA [İş Güvenliği ve Sağlık İdaresi (ABD)] veya IARC (Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı) tarafından kanserojen madde olarak belirtilmemiştir. Ancak, bu kuruluşlar tarafından kanserojen olarak belirtilen ağır metalleri eser miktarda da olsa içermektedir. Uçucu kül bünyesinde ise ağır metal oranlarının daha fazla olduğu rapor edilmiştir.

3. Sonuçlar (Conclusions)

Krom ve bakır gibi ağır metallerin varlığı daha çok klinker ile ilgili olmaktadır. Bazı klinkerlerin yanma/pişirme sıcaklığının diğer klinkerlere göre daha düşük olması bu durumu etkilemektedir.

Krom, nikel, kurşun, arsenik ve kobalt gibi ağır metaller insanlar üzerinde solunum ve sinir sistemini etkileyerek ciddi hastalıklara yol açmaktadır. Ayrıca bu ağır metaller doğadaki diğer canlıları da (bitkiler ve hayvanlar gibi.) olumsuz etkileyerek biyolojik dengeyi bozmaktadır.

Uçucu kül bünyesinde yüksek oranda bulunan baryum, vanadyum, nikel, kurşun, kobalt, molibden gibi zararlı ağır metaller çimento sektöründe kullanılarak bertaraf edilebilir. Çünkü çimentonun su ile reaksiyonu sonucu gelişen hidrasyon ürünlerinin belirtilen ağır metalleri bağlama özelliği bulunmaktadır.

Günümüzde çimento fabrikalarında iş güvenliği ve işçi sağlığı açısından oldukça önemli tedbirler alınmıştır (civa emisyonları vb.). Ancak bu yoğun tedbirler termik santrallerde henüz yaygınlaşmamıştır. Bu durum termik santrallerde çalışan işçilerin sağlığını olumsuz etkilemektedir.

Yüksek ağır metal içeriğine sahip kömür atığı uçucu küllerin zararları çimento ile birlikte kullanımı ile azalacaktır. Termik santrallerde oluşan atıkların azaltılması ile hem doğaya hem de işçi sağlığına olumlu katkı sağlanacaktır.

Literatür taramasında genellikle Portland çimentosu bünyesindeki ağır metallerin hidrasyon süreci incelenmiştir. Ancak mineral katkılardan gelen ağır metallerin hidrasyon kinetiği üzerindeki etkisini inceleyen çalışma mevcut değildir. Özellikle Türkiye'de ağır metal içerikli katı atıkların çimento sektöründe bertaraf edilmesine yönelik çalışma sayısı oldukça azdır.

Çıkar Çatışması (Conflict of Interest)

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması beyan edilmemiştir. No conflict of interest was declared by the authors.

Kaynaklar (References)

- (JSCE), Japan Society of Civil Engineers. 2003. "Leaching of Minor Elements from Concrete." In , 87-92.
- Abimbola, Akinlolu F., Olusegun O. Kehinde-Phillips, ve Akinade S. Olatunji. 2007. "The Sagamu Cement Factory, SW Nigeria: Is the Dust Generated a Potential Health Hazard?" *Environmental Geochemistry and Health* 29(2): 163-67.
- Achternbosch, M vd., 2003. "Heavy Metals in Cement ve Concrete Resulting from the Co-Incineration of Wastes in Cement Kilns with Regard to the Legitimacy of Waste Utilisation."
- Al-Saleh, Iman vd., 2011. "Heavy Metals (Lead, Cadmium ve Mercury) in Maternal, Cord Blood and Placenta of Healthy Women." *International Journal of Hygiene ve Environmental Health*.
- Baba, A., G. Gürdal, ve F. Şengünalp. 2007. "Sıcaklık ve PH'ın Kömür Yakıtlı Termik Santrallerden Kaynaklanan Atıklardaki Ağır Metallerin Suya Geçiş Üzerindeki Etkisi." In 60. Türkiye Jeoloji Kurultayı Bildiri Özeti, Ankara, 70.
- Bermudez, Gonzalo M.A. vd., 2010. "Heavy Metal Pollution in Topsoils near a Cement Plant: The Role of Organic Matter and Distance to the Source to Predict Total ve HCl-Extracted Heavy Metal Concentrations." *Chemosphere*.
- Bhatty, J.I. 1995. Role of Minor Elements in Cement Manufacture and Use.
- Bobak, Martin. 2000. "Outdoor Air Pollution, Low Birth Weight, ve Prematurity." *Environmental Health Perspectives*.
- Bodaghpour, S, N Biglari Joo, ve S Ahmadi. 2012. "A Review on the Existence of Chrome in Cement and Environmental Remedies to Control Its Effects." *International Journal of Geology*.
- Boikova, A.I., ve L.V. Fomicheva, O.I. Grishchenko. 1997. "Barium Containing Clinker Phases."
- Çağlırmak, Necla, ve A. Zeki Hepçimen. 2010. "Ağır Metal Toprak Kirliliğinin Gıda Zinciri ve İnsan Sağlığına Etkisi." *Akademik Gıda* 8(2): 31-35.
- Cocke, D.L., ve M.Y.A. Mollah. 1993. "The Chemistry and Leaching Mechanisms of Hazardous Substances in Cementitious Solidification/Stabilization Systems." In *Chemistry ve Microstructure of Solidified Waste Forms, USA*, 187-242.
- Cornelis, G., B. Etschmann, T. Van Gerven, ve C. Vandecasteele. 2012. "Mechanisms and Modelling of Antimonate Leaching in Hydrated Cement Paste Suspensions." *Cement and Concrete Research*.
- Dietz, Andreas vd., 2004. "Exposure to Cement Dust, Related Occupational Groups and Laryngeal Cancer Risk: Results of a Population Based Case-Control Study." *International Journal of Cancer* 108(6): 907-11.
- Dong, Zhao, Michael S. Bank, ve John D. Spengler. 2015. "Assessing Metal Exposures in a Community near a Cement Plant in the Northeast U.S." *International Journal of Environmental Research and Public Health*.
- Dumitru, G., T. Vazquez, F. Puertas, ve T. Blanco-Varela. 1997. "Influence of BaCO₃ on the Hydration of C₃A." In *Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement, Additives Admixtures Characterisation Technique, Göteborg*, 3015-20.
- Gineys, N., G. Aouad, F. Sorrentino, ve D. Damidot. 2011. "Incorporation of Trace Elements in Portland Cement Clinker: Thresholds Limits for Cu, Ni, Sn or Zn." *Cement and Concrete Research*.
- Gougar, M. L.D., B. E. Scheetz, ve D. M. Roy. 1996. "Ettringite and C-S-H Portland Cement Phases for Waste Ion Immobilization: A Review." *Waste Management*.
- Guertin, Jacques. 2005. "Toxicity ve Health Effects of Chromium (All Oxidation States)." *Chromium (VI) Handbook*: 215-34.
- Hillier, S. R., C. M. Sangha, B. A. Plunkett, ve P. J. Walden. 1999. "Long-Term Leaching of Toxic Trace Metals from Portland Cement Concrete." *Cement and Concrete Research*.
- Hoening, V. 2013. "Sources of Mercury, Behavior in Cement Process and Abatement Options." *European Cement Research Academy*.
- Holleman, A.F, ve Wiberg E. 2007. *Lehrbuch Der Anorganischen Chemie*. 102nd ed. Walter de Gruyter.
- Horsley, Coleman, Marion H. Emmert, ve Aaron Sakulich. 2016. "Influence of Alternative Fuels on Trace Element Content of Ordinary Portland Cement." *Fuel*.
- Hua, Zhang vd., 2006. "Leaching Behavior of Pb ve Zn in Air Pollution Control Residues and Their Modeling Prediction." *Journal of Environmental Sciences-China*.
- Isikli, B. vd., 2003. "Effects of Chromium Exposure from a Cement Factory." *Environmental Research*.
- Jaishankar, Monisha vd., 2014. "Toxicity, Mechanism and Health Effects of Some Heavy Metals." *Interdisciplinary Toxicology* 7(2): 60-72.
- Järup, Lars. 2003. "Hazards of Heavy Metal Contamination." *British Medical Bulletin*.

- JIANG, Jian guo vd., 2007. "Investigation of Basic Properties of Fly Ash from Urban Waste Incinerators in China." *Journal of Environmental Sciences*.
- Kabata-Pendias, A. ve A.B. Mukherjee. 2007. *Trace Elements from Soil to Human*. Berlin: Springer-Verlag.
- Kawai, Kenji, Akihiko Hayashi, Hiromitsu Kikuchi ve Shinya Yokoyama. 2014. "Desorption Properties of Heavy Metals from Cement Hydrates in Various Chloride Solutions." *Construction and Building Materials* 67: 55–60.
- Kawai, K., S. Tano, T. Ishida ve K. Sakanaka. 2006. "A Study on Mechanism of Heavy Metal Leaching from Concrete." *Cem Sci Concr Technol* 60: 314–21.
- Kilavuz, İlişkin. 2005. "Türkiye İlaç ve Tıbbi Cihaz Kurumu Kozmetik Ürünlerde Ağır Metal Safsızlıkları İlişkin Kilavuz." (1): 1–5.
- Kindness, A., E. E. Lachowski, A. K. Minocha ve F. P. Glasser. 1994. "Immobilisation and Fixation of Molybdenum (VI) by Portland Cement." *Waste Management*.
- Kress, N. 1993. "Chemical Aspects of Coal Fly Ash Disposal at Sea: Predicting and Monitoring Environmental Impact." *Wat. Sci. Tech.* 27(7–8): 449–55.
- Llorens, J. F., J. L. Fernández-Turiel, ve X. Querol. 2001. "The Fate of Trace Elements in a Large Coal-Fired Power Plant." *Environmental Geology*.
- Locher, F.W. 2000. *Zement: Grundlagen Der Herstellung Und Verwendung*. Düsseldorf: VBT Verlag Bau+Technik.
- Ludwig, Horst Michael, ve Wensheng Zhang. 2015. "Research Review of Cement Clinker Chemistry." *Cement and Concrete Research* 78: 24–37. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.018>.
- Mederer, J. vd., "Geologisches Jahrbuch: UAG 'Hintergrundwerte' Der Ad-Hoc-AG Geochemie." In *Geological Annual: Sub-WG "Background Values", Ad-Hoc-WG Geochemistry. Status Report Dec. 1996*, ed. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe. Stuttgart: Schweizer'sche Verlagsbuchhandlung.
- Moulin, I. 1999. "Speciation Du Plomb, Du Cuivre, Du Zinc, Du Chrome (III) et (VI) Dans Les Hydrates de Ciment." *Universite de Droit*.
- Müllauer, Wolfram, Robin E. Beddoe, ve Detlef Heinz. 2015. "Leaching Behaviour of Major and Trace Elements from Concrete: Effect of Fly Ash ve GGBS." *Cement and Concrete Composites*.
- Ochs, Michael, Barbara Lothenbach ve Eric Giffaut. 2002. "Uptake of Oxo-Anions by Cements through Solid-Solution Formation: Experimental Evidence ve Modelling." In *Radiochimica Acta*.
- Ogunbileje, J. O. vd., 2013. "Lead, Mercury, Cadmium, Chromium, Nickel, Copper, Zinc, Calcium, Iron, Manganese and Chromium (VI) Levels in Nigeria and United States of America Cement Dust." *Chemosphere*.
- Omotoso, O. E., D. G. Ivey ve R. Mikula. 1995. "Characterization of Chromium Doped Tricalcium Silicate Using SEM/EDS, XRD and FTIR." *Journal of Hazardous Materials*.
- Özbolet, Gülüzar ve Abdullah Tuli. 2016. "Ağır Metal Toksikitesinin İnsan Sağlığına Etkileri." *Arşiv Kaynak Tarama Dergisi* 25(23783): 502–21.
- Özyurt, Z. 2006. "Termik Santral Atıklarındaki İz Elementlerin Çevresel Etkileri." *Osmangazi Üniversitesi*.
- Page, A. L., Ahmed A. Elseewi ve I. R. Straughan. 1979. "Physical and Chemical Properties of Fly Ash from Coal-Fired Power Plants with Reference to Environmental Impacts." In *Residue Reviews*.
- Pourbaix, M. ve J.A. Franklin. 1974. *Nace: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. 2nd ed. Texas: National Association of Corrosion Engineers.
- Praharaj, T., M. A. Powell, B. R. Hart, ve S. Tripathy. 2002. "Leachability of Elements from Sub-Bituminous Coal Fly Ash from India." *Environment International*.
- Qian, Guangren, Yali Cao, Pengcheong Chui, ve Joohwa Tay. 2006. "Utilization of MSWI Fly Ash for Stabilization/Solidification of Industrial Waste Sludge." *Journal of Hazardous Materials*.
- Querol, Xavier vd., 1996. "Mineral Composition of Atmospheric Particulates around a Large Coal-Fired Power Station." *Atmospheric Environment*.
- Rodella, N. vd., 2014. "Arsenic Stabilization in Coal Fly Ash through the Employment of Waste Materials." *Journal of Environmental Chemical Engineering*.
- Saqib, Naeem ve Mattias Bäckström. 2016. "Chemical Association and Mobility of Trace Elements in 13 Different Fuel Incineration Bottom Ashes." *Fuel*.
- Satoh, N. vd., 1994. "Chromium-Induced Carcinoma in the Nasal Region. A Report of Four Cases." *Rhinology*.
- Shi, Hui Sheng ve Li Li Kan. 2009. "Leaching Behavior of Heavy Metals from Municipal Solid Wastes Incineration (MSWI) Fly Ash Used in Concrete." *Journal of Hazardous Materials*.
- Smalyte, G., J. Kurtinaitis, ve A. Andersen. 2004. "Mortality and Cancer Incidence among Lithuanian Cement Producing Workers." *Occupational and Environmental Medicine* 61(6): 529–34.
- Stephan, D. 1999. "Chrom. Nickel Und Zink in Klinker Und Zement — Einbau, Eigenschaften Und Auslaugung (Chromium. Nickel and Zinc in Clinker and Cement-Binding. Properties and Leaching)." *University of Siegen*.
- Stumm, Andreas vd., 2005. "Incorporation of Zinc into Calcium Silicate Hydrates, Part I: Formation of C-S-H(I) with C/S=2/3 and Its Isochemical Counterpart Gyrolite." *Cement and Concrete Research*.
- Takahashi, Hideo, Masato Shinkado, Hideshi Hirakida ve Shizushi Hasegawa. 1973. "16. Fundamental Study on Solidification of Hazardous Industrial Wastes Containing Heavy Metals with Portland Cement." In *The Cement Association of Japan. The 27th General Meeting, Technical Session*, 64–67.
- Tatar, Ç.P. 2014. "Kurşun Maruziyetinin İş Sağlığı ve Güvenliği Açısından Değerlendirilmesi (Akü, Maden ve Metal İşyerlerinde)." *Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı İş Sağlığı ve Güvenliği Genel Müdürlüğü*.
- Tripathi, Ritambhara ve Kumar Girjesh. 2010. "Genetic Loss through Heavy Metal Induced Chromosomal Stickiness in Grass Pea." *Caryologia*.
- US. 2006. *Environmental Protection Agency (EPA), National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants from the Portland Cement Manufacturing Industry*.
- Utton, C. A., E. Gallucci, J. Hill ve N. B. Milestone. 2011. "Interaction between BaCO₃ and OPC/BFS Composite Cements at 20 °C and 60 °C." *Cement ve Concrete Research*.

- Vollpracht, Anya ve Wolfgang Brameshuber. 2016. "Binding and Leaching of Trace Elements in Portland Cement Pastes." *Cement and Concrete Research* 79: 76–92.
- Wang, Fa Zhou vd., 2016. "Incorporation ve Substitution Mechanism of Cadmium in Cement Clinker." *Journal of Cleaner Production*.
- Yahaya, T., J. Okpuzor ve E.O. Oladele. 2012. "Investigation of Cytotoxicity and Mutagenicity of Cement Dust Using Allium Cepa Test." *Res. J. Mutagenesis* 1: 10–18.
- Yang, Yufei, Jingchuan Xue ve Qifei Huang. 2014. "Studies on the Solidification Mechanisms of Ni and Cd in Cement Clinker during Cement Kiln Co-Processing of Hazardous Wastes." *Construction and Building Materials*.
- Zeleke, Zeyede K., Bente E. Moen ve Magne Bråtveit. 2010. "Cement Dust Exposure and Acute Lung Function: A Cross Shift Study." *BMC Pulmonary Medicine*.
- Zhang, Junli vd., 2009. "Comparison of the Fixation Effects of Heavy Metals by Cement Rotary Kiln Co-Processing and Cement Based Solidification/Stabilization." *Journal of Hazardous Materials*.