



MADEN TETKİK ve ARAMA GENEL MÜDÜRLÜĞÜ

Dünyada ve Türkiye'de Renyum, Rubidyum ve Germanyum



Maden Serisi : 39
Ankara



MADEN TETKİK VE ARAMA GENEL MÜDÜRLÜĞÜ

Dünyada ve Türkiye’de Renyum, Rubidyum ve Germanyum

Hazırlayan

Dr. Fehmi ARIKAN

Jeoloji Yüksek Mühendisi

Fizibilite Etütleri Dairesi Başkanlığı

2024

RENYUM



İçindekiler

1. GİRİŞ	1
1.1. Genel Özellikler	1
1.1.1. Fiziksel Özellikleri	1
1.1.2. Kimyasal Özellikleri	1
1.1.3. Mineralojik Özellikleri	4
1.2. Renyumun Tarihçesi	6
1.3. Renyumun Kullanım Alanları	6
2. RENYUM YATAKLARININ OLUŞUMU	9
3. RENYUMUN REZERV ve KAYNAK DURUMU	10
3.1. Dünya Rezervleri ve Kaynakları	10
3.2. Türkiye Rezervleri ve Kaynakları	13
4. RENYUMUN ÜRETİM DURUMU	14
4.1. Dünyada Üretim Miktarı	14
4.2. Türkiye’de Üretim Miktarı	15
4.3. Dünyada Üretim Yapan Şirketler	15
4.4. Türkiye’de Üretim Yapan Şirketler	16
4.5. Uluslararası Birlikler (Kuruluşlar)	16
5. RENYUMUN ÜRETİM YÖNTEMLERİ	18
5.1. Birincil Kaynaklardan Renyum Çıkarım İşlemleri	18
5.1.1. Pirometalurjik işlemler	18
5.1.2. Hidrometalurjik işlemler	19
5.1.2.1. Çözeltiden renyumun ayrılması	20
5.1.2.2. Çözelti elde edilmesi	20
5.1.2.3. İyon değişimi	20
5.1.2.4. Diğer uygulamalar	20
5.2. İkincil Kaynaklardan Renyumun Geri Kazanımı	21
5.2.1. Süper alaşımlardan renyumun geri kazanımı	21
5.2.2. W-Re ve Mo-Re alaşımlarında renyumun geri kazanımı	22
5.2.3. Hurda katalizörlerden renyumun geri kazanımı	22
6. RENYUM TİCARETİ	23
6.1. Pazar/Piyasa ve Fiyat Durumu	23
6.2. Dünyada İthalat ve İhracat	24
6.3. Türkiye’de İthalat ve İhracat	25

7. RENYUMUN ÇEVRE VE İNSAN SAĞLIĞINA ETKİLERİ.....	26
8. DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER.....	27
KAYNAKLAR.....	29

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1. Renyumun genel özellikleri	2
Tablo 2. Renyum izotoplarının yarılanma ömürleri.	3
Tablo 3. Oksidasyon sayıları +7, +6, +5, +4 ve +3 olan renyum bileşikleri	4
Tablo 4. Renyum bileşiklerinin temel özellikleri	5
Tablo 5. Renyum elementinin doğada bulunma miktarları (%)	9
Tablo 6. Renyum rezervlerinin ülkelere göre dağılım	10
Tablo 7. Çeşitli madenlerden çıkarılan molibden cevherlerindeki renyum oranları	11
Tablo 8. Ülkemizdeki bazı cevher, konsantre ve baca tozlarının renyum içerikleri	13
Tablo 9. Yıllara göre dünya renyum üretimi	14
Tablo 10. Küresel renyum pazarı.	23

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Renyum elementinin elektron dizilim (a) ve kristal yapısı (b) [1].	2
Şekil 2. Yüksek saflıktaki (%99,99) renyum kristali, yeniden eritilmiş bir renyum çubuğu ve boyutu 1 cm ³ olan renyum örneği (A), renyum tozu (B), en yaygın olarak pazarlanan renyum formu (C) ve rheniite (ReS ₂) kristalleri (D) [3].	3
Şekil 3. Kolumbit (a) ve molibdenit (b) minerallerine ait görünümler [5].	7
Şekil 4. Renyumun kullanım alanlarının ürünlere göre (%) değişimi [5].	8
Şekil 5. Birleştirilmiş ve tahmin edilen renyum kaynaklarının haritası. Yataklanma türüne göre dağılımı (A), “en iyi tahmine” göre renyum yataklarının dağılımı (B) [6].	12
Şekil 6. Renyum üreten ülkelerin üretim miktarları. a: 2015 yılı, b: 2020 yılı [13].	15
Şekil 7. Birincil ve ikincil kaynaklardan renyum çıkarımı ve geri kazanımı teknolojilerini gösteren akım şeması [24].	19
Şekil 8. Renyum fiyatlarının yıllara göre değişimi [22].	24
Şekil 9. Küresel ölçekte ilk sıraları oluşturan ülkelerin 2024 yılında yaptıkları renyum elementine ait ithalat (a) ve ihracat (b) miktarları [27].	25

1. GİRİŞ

Dünyada nüfusun ve ekonominin sürekli büyümesiyle birlikte, yüksek teknoloji gerektiren ürünlerin üretimi için gereken ve daha önce büyük miktarlarda üretilmeyen metallere olan talep son yıllarda giderek artmaktadır. Renyum bu kategorideki metallere biridir ve 2050 yılından sonraki 100 yıl içinde tükenmesi beklenen oldukça önemli bir metal olarak kabul edilmektedir.

Renyum, sıra dışı özellikleri sebebiyle sıra dışı alanlarda kullanılabilen metaller arasında yer alır. Adını Avrupa'daki Ren Nehri'nin Latince karşılığı olan Rhenus'tan alır. Her bölümü bir elemente ait olmak üzere, üç ayrı bölümden oluşan bu çalışmanın birinci bölümünü renyum elementine ait bilgiler oluşturmaktadır. Bu çalışma, internet üzerinden ulaşılan mümkün olan en güncel veriler ile güvenilir kaynaklardan elde edilen bilgilerden yararlanılarak hazırlanmıştır.

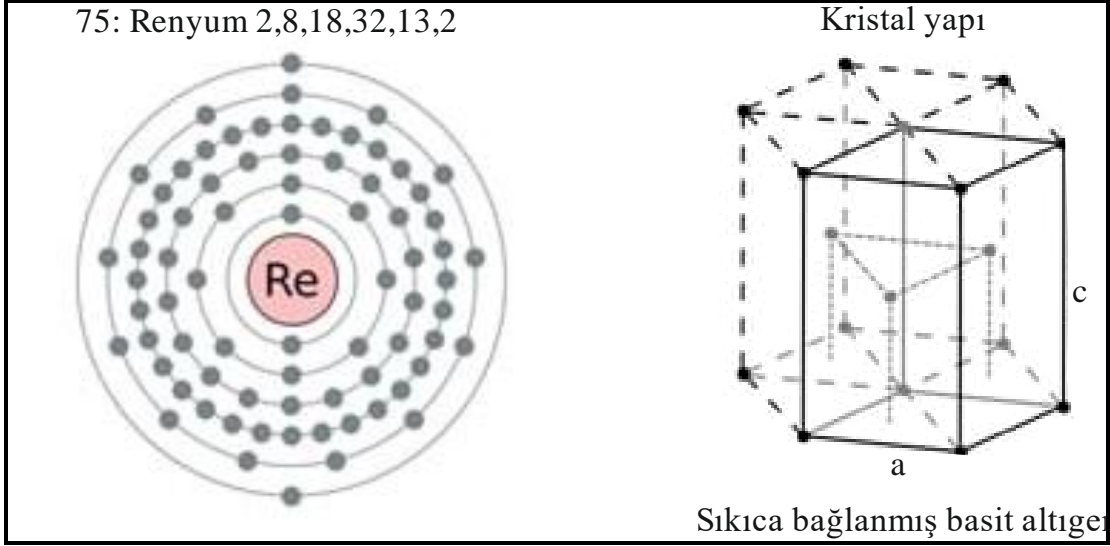
1.1. Genel Özellikler

1.1.1. Fiziksel özellikleri

Renyumun kimyasal sembolü "Re"dir. Atom numarası 75, atom ağırlığı 186,2 g/mol, yoğunluğu 21,02 gr/cm³tür. Erime noktası 3186 derece, kaynama noktası 5630 derecedir. Periyodik cetvelin 7-B grubunda yer alan bir geçiş metalidir. Hegzagonal, kapalı bir kristal yapısına sahip olup elektron dağılım ve kristal yapısı Şekil 1'de görülmektedir [1]. Oda koşullarında grimsi beyaz renklidir. Özdirenci yüksektir. Elektron yayma gücü fazladır. Kimyasal özellikleri bakımından manganla benzerlikler gösterir. Metalik formu platine benzer. Mekanik ve elektrik özellikleri bakımından oldukça önemlidir. Serttir, aşınmaya karşı dirençlidir. Dövülebilir, haddeden geçirilebilir. Saf halde sünektir. İşlendiğinde benzersiz özellikler kazanabilir. Renyumun genel özellikleri Tablo 1'de, bu elementin değişik formlardaki görünüşleri Şekil 2'de sunulmuştur [2] [3].

1.1.2. Kimyasal özellikleri

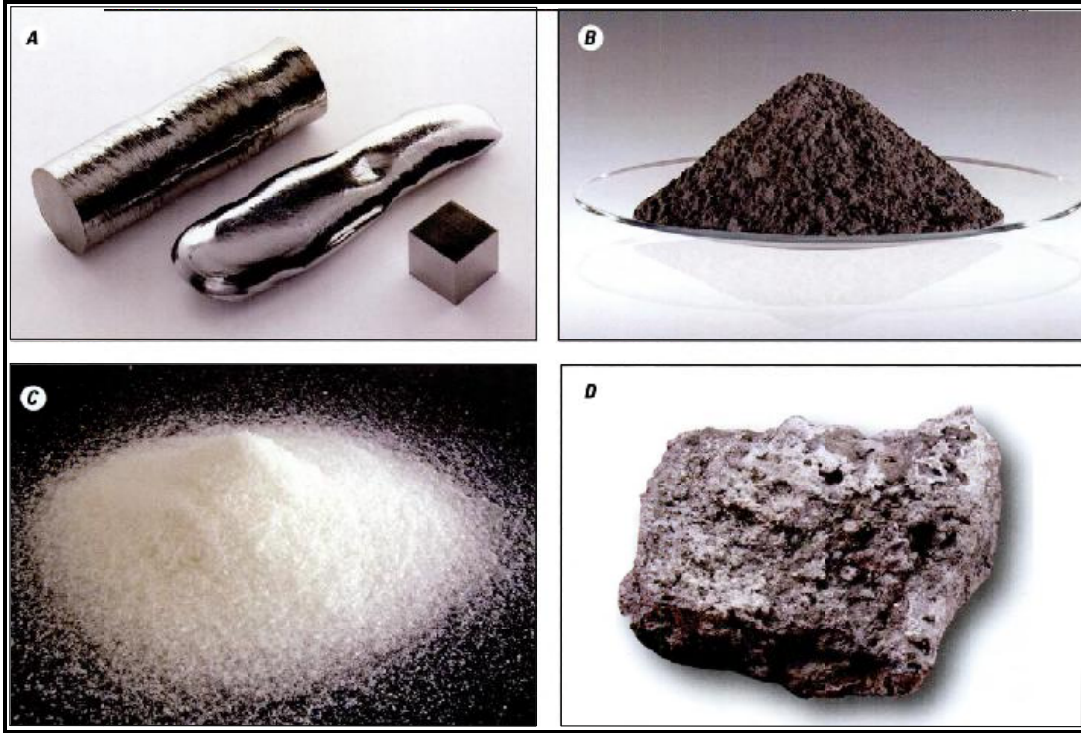
Renyumun toplam 34 izotopu ve ayrıca 20 çekirdek izomeri olduğu bilinmektedir. Doğada yaygın olarak iki izotopun karışımından oluşur. Bu izotoplar, ¹⁸⁷Re ve ¹⁸⁵Re'dir. ¹⁸⁷Re radyoaktiftir ve yarılanma ömrü oldukça yüksektir. Renyum izotoplarının % 62,60'ını oluşturur. ¹⁸⁵Re izotopu renyum izotoplarının tek kararlı izotopudur ve renyum izotoplarının %37,40'ını meydana getirir. Her iki izotop da nükleer manyetik rezonans spektroskopisi yardımıyla tespit edilebilir. Bazı renyum izotoplarının yarılanma ömürleri Tablo 2'de verilmiştir [4].



Şekil 1. Renyum elementinin elektron dizilim (a) ve kristal yapısı (b) [1].

Tablo 1. Renyumun genel özellikleri [2].

Temel özellikleri		Diğer özellikleri	
Atom numarası	75	Elektrik direnci	193 nΩ·m (20 °C'de)
Element serisi	Geçiş metalleri	Isıl iletkenlik	48.0 W/(mK)
Grup, periyot, blok	7, 6, d	Isıl genleşme	6.2 μm/(mK) (25 °C'de)
Kütle numarası	186.207 g/mol	Ses hızı	4700 m/s
Elektron dizilimi	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²	Mohs sertliği	7.0
Enerji seviyesi başına elektronlar	2, 8, 18, 32, 13, 2	Vickers sertliği	2450 MPa
CAS kayıt numarası	7440-15-5	Brinell sertliği	1320 MPa
Fiziksel özellikleri		Atom özellikleri	
Maddenin hâli	Katı	Kristal yapısı	Hekzanogal
Yoğunluk	21.02 g/cm ³	Yükseltgenme seviyeleri	7, 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0, -1
Sıvı haldeki yoğunluğu	18.9 g/cm ³	Elektronegatifliği	1.9 Pauling ölçeği
Ergime noktası	3459 °K, 3186 °C	İyonlaşma enerjisi	760 kJ/mol
Kaynama noktası	5869 °K, 5596 °C	Atom yarıçapı	137 pm
Ergime ısısı	60.43 kJ/mol	Kovalent yarıçapı	151±7 pm
Buharlaşma ısısı	704 kJ/mol		
Isı kapasitesi	25.48 J/(mol·K)		



Şekil 2. Yüksek saflıktaki (%99,99) renyum kristali, yeniden eritilmiş bir renyum çubuğu ve boyutu 1 cm³ olan renyum örneği (A), renyum tozu (B), en yaygın olarak pazarlanan renyum formu (C) ve rheniite (ReS₂) kristalleri (D) [3].

Tablo 2. Renyum izotoplarının yarılanma ömürleri [4].

İzotop	Yarılanma süresi
¹⁸² Re	2,67 gün
¹⁸³ Re	70 gün
¹⁸⁴ Re	38 gün
¹⁸⁵ Re	Kararlı
¹⁸⁶ Re	3,78 gün
¹⁸⁷ Re	4,35x10 ¹⁰ yıl
¹⁸⁸ Re	16,94 saat
¹⁸⁹ Re	24 saat

Renyum, - 1 ila +7 arasında değişen değerliklere sahiptir. Oksidasyon sayıları +7, +6, +5, +4 ve +3 olanlar doğada en yaygın olarak bulunanlardır. Bunlara ait örnekler ve temel özellikleri sırasıyla Tablo 3 ve Tablo 4'te verilmiştir [5]. Renyum metali havada çok yavaş bir şekilde matlaşır. 250°C'de oksitlenir. En önemli oksitleri perrenik anhidrit ve renik anhidrittir [4]. Bunlara, renat veya perrenat tuzları adı da verilir. Normal koşullarda su ile reaksiyona girmez. Bileşiklerinden potasyum perrenat, renksiz bir tuzdur ve suda az çözünür. Halojenlerle bileşik oluşturabilir. En kararlı ve önemli bileşikleri +7 değerliklidir.

Renyum metali hidroklorik asit ve hidroflorik asit içerisinde çözünmez. Sülfürik asit ve nitrik asitlerden etkilenir. Bu etkileşim sonucunda perrenik asidi oluşur.

Alaşım yapabildiği metaller: krom, kobalt, kolombiyum, iridyum, demir, altın, civa, molibden, paladyum, platin, nikel, osmiyum, rodyum, tantal, tungsten ve vanadyumdur. Bakır, gümüş, kalay ve çinko ile alaşım yapmaz. Arsenik, germanyum, selenyum, silikon, titanyum ve zirkonyum gibi metaller ve azot, oksijen, fosfor, sülfür ve halojenler gibi metalik olmayan elementlerle bileşikler oluşturur. En önemli alaşımları arasında tungsten ve molibden ile oluşturduğu alaşımları gelmesine rağmen iridyum, tantal, rodyum ve platin ile olan alaşımları da bulunmaktadır.

Tablo 3. Oksidasyon sayıları +7, +6, +5, +4 ve +3 olan renyum bileşikleri[5].

Oksidasyon numarası	Formül	İsim
+7	ReF ₇	Renyum heptaflorit
	NH ₄ ReO ₄	Amonyum perrhenate
+6	ReOCl ₄	Renyum oksitetraklorit
	ReO ₃	Renyum trioksit
+5	ReCl ₅	Renyum pentaklorit
	Re ₂ O ₅	Renyum pentaoksit
+4	ReI ₄	Renyum tetradiyodid
	ReS ₂	Renyum disülfid
+3	Re ₃ Br ₉	Trirhenium nonabromit
	Re ₃ I ₉	Trirhenium nonaiyodid

1.1.3. Mineralojik özellikleri

Renyum oldukça siderofil (demir çeken) ve kalkofil (S-çeken, dolayısıyla sülfür mineralizasyonunda bulunan) bir element olduğu için, genellikle doğada serbest olarak bulunmaz [3]. Jeolojik koşulların nadir olarak uygun olduğu durumlarda ise Rheniite (%74 Re), Tarkianit ((Cu,Fe)(Re,Mo)₄S₈, %49-%56 Re) ve Dzhezkazganite (ReMoCu₂PbS₆, %22 Re) gibi birkaç renyum ağırlıklı mineral oluşur. Bu nedenle, renyumun çoğunluğu mineral yapısına ikame edildiği molibdenit gibi minerallerden üretilir. Mikroskopik rheniit kristallerine (ReS₂) ilk olarak 1986 yılında Japonya’da, 1992 yılında Rusya’da ve daha sonra da Yunanistan’da rastlanılmıştır. Renyum bakımından zengin tarkianit kristallerinin varlığı Finlandiya’da 2004 yılında tespit edilmiştir.

Tablo 4. Renyum bileşiklerinin temel özellikleri [5].

Oksidasyon numarası	Formül	X = F	X = Cl	X = Br	X = I
+7	ReX ₇	Sarı ρ 4,3 g/cm ³ en. 48,3 °C kn. 73,7 °C			
	ReOX ₅	Krem rengi ρ 4,2 g/cm ³ en. 40,8 °C kn. 73 °C			
	ReO ₂ X ₃	Açık sarı m.p. 95 °C kn. 185,4 °C	Koyu kahverengi en. 45 °C		
	ReO ₃ X	Sarı en. 147 °C kn. 164 °C	Berrak en. 4,5 °C kn. 132 °C	Renksiz en. 39,8 °C kn. 155,3 °C	
+6	ReX ₆	Limon yeşili ρ 3,58 g/cm ³ en. 18,5 °C kn. 33,7 °C	Koyu yeşil en. 29 °C kn. Yapı bozulması (decomposition)		
	ReOX ₄	Mavi ρ 3,58 g/cm ³ en. 108 °C kn. 171,7 °C	Turuncu en. 29 °C kn. 228 °C	Mavi	
	ReO ₂ X ₂	Renksiz en. 156 °C			
+5	ReX ₅	Sarımsı yeşil en. 48 °C kn. 220 °C	Siyah ρ 3,98 g/cm ³ en. 261 °C kn. Yapı bozulması	Siyah Yapı bozulması (110 °C)	
	ReOX ₃	Siyah	Pembe en. 78 °C b.p. Yapı bozulması		
+4	ReX ₄	Mavi ρ 5,4 g/cm ³ en. 124,5 °C Süblimasyon (> 300 °C)	Siyah ρ 4,48 g/cm ³ Yapı bozulması (300 °C)	Siyah ρ 5,47 g/cm ³	Siyah
	ReOX ₂		Kırmızı ρ 5,04 g/cm ³		
+3	Re ₃ X ₉		Kırmızı ρ 4,66 g/cm ³ en. N/A Yapı bozulması (> 360 °C)	Siyah ρ 6,1 g/cm ³ en. 500 °C	Siyah ρ 6,56 g/cm ³

en.: erime noktası, kn.: kaynama noktası, ρ : yoğunluk

Molibdenitlerin renyum içerikleri geniş ölçüde değişiklik gösterir. Porfiri bakır yataklarındaki molibdenitler genel olarak yaklaşık 100-3.000 ppm arasında renyum içerir.

Buna karşılık, porfiri molibden yataklarındaki molibdenitin renyum içeriği genellikle 20 ppm'den azdır. Diğer porfiri yataklardaki ve kuvars damarlarındaki molibdenitin renyum içeriği de genellikle 200 ppm'den azdır. Bununla birlikte, Avustralya'daki Merlin molibden-renyum yataklarındaki renyum miktarı ortalama 1.000 ppm'dir. Molibdenitlerin renyum içerikleri, Bingham'da, (Amerika Birleşik Devletleri – ABD) bulunan porfiri bakır yatağında olduğu gibi, tek bir yatak içerisinde de 130 ppm'den 2.000 ppm'e kadar ulaşan farklılıklar gösterebilir. Bu farklılıkların nedeni tam olarak anlaşılmasına rağmen, hidrotermal sıvılarda meydana gelen sıcaklık ve basınç değişimleri, sıvı bileşimi (özellikle pH ve kükürt içeriği), oksidasyon durumu gibi faktörler renyum konsantrasyonunda değişikliklere neden olduğu düşünülmektedir.

1.2. Renyumun Tarihçesi

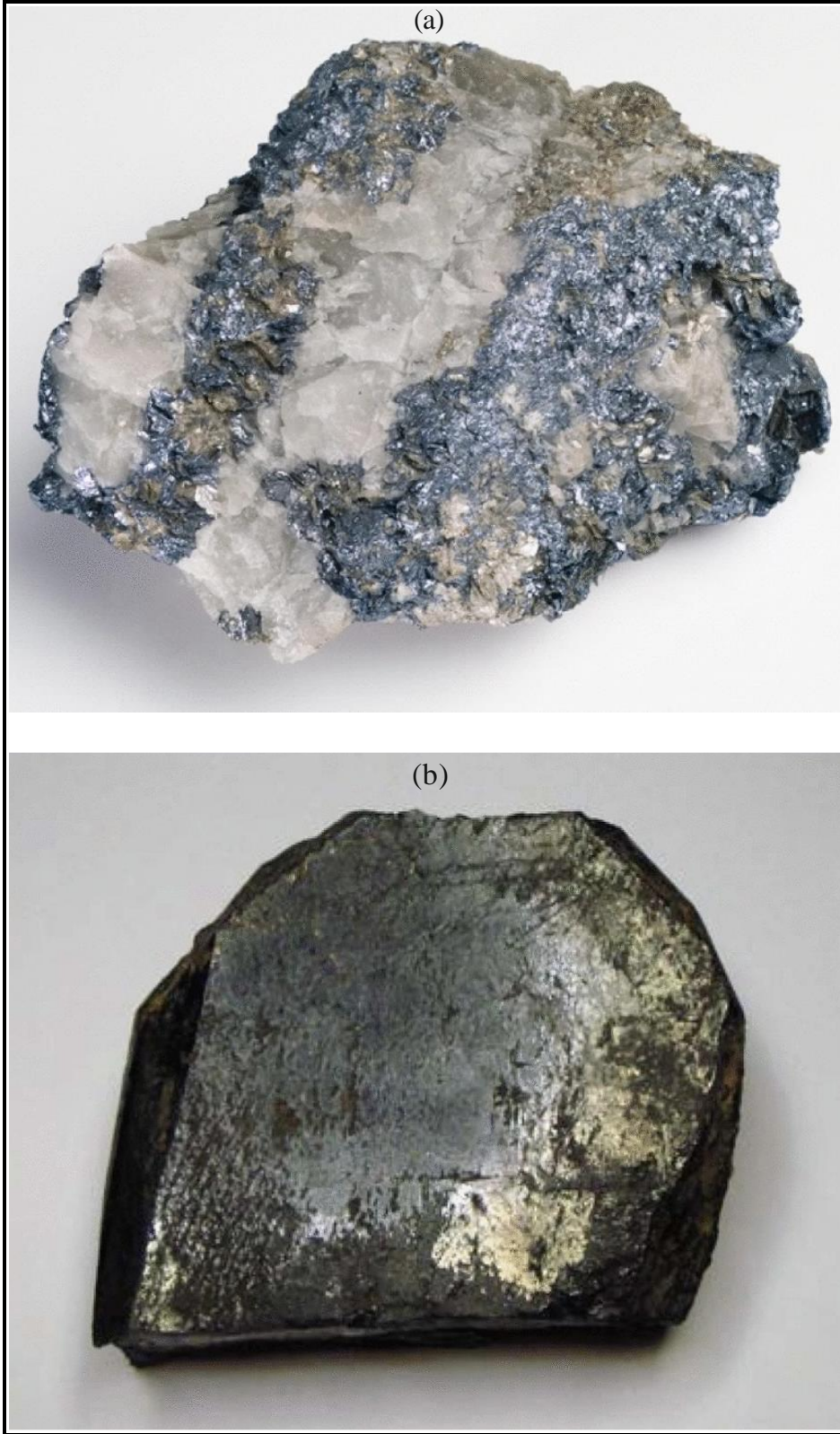
1905 yılında yapılan çalışmalarda toryanit minerali içerisinde renyuma rastlanılmıştır. Alman bilim insanları tarafından 1925 yılında gerçekleştirilen araştırmalarda platin ve kolumbit mineralinden renyum elde edilmeye çalışılmıştır. 1928 yılında bu araştırmacılar ilk kez 660 kilogram molibdenitten bir gram renyum elde edebilmiştir. Kolumbit ve molibdenit minerallerine ait görünüşleri Şekil 3'te sunulmuştur [5]. Endüstriyel Re kullanımına Kali Werke Aschersleben ve H.C. Stark firmaları tarafından 1930'lu yıllarda başlanmıştır. Yüksek maliyetler nedeniyle, önemli miktarlarda üretime 1950 yılına kadar başlanamamıştır.

Renyumun keşfi, kimyanın gelişimi için önemli bir adım olmuş ve platin grubu metallerin anlaşılmasına katkıda bulunmuştur. Bu keşif, modern teknoloji ve endüstri için önemli olan renyumun özelliklerinin anlaşılmasına yol açmıştır.

1.3. Renyumun Kullanım Alanları

Renyumun metallerle alaşımları bazı ürünlerde tercih edilir. Ender bulunan metallerden olması sebebiyle çok pahalıdır ve bu sebeple genel olarak kullanımı sınırlıdır. Ticari olarak kullanılabilen bileşiklerinin sayısı da azdır.

Renyum-molibden alaşımları -263 derecede süper iletkenidir. Tungsten alaşımlarının özelliklerini iyileştirir. Tungsten ve platin gibi geçiş metalleri ile birlikte oluşturduğu alaşımlar, elektronikte önemli bir malzemedir. Yüksek erime noktası ve mekanik, elektrik özellikleri sebebiyle ateşe dayanıklı alaşımlarda kullanılan metaller arasında yer alır. Yüksek kaliteli bilimsel araç ve gereçlerin kaplamalarında renyum kullanılmaktadır. Fotoğraf makineleri flaşları ve seyyar flaşların ampullerinde de renyumdan faydalanılır. Bazı takılarda kaplama olarak kullanılabilir.

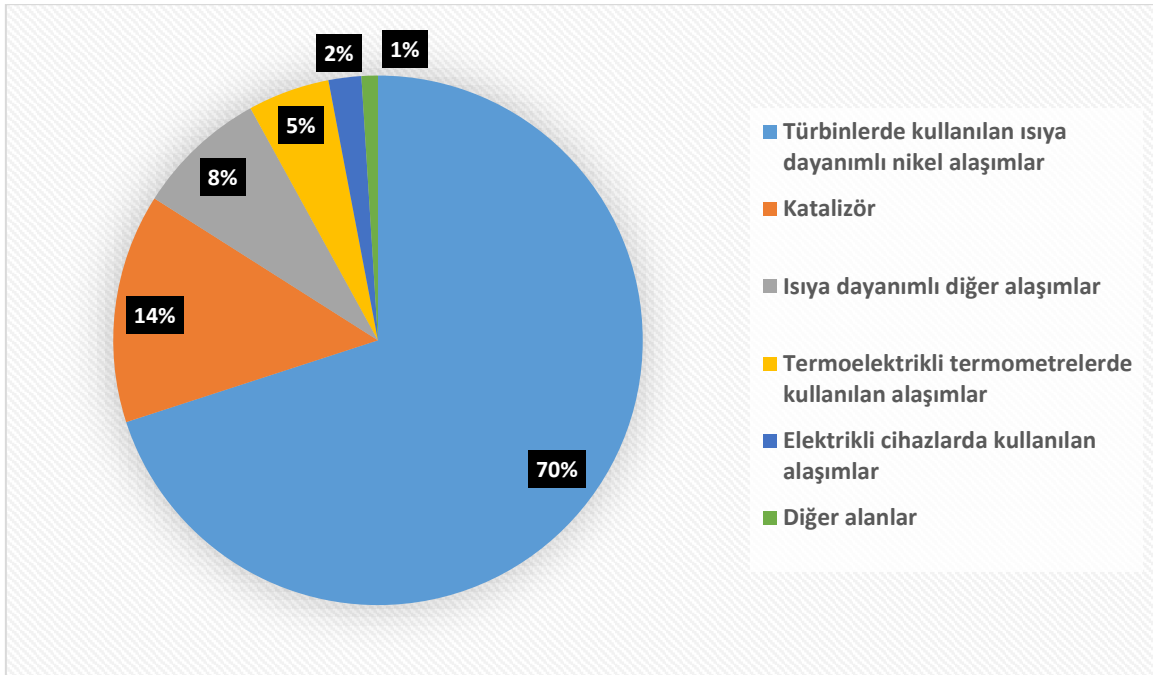


Şekil 3. Kolumbit (a) ve molibdenit (b) minerallerine ait görünümler [5].

Renyum, yüksek sıcaklıkları ölçmek için kullanılan termometrelerin içeriğinde de vardır ve 2.200 dereceye kadar sıcaklıkları ölçebilir. Bazı kimyasal işlemlerde, organik ve anorganik sentezlerde katalizör olarak kullanılır. Renyum katalizörleri, kükürt, fosfor ve

azota karşı çok dayanıklıdır. Platinle birlikte kurşunsuz, yüksek oktanlı benzinlerin üretiminde katalizör görevi görür. Korozyona karşı oldukça dirençli olduğu için elektrik temas noktalarında ve elektrik elemanlarında yaygın olarak tercih edilir. Havacılık malzemeleri alanında çok kullanışlı kompozitler sunmaktadır. Jet motorlarında kullanılan alaşımlarda renyum bulunur. Jet motorlarına çalışma verimliliğinin artması ve yakıt tüketiminin düşmesi gibi avantajlar kazandırır.

İyon ölçüm aletleri, telefon röleleri, elektrik kontakları, farlardaki yansıtıcılar, uçak motorları bujileri, dolmakalem uçları, uzay araçları kaplamaları, türbin kanatları, vakum tüpleri, elektromıknatıslar gibi ürünlerde renyum, bileşikleri ve alaşımları kullanılır. Bunların dışında, alüminyuma yüzde 1,5 oranında renyum katıldığında süper alaşım elde edilir. Demir, kobalt ve nikelle de süper alaşımlar oluşturabilir. ^{186}Re izotopu içeren ilaçlar bazı romatizma rahatsızlıklarının tedavilerinde etkilidir. Radyoaktif izotopları ^{187}Re ve ^{188}Re ise kanser tedavilerinde kullanılmaktadır. Renyumun kullanım alanlarının ürünlere göre değişimini gösteren grafik Şekil 4'te verilmiştir [5].



Şekil 4. Renyumun kullanım alanlarının ürünlere göre (%) değişimi [5].

2. RENYUM YATAKLARININ OLUŞUMU

Renyum doğada saf halde bulunmayan ve tek başına madenciliği yapılmayan bir elementtir. En büyük ticari ana kaynağı olan molibdenitte bulunur. Bu kaynağa değişik yatak türlerinde rastlanmaktadır [6]. Porfiri yataklarda bulunana renyum içeren molibdenitler renyumun ana kaynağıdır. Bu yatakların en önemlisi, dünyadaki renyum kaynaklarının %90'ını oluşturan porfiri bakır (Cu-Au) yataklarıdır. Geri kalan renyum kaynaklarını ise skarn, hidrotermal ve sedimanter molibden yatakları oluşturur [7]. Porfiri bakır yataklarında bulunan molibdenitlerde renyum oranı 1.800 ppm'e kadar çıkmaktadır.

Yer kabuğunda çok az miktarda bulunan renyum, yeraltı suları, yüzey suları, tortular, topraklar ve biota (canlı hayvan ve bitki topluluğu) dahil olmak üzere doğal ortamlarda da az miktarda bulunur. Oksijenli ve oksijensiz suların renyum içerikleri farklılıklar gösterir.

Sudaki genel renyum konsantrasyonu diğer birçok baz ve değerli metalden daha düşüktür. Yüzey suyundaki, yeraltı sularındaki ve deniz suyundaki doğal renyum konsantrasyonu, trilyon başına parça aralığına düşer. Okyanustaki çözülmüş konsantrasyonlar çok düşük olup, derinliğe göre değişmez. Havzanın jeolojisi renyum konsantrasyonunu etkiler. Siyah şeyllerin altında kalan su havzaları tipik olarak diğer kaya türlerinin altında kalanlardan daha yüksek renyum konsantrasyonlarına sahiptir. Deniz suyundaki ve yüzey suyundaki renyum çözülmüş halde kalır ve kil gibi tanelerden oluşan malzemeye bağlanmaz veya adsorbe olmaz.

Toprak ve biyolojik malzeme gibi katı ortamların renyum içerikleri suda bulunanlardan daha yüksek olmasına rağmen genel anlamda düşüktür. Nehir çökelleri, oksijenli deniz çökelleri ve toprakların renyum içerikleri yer kabuğunun ortalama renyum içeriği ile uyumludur. Organik bakımından zengin, anoksik çökeller daha yüksek renyum içeriğine sahiptir. Bitkilerin renyum içerikleri de topraktan daha fazladır. Porfiri veya sedimanter bakır yataklarındaki eser element konsantrasyonları renyumdan daha yüksektir. Renyum elementinin doğada bulunma miktarları Tablo 5'te sunulmuştur [8].

Tablo 5. Renyum elementinin doğada bulunma miktarları (%) [8].

Evrende	2×10^{-8}
Güneşte	1×10^{-8}
Meteorların içinde	4.9×10^{-6}
Yerkabuğunda	2.6×10^{-7}
Okyanuslarda	1×10^{-10}

3. RENYUMUN REZERV ve KAYNAK DURUMU

3.1. Dünya Rezervleri ve Kaynakları

Dünya'da mevcut renyum rezervleri Tablo 6'da verilmektedir [9]. ABD rezervleri Arizona, Utah, Nevada ve New Mexico eyaletlerinde, Kanada rezervleri ise British Columbia'da bulunmaktadır. Dünya'nın en büyük rezervlerine sahip Şili'de dört büyük porfiri madeni ve ülkenin kuzeyindeki bakır yatakları önem kazanmaktadır. Güney Kore, Polonya ve Özbekistan'da bulunan rezervlere hakkında bilgiler bulunmamaktadır.

Tablo 6. Renyum rezervlerinin ülkelere göre dağılım [9].

ÜLKELER	REZERV (TON)
ABD	400.000
Ermenistan	95.000
Şili	1.300.000
Çin	19.200
Kazakistan	190.000
Rusya	310.000
Toplam*	2.314.200

* Rakamlar yuvarlatılmıştır.

Renyum yer kabuğunda en nadir olarak bulunan elementtir. Molibdenit cevherinden elde edilir. Dünyadaki önemli maden işletmelerinden çıkarılan molibden cevherindeki renyum oranları Tablo 7'de verilmiştir [10].

Dünyadaki renyum kaynaklarının dağılımı Şekil 5'te verilmiştir [6]. Şili'deki porfiri bakır madenleri, dünyadaki renyum üretiminin yaklaşık %55'ini oluşturmaktadır. Ayrıca, renyum önemli miktarlarda ABD, Ermenistan, Meksika, Peru, Rusya ve Özbekistan'daki porfiri bakır yataklarından elde edilmektedir. Kazakistan ve Polonya'daki sedimanter bakır yataklarından da renyum üretilmektedir. Polonya'daki yataklarda günümüzde renyum üretimi yapılmakla birlikte, eski önemi yitirilmiştir [11].

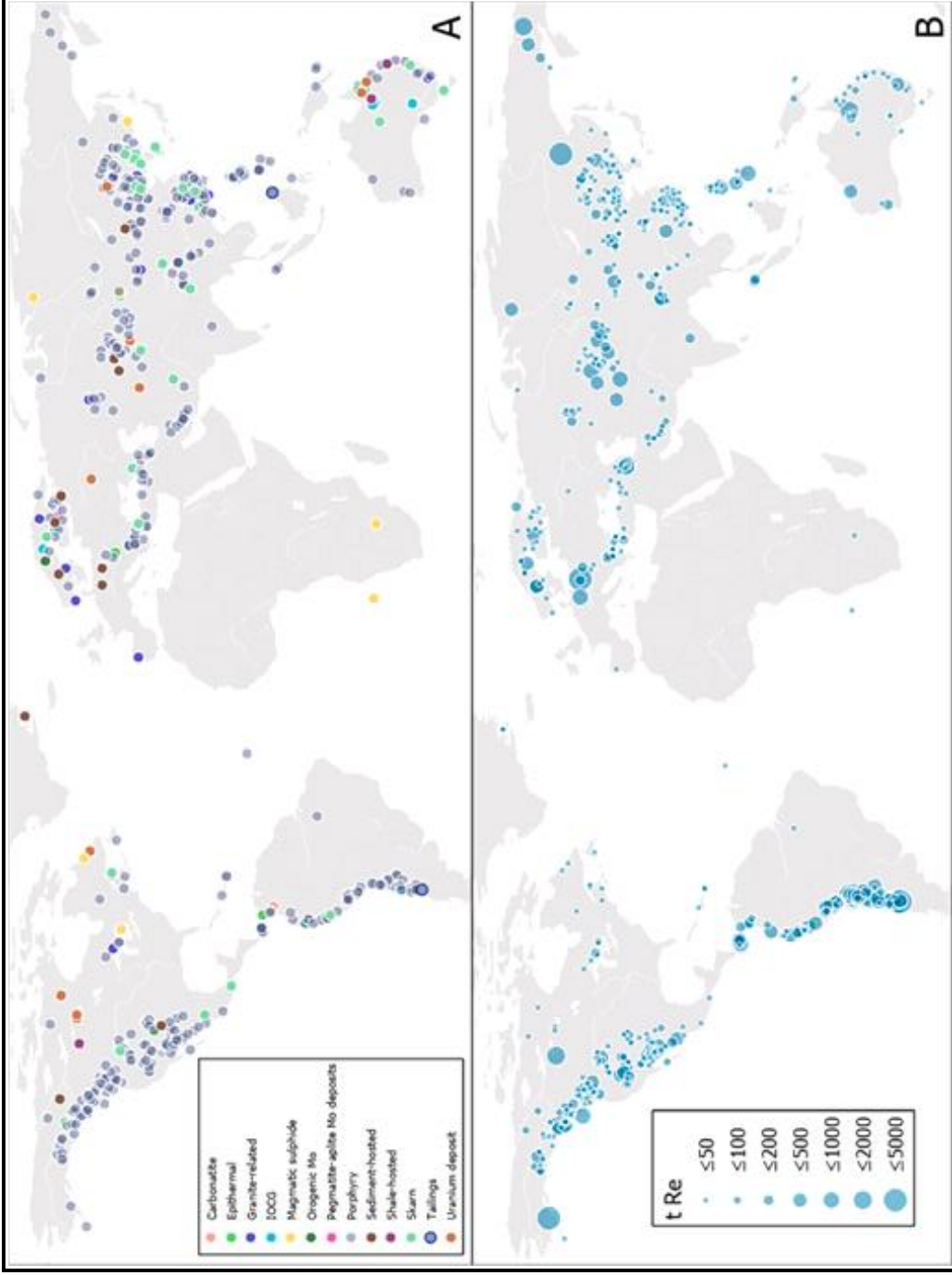
Küresel ölçekte kıta yaylarında oluşan henüz keşfedilmemiş porfiri bakır yataklarında renyum kaynaklarının olduğu düşünülmektedir. ABD Jeoloji Araştırmaları Kurumu (USGS) tarafından yapılan değerlendirmelere göre Güney Amerika'daki And Dağları, Kanada'daki British Columbia Eyaleti ve Yukon Bölgesi, Meksika, Ermenistan, Azerbaycan, Gürcistan, İran ve Türkiye gibi ülkelerde renyum üretimine kaynak olabilecek keşfedilmemiş porfiri bakır yatakları bulunmaktadır. ABD'nin Arizona ve Alaska eyaletlerinde, Moğolistan'da yeni keşfedilmiş porfiri bakır yataklarının önemli miktarlarda renyum içerdiği düşünülmektedir.

Tablo 7. Çeşitli madenlerden çıkarılan molibden cevherlerindeki renyum oranları (ppm) [10].

	Molibden cevherlerindeki renyum oranı (ppm)
Kanada	
Islan Copper	700-1.300
HVC	200-400
Endako	<100
ABD	
PintoValley	1.500-2.000
Magma San Manuel	800
Bagdat	350
Sierrita	180
Binham Canyon	250
Climax	30
Meksika	
La Caridad	570
Peru	
Coajone	580
Toquepala	600
Şili	
Chuquicamata	300
El Salvador	600
El Teniente	400
İran	
Sar Chesmeh	800

Avustralya'da bulunan Merlin molibden-renyum yatağı hariç, bilinen tüm renyum kaynakları diğer minerallerin çıkartıldığı yataklarda bulunur. Porfiri bakır yataklarında, renyum çoğunlukla başka bir yan ürün olan molibdenden kazanılır. Merlin yatağının oluşumu daha iyi anlaşılana ve bu tür bir yatağın ekonomik olduğu belirlenene kadar, diğer birincil renyum yataklarının araştırılması olası değildir. Bu nedenle, önemli yeni renyum kaynaklarının keşfi, özellikle yan ürün molibden ve renyum içerebilecek büyük porfiri bakır yataklarının yakın zamanda keşfedildiği Alaska ve Moğolistan gibi yerlerde bulunan porfiri bakır yataklarının başarılı bir şekilde araştırılmasına bağlı olacaktır. Porfiri bakır yatakları

için gelecekteki araştırmalar muhtemelen uzaktan algılama, jeofizik ve jeokimyasal çalışmaları içerecektir.



Şekil 5. Birleştirilmiş ve tahmin edilen renyum kaynaklarının haritası. Yataklanma türüne göre dağılımı (A), “en iyi tahmine” göre renyum yataklarının dağılımı (B) [6].

3.2. Türkiye Rezervleri ve Kaynakları

Devlet Planlama Teşkilatı (DPT) tarafından desteklenen “İleri Teknolojilerde Hammadde Olarak Kullanılan Ağır Metallerin Zenginleştirilmesinde Kullanılan Yeni Teknolojilerin Geliştirilmesi” isimli proje kapsamında Küre cevher ve konsantreleri, Murgul konsantre ve baca tozlarında nadir metal analizleri yapılmıştır. Bu ürünlerin renyum içerikleri Tablo 8’de görülmektedir [11].

Tablo 8. Ülkemizdeki bazı cevher, konsantre ve baca tozlarının renyum içerikleri [11].

Ürünler	Re (ppb)
Küre Cevherleri	
Masif Zengin Cevher	342
Bakırlı Pirit Cevheri	70
Dissemine Cevher	91
Bakibaba Cevheri	190
Masif Pirit Cevheri	141
Küre Bakır Konsantresi	100
Murgul Bakır Konsantresi	<100
Murgul Pirit Konsantresi	<100
Murgul Baca Tozları	<100

4. RENYUMUN ÜRETİM DURUMU

4.1. Dünyada Üretim Miktarı

2017-2023 yılları arasında ülkelere göre renyum üretimi Tablo 9’da sunulmuştur [12]. Bu tabloda bakır ve molibden üretimi ile ilişkili olarak geri kazanılan tahmini renyum miktarı verilmiştir. İkincil renyum üretimi dahil değildir. 2023 yılında önceki yıllarda olduğu gibi, küresel ölçekte en fazla ikincil renyum üretimi ABD ve Almanya tarafından gerçekleştirilmiştir. ABD’de 2023 yılında endüstriyel kaynaklara göre 25.000 kilogram civarında ikincil renyum üretilmiştir. Bu ülkelerin yanında aynı yıl, Kanada, Estonya, Fransa, Japonya, Polonya ve Rusya gibi ülkelerde önemli ölçülerde ikincil renyum üretimi yapılmıştır.

Tablo 9. Yıllara göre dünya renyum üretimi (kg) [12].

Ülkeler	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023
Ermenistan	260	281	280 ^e	260 ^e	260 ^e	260	280
Şili ^{e, 1}	27.000	27.000	30.000	30.000	30.000	29.000	30.000
Çin ^e	2.500	2.500	2.500	2.500	2.500	2.500	2.500
Kazakistan	1.000	1.000	500	500	500	500	500
Güney Kore	2.600	2.700	2.800	2.800 ^e	2.800 ^e	2.800	2.800
Polonya ²	10.930	9.090	8.340	9.510	9.250	6.310	6.300
ABD	8.200	8.220	8.360	8.830	9.290	8.870	9.100
Özbekistan	5.300	5.400	3.000	4.900	4.900 ^e	4.900	4.900
Toplam³	57.800	56.200	55.800	59.300	59.500	55.140	56.380

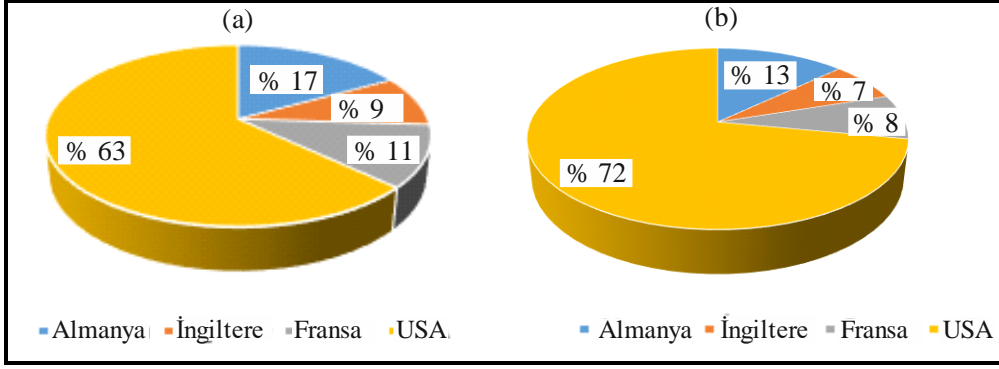
^eTahmini.

¹Şili’deki Molibdenos Metales S.A.’da işlenen Kanada, Meksika, Peru ve ABD’den renyum içeren molibden konsantrelerini içerir.

²KGHM Ecoren S.A.’dan alınan bilgilere dayanmaktadır. Amonyum perrenatın %69,2 renyum içeriğine dayalı hesaplama.

³Rakamlar yuvarlatılmıştır.

2015 yılından 2020 yılına kadar, renyum üretimi küresel ölçekte %9 artmıştır. Bu durum, dünyadaki en büyük renyum üreticisi ve tüketicisi olan ABD’deki üretimin artmasından kaynaklanmaktadır. 2020 yılında ABD küresel ölçekte üretilen renyumun yaklaşık %72’sini üretmiştir. Bu süre içerisinde, ülkedeki üretim neredeyse iki katına çıkarak, yılda 23.120 kg’a ulaşmıştır (Şekil 6) [13].



Şekil 6. Renyum üreten ülkelerin üretim miktarları. a: 2015 yılı, b: 2020 yılı [13].

4.2. Türkiye’de Üretim Miktarı

Türkiye’de renyum üretimi yoktur [11].

4.3. Dünyada Üretim Yapan Şirketler

American Elements, Avon Metals Ltd., Freeport-McMoRan Inc., H. Cross Co., Heraeus Holding GmbH, KGHM Polska Miedz SA., Rhenium Alloys Inc., Hermann G. Starck Berlin (Almanya), Chase Brass, Hoboken, Molybdenum Corp. of America, Engelhard Industries Limited» (İngiltere), Degussa, W. G., Molibden Corp. of America ve Shattuck Chemical (ABD) isimli şirketler renyum endüstrisinde faaliyet gösteren ve küresel ölçekte önemli sayılacak pazar payına sahip şirketlerdir [13] [14]. Bu şirketlerin dışında, Colonial Metals Inc., Höganäs AB, NEO, Umicore isimli şirketlerin de önemli pazar payları bulunmaktadır [15].

American Elements: 35.000 çeşitten fazla laboratuvar ve endüstriyel malzeme üreten American Elements dünyanın en büyük üreticisidir. Şirketin amacı, uygun maliyetli yeni ürünler geliştirmektir. 1997 yılında kurulmuştur ve merkezi Los Angeles ve California’da bulunmaktadır.

Avon Metaller Ltd.: Şirket, İngiltere merkezli bir üreticiye ait olup, 60 yılı aşkın bir deneyime sahiptir. Şirketin temel değerleri esneklik, dürüstlük, bütünlük, finansal istikrar, güvenilirlik ve uzun vadeli şekillendirme stratejilerine dayanmaktadır.

Freeport-McMoRan Inc.: Çalışanlarının güvenliğine ve sağlığına öncelik vererek çalışmayı ilke edinen bu şirket, merkezi Arizona’da (ABD) olan uluslararası madencilik şirketidir. Hammadde üretimini Endonezya’daki Grasberg mineralleri bölgesinde gerçekleştirir.

H. Cross Co.: 80 yılı aşkın deneyimiyle, son kullanıcı sektörlerinde yaygın olarak kullanılan tüm hammaddeleri sağlayabilecek kapasiteye sahip uluslararası bir şirkettir. Müşterilerin talebini karşılamak için kişiye özel ürünler üretmektedir.

Heraeus Holding GmbH: Bu şirket elektronik, çevre, sağlık ve endüstriyel uygulamalar sektörlerinde faaliyet göstermektedir. Geniş bir malzeme uzmanlığına, yenilikçi teknolojilere ve teknolojik liderliğe dayalı olarak müşterilerinin ihtiyaçlarına yönelik çözümler üretir.

KGHM Polska Miedz SA.: Güçlü bir kaynak tabanına sahip olan bu şirket sektörde liderdir. Şirketin iş stratejisi yeni bir kaynak tabanı geliştirmektir.

Rhenium Alloys Inc.: 1966 yılında kurulan Rhenium Alloys Inc., çubuk, tel, şerit, folyo ve levha üretmektedir. En yüksek kalitede renyum geliştirmeye odaklanmaktadır. Şirket, elektronik, savunma, otomotiv, uzay, yarı iletken, halojen lamba ve diğer yüksek teknoloji sektörlerindeki müşterilerine hizmet vermektedir.

Herman G. Starck Berlin: Avrupa'nın en büyük renyum ürünleri üreticisidir. 2015 yılında 3,3 ton renyum tozu üretmiştir.

Chase Brass: Yılda 5 milyon ton metalik renyum üretimi yapabilecek kapasiteye sahip olan Chase Brass (ABD) isimli şirket, bu alanda dünyadaki en büyük şirkettir.

Hoboken: Bu şirket Kongo'daki (Kinşasa) cevherlerin işlenmesinden elde edilen yarı mamul ürünlerden yılda birkaç yüz kilogram renyumun üretmektedir.

Molybdenum Corp. of America: Molibdenit yataklarından renyum üretmekten bu şirketin merkezi Colorado (ABD)'da bulunmaktadır.

4.4. Türkiye'de Üretim Yapan Şirketler

Türkiye'de renyum üretimi yapılmamaktadır [11].

4.5. Uluslararası Birlikler (Kuruluşlar)

Akademik veya ticari amaçlarla kuruluşmuş renyuma ait bilgileri paylaşan önemli uluslararası birliklerin bazıları aşağıda sunulmuştur:

Mineral Information, Data and Localities (Mindat.org) [16]: Dünya çapında mineraller ve bunların yerleri, yatakları ve madenleri konusunda dünyanın önde gelen otoritesidir. 2000 yılından günümüze değin maden bilgilerini toplamakta, düzenlemekte ve paylaşmaktadır. Eğitim, akademi ve endüstride her gün kullanılan temel bir kaynak özelliği taşımaktadır.

The Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) [17]: Bilim, iş dünyası ve serbest meslek alanlarından yaklaşık 30.000 üyesiyle GDCh, profesyonel ve sosyal açıdan ilgili geniş bir topluluğu temsil etmektedir. 150 yıllık geçmişi, küresel ağı ve yüksek bilimsel ve sosyal standartları, sürdürülebilir, yaşanabilir bir dünya adına yaratıcı çalışmalarının temelini oluşturmaktadır. Değişik alanlarda kimyasal çalışmaların yapıldığı bu internet sitesinde renyuma ait bilgilere ulaşmak mümkündür.

Metal Powder Industries Federation (MPIF) [18]: Renyum gibi metal tozu üreten ve tüketen endüstrilerin çıkarlarını korumak amacıyla oluşturulan ve kar amacı olmayan bir dernektir. Hükümet kurumlarıyla olan ilişkilerde üyelerine destek vermek, ilgili pazarları iyileştirmek, tanıtmak ve genişletmek, üyelerini rakip teknolojiler ve ürünlerdeki gelişmeler konusunda bilgilendirmek, araştırmayı teşvik etmek ve çevreyle ilgili sorumluluk bilincini geliştirmek derneğin başlıca görevleridir.

Minor Metals Trade Association (MMTA) [19]: 1973 yılında kurulan ve üyeleri borsalarda işlem görmeyen renyum, titanyum, kobalt ve molibden gibi 49'dan fazla ikincil (minör) metalle ilgilenen, kar amacı olmayan dünya çapında bir endüstri birliğidir. MMTA üyeliği, yılda 10 milyar ABD dolarını aşan küçük metal ticareti yapan 30 ülkeden yaklaşık 150 şirketi içermektedir.

WebElements [20]: Elementlerin periyodik özellikleri hakkında bilgiler veren bir internet sitesidir.

Industrystock [21]: Sanayi ürünleri, üreticiler, satıcılar ve hizmet kuruluşları için önde gelen bir internet portalıdır.

Technology Metals Market [22]: Renyum gibi teknolojide kullanılan metallerin ticaretini sağlamak için kurumsal yatırımcıları, fiziksel pazarları, tüccarları ve perakende yatırımcıları, metal ihracatçıları, madencileri, rafinerileri, geri dönüşümcüleri ve darphaneleri birbirleri ile buluşturan küresel bir ticaret platformudur.

Strategic Metals Invest [23]: Yüksek teknoloji endüstrileri ile bu endüstriler için kritik hammadde üreticileri arasında önemli bir aracı olmak amacıyla 1999 yılında kurulmuştur. Teknoloji metalleri ve nadir toprak elementleri konusunda dünyadaki saygın satıcılardan birisidir.

5. RENYUMUN ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Reenyum, benzersiz fizikokimyasal özellikleri nedeniyle yüksek sıcaklıktaki süper alaşımlarda ve platin-renyum katalizörlerinde yaygın olarak kullanılan kıt ve oldukça önemli bir metaldir. Uygulamalarında renyumun ikamesi çok sınırlıdır. Ayrıca, küresel ölçekte çıkartılabilir birincil renyum kaynaklarının 130 yıl içinde tükeneceği tahmin edilmektedir. Bu nedenle renyum birincil kaynaklardan olduğu gibi ikincil kaynaklardan da elde edilir [24].

Reenyum birincil olarak, molibden, bakır, kurşun ve uranyum cevher ve konsantrelerinden yan ürün olarak üretilir. Renyum elde etmek için öncelikli olarak kavurma dumanı ve tozundan, liç kalıntısından ve sulu çözeltiden renyum içeren bir çözelti oluşturulur. Bu çözelti çözücü ekstraksiyonu, iyon değişimi, adsorpsiyon, membran teknikleri veya kimyasal çöktürme ile renyumca zenginleştirildikten sonra, kristalizasyon ve indirgeme adımlarıyla üretilir.

Kullanılmış alaşımlar ve katalizörler gibi ikincil kaynaklardan renyumun geri dönüştürülmesi, pirometalurjik ve hidrometalurjik teknikleri birleştiren, birincil kaynaklardan renyumun çıkarılmasına benzeyen çok aşamalı bir işlemdir. Renyum ekstraksiyonu ve geri dönüşümündeki ana zorluklar, üretimde renyumun zenginleştirilmesi ve kullanılmış renyum hurdasının toplanması ve sınıflandırılması, renyumun yüksek bir geri kazanımla geri kazanılması için uygun süreçlerin belirlenmesidir. Birincil ve ikincil kaynaklardan renyum çıkarımı ve geri kazanımı teknolojilerini gösteren genelleştirilmiş akım şeması Şekil 7’de ve bu teknolojiler kullanılarak yürütülen çalışmalar aşağıdaki bölümlerde sunulmuştur [24].

5.1. Birincil Kaynaklardan Renyum Çıkarım İşlemleri

5.1.1. Pirometalurjik işlemler

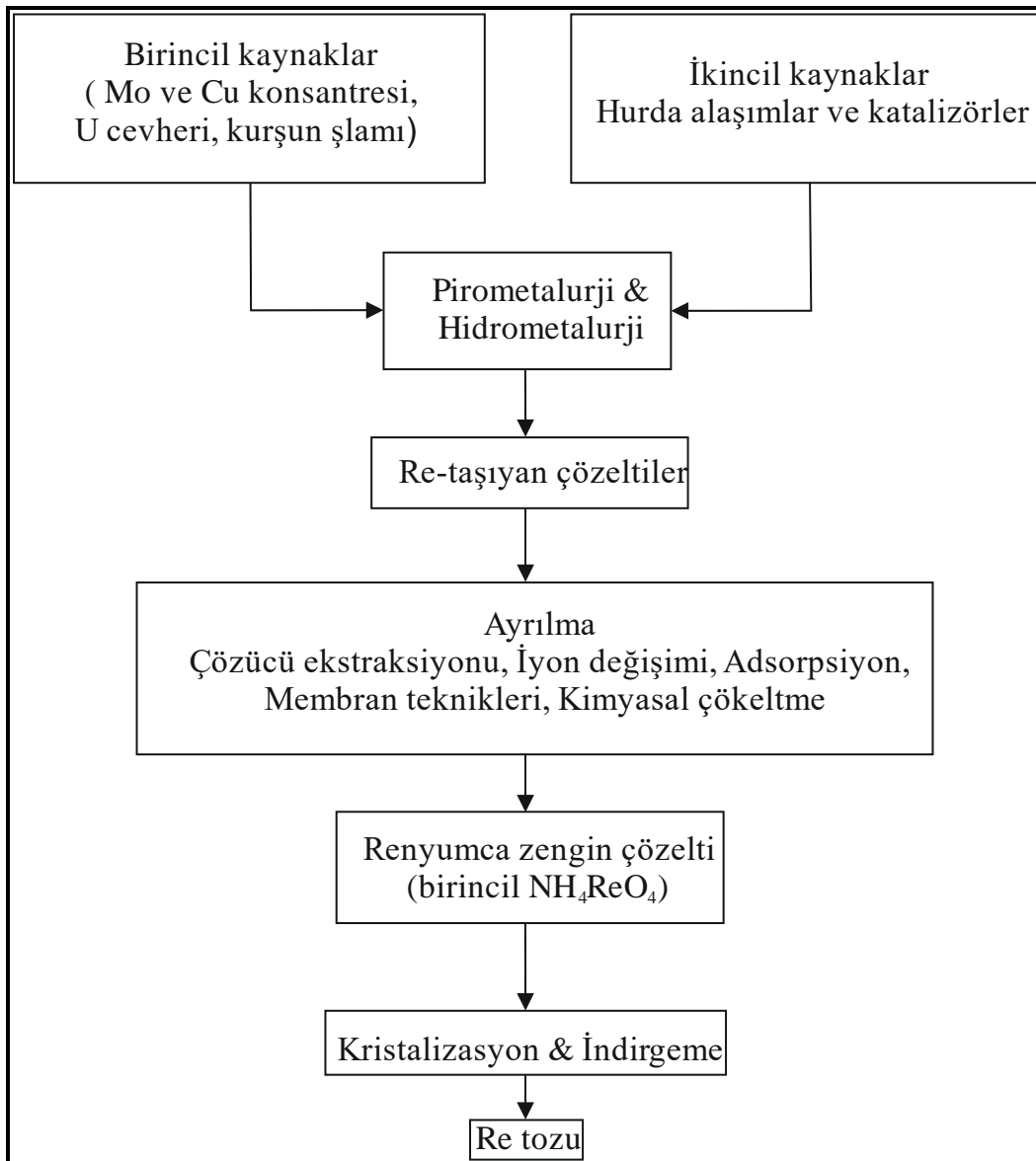
Konsantrelerden yan ürün olarak renyum elde etmek için uygulanan bir yöntemdir. Bu yöntemde molibden 600-650°C’de, kurşun (galen) 900-1.000°C’de fırınlanırken, bakır 1.200-1.300°C’de eritilir. Konsantrelerde bulunan renyum denklem (1)’e göre oksitlenerek renyum heptaoksit (Re₂O₇) meydana gelir. Re₂O₇’nin yüksek uçuculuk özelliği nedeniyle yüksek sıcaklıklarda uçar. Fırın baca gazı içerisinde uçucu halde bulunan Re₂O₇ su ile yıkandıktan sonra denklem (2)’de olduğu gibi çözünebilir perrenic asid (HReO₄) elde edilir.



Renyumun bir kısmı, konsantreler kalsiyum ve potasyum gibi metaller içeriyorsa kalsinlerde perrenat olarak kalır ve daha sonra liç aşamasında çözeltiye girer. Kalıntı veya balçıkta kalan renyumun küçük bir kısmı, kavurma veya liç adımlarına geri döndürülür. Kısmi nötralizasyondan sonra, safsızlık elementlerini (öncelikle demir) uzaklaştırmak için çözelti filtre edilerek son ürün elde edilir.

5.1.2. Hidrometalurjik işlemler

Gaz arıtma maliyetlerini azaltmak ve renyum içeren konsantrelerden farklı cevher türlerini uyarlayarak renyum elde edebilmek için geliştirilen alternatif bir yöntemdir.



Şekil 7. Birincil ve ikincil kaynaklardan renyum çıkarımı ve geri kazanımı teknolojilerini gösteren akım şeması [24].

5.1.2.1. Çözeltiden renyumun ayrılması

Renyumun renyum içeren çözeltisinden ayrılması, renyum üretiminde bir diğer önemli adımdır. Çözücü ekstraksiyonu, iyon değişimi, adsorpsiyon, membran teknikleri ve kimyasal çökeltme gibi yöntemlerin uygulanması ile renyum çözeltiden ayrılabilir.

5.1.2.2. Çözelti elde edilmesi

Sulu çözeltilerden metalleri ayırmak için kullanılan bir teknolojidir. Bu yöntemle renyum üretimi için gereken amonyum perrenat elde edilir. Renyumu ayırmak için farklı çözeltiler kullanılabilir.

5.1.2.3. İyon değişimi

Renyum içeren çözeltilerden renyum elde etmek için uygulanan diğer bir ayırma teknolojisidir. Bu yöntemde amonyum perrenat çözeltisi genellikle adsorpsiyon-desorpsiyon adımlarından sonra üretilir. Ayırma işlemi esnasında değişik türde reçineler kullanılır. Solvent ekstraksiyonu ile karşılaştırıldığında verimlilik daha fazladır. İşlem sonucunda fazla miktarlarda ve uygun şekilde kullanılmadığı takdirde önemli boyutlarda çevre sorunlarına neden olabilecek yüksek tuzluluğa sahip atık su üretilir.

5.1.2.4. Diğer uygulamalar

2000 yılından günümüze değin birçok araştırmacı tarafında renyumu geri kazanabilmek için değişik araştırmalar yapılmıştır. Bu amaç doğrultusunda; molibden çözeltilerinden renyum elde edebilmek için aktif hale getirilmiş karbon, renyum iyonlarını absorbe (emme) etmek için Fe_3O_4 parçacıkları ve renyum ile molibdeni sulu çözeltilerden ayırmak için amin türevi gruplarla işlevselleştirilmiş manyetit nanopartikülleri kullanılmıştır. Asidik çözeltilerden düşük konsantrasyonlu renyum üretmek için Cu kaplı biyokömür kompozitleri ve ZnO ile işlevselleştirilmiş biyokömür sentezlenmiş, gaz halindeki hidrojen ve kükürt dioksit kullanarak basıncın düşürülmesi önerilmiş, katyonik suda çözünür polielektrolitler kullanılarak çökeltme ve membran yöntemleriyle bir yeraltı uranyum liç çözeltisinden renyum elde edilmiştir. Bir çözeltiden renyumu ReO_2 ve ReO_3 olarak çökeltmek için fotokimyasal teknik geliştirilerek %95 verimlilikte renyum geri kazanımı gerçekleştirilmiş, bakır eritme işleminden elde edilen yüksek arsenikli yıkama asidi çözeltisinden renyumun geri kazanımını araştırılmıştır.

Metal renyumun kimyasal yolla geri kazanım işleminde, amonyum perrenat çözeltisi buharlaştırma kristalizasyonu yoluyla kristalleştirilir. Daha sonra, bu çözelti içerisine çinko sülfat ve amonyak eklenerek renyum geri kazanılır. Bunun yanında, renyum metal tozu, yüksek sıcaklıkta hidrojen veya diğer indirgeyici gazlarla indirgenerek üretilebilir. Renyum çözeltisine KCl ekleyerek $KReO_4$ tuzu üretmek mümkündür.

5.2. İkincil Kaynaklardan Renyumun Geri Kazanımı

Renyumun ikincil kaynakları arasında Ni-Re süper alaşımları, W-Re ve Mo-Re alaşımları ve renyum içeren hurda katalizörler bulunur. Alaşımlar kullanılarak gerçekleştirilen geri kazanım yöntemlerini oksidasyon kavurma, alkali füzyon, elektrokimyasal çözünme olarak sınıflamak mümkündür.

5.2.1. Süper alaşımlardan renyumun geri kazanımı

Süper alaşımlardan renyumun geri kazanımıyla ilgili olarak yürütülen araştırmalar aşağıda sunulmuştur [24].

Sodyum hidroksit-hidrojen peroksit çözeltisi içinde oksitleyici liç ile işledikten sonra HCl çözeltisi içeren bir elektroliz hücresi içerisine yerleştirilen süper alaşım hurdasından iyon değişimi kullanılarak renyum geri kazanılmıştır.

NaOH ve Na₂SO₄ içeren erimiş tuz içerisindeki renyum içeren süper alaşımlar 800 ila 1.200°C arasındaki sıcaklıklarda işlendikten sonra, hidrometalurjik yöntemler uygulanarak renyum açısından zengin bir çözelti elde edilmiştir.

Elektrokimyasal işlemlerle renyum içeren bir nikel süper alaşımından renyumu geri kazanmak için çalışmalar yapılmıştır. Elektrokimyasal çözünmeden sonra, renyumun bir bölümü konsantre haline getirilmiş, geri kalan bölümü de sülfürik asit elektrolitine aktarılmıştır. Son olarak, KReO₄ kristalleri, kireçleme çökeltme, süzüntü, buharlaştırma ve çökeltme aşamaları yoluyla üretilmiştir.

Renyum içeren süper alaşım hurdasının geri dönüşüm işlemi 5 µm'lik tane boyutunda öğütülüp oksitlenerek gerçekleştirilmiştir.

Alaşım kalıntısı ve atıkları, cevher malzemeleri, atık malzemeler ve katalizörler gibi renyum içeren malzemelerden renyum ve diğer metallerin geri kazanılması için çalışmalar yapılmıştır. Malzemelerin tamamı öncelikli olarak HCl çözeltisi veya HCl ve HNO₃ karışımı içinde çözündürülmüştür. Daha sonra Re₂S₇ olarak çökeltilen renyum, oksitlendirilerek Re₂O₇ olarak yeniden kazanılır.

Süper alaşımlar, metalurjik kalıntılar, cevher ve/veya renyum içeren katıların karışımlarından renyumun geri kazanılması için hidrometalurjik bir işlem gerçekleştirilerek NH₄ReO₄ elde edilmiştir.

İki farklı organik çözücü kullanarak iki aşamalı bir HCl liç işlemi ve ardından sıvı-sıvı ayırma işlemi ile bir süper alaşımdan renyum geri kazanılmıştır.

Renyum ve diğer metallerin çözüldükten ayrılması iki aşamalı çökeltme ile sağlandıktan sonra, alüminyum, krom, molibden ve titanyum oksitleri çökeltilerek kobalt ve nikelin

karışık oksitleri elde edilmiştir. Böylece renyumca zenginleşen çözeltilerden, renyum işlenerek geri kazanılmıştır.

5.2.2. W-Re ve Mo-Re alaşımlarında renyumun geri kazanımı

Konuyla ilgili olarak Re_4O_7 'nin farklı buharlaşma özelliklerine dayalı olarak W-Re ve Mo-Re alaşım hurdalarından renyumun geri kazanılması için bir yöntem geliştirilmiştir. Renyum içeren alaşım hürdası $1.000^{\circ}C$ 'de oksitlendirildikten sonra elde edilen renyum oksit buharları, reaksiyon odasının daha soğuk bölgesinde yoğunlaştırılmıştır. Daha sonra, renyum oksit suda çözülmüş ve gaz halindeki hidrojen potasyum klorür ile işlenmiştir. Tungsten veya molibden oksitleri kaynar su ile yıkanıp kurutulmuş, hidrojen de ilgili saf metal tozlarına indirgenmiştir.

Bir diğer çalışmada, NaOH çözeltisi içerisinde bulunan W-Re alaşımlarına $Ca(OH)_2$ ilave edilerek tungsten kalsiyum tungstat olarak çöktürülmüştür. $NaReO_4$ 'ce zenginleşen bu çözeltiye KOH eklenerek $KReO_4$ çöktürülmüştür. Bu çözeltilerden de elektrodializ yöntemiyle perhenik asit elde edilmiştir.

5.2.3. Hurda katalizörlerden renyumun geri kazanımı

Amonyum halojen tuzları (iyodür ve bromür) içeren bir çözelti içerisinde bulunan kullanılmış katalizörlerden yüksek sıcaklık ve basınç altında liç yöntemiyle renyumca zengin bir çözelti hazırlanmıştır. Bu çözeltilerden çözücü ekstraksiyonu, çöktürme veya adsorpsiyon yoluyla renyum geri kazanılmıştır.

Kavurma, liç ve iyon değişimi yoluyla hurda katalizörlerden yüksek saflıkta NH_4ReO_4 çözeltisi hazırlanarak renyum üretimi gerçekleştirilmiştir.

Renyum, altın ve platin grubu metaller bir asit çözeltisi içerisinde poliamin kompozit reçine kullanılarak elde edilmiştir.

Toplamda, ikincil kaynaklarda bulunan renyum içeriği, birincil kaynaklarıkinden çok daha yüksektir. Bu yöntemle renyum %80 oranında geri dönüştürülebilmektedir. Renyumun ikincil kaynaklardan geri dönüştürülmesi sürdürülebilir, düşük karbonlu, kaynak verimli bir ekonomiye katkıda bulunabilir. Renyum geri dönüşümünün ilk adımı, kullanım ömrü sona ermiş ürünleri toplamak ve farklı türlerde kullanılmış renyum hurdalarını sınıflandırmaktır. Daha sonra, fizibilite, geri dönüşüm verimliliği, çevresel faktörler ve diğer metallerin potansiyel geri dönüşümü kapsamlı bir şekilde dikkate alınarak uygun bir üretim süreci belirlenmelidir.

6. RENYUM TİCARETİ

6.1. Pazar/Piyasa ve Fiyat Durumu

Küresel renyum pazarı Tablo 10'da görüldüğü gibi üretim şekli, son kullanım alanı ve kapsadığı bölgeye göre bölümlendirilmiştir [25]:

Tablo 10. Küresel renyum pazarı [25].

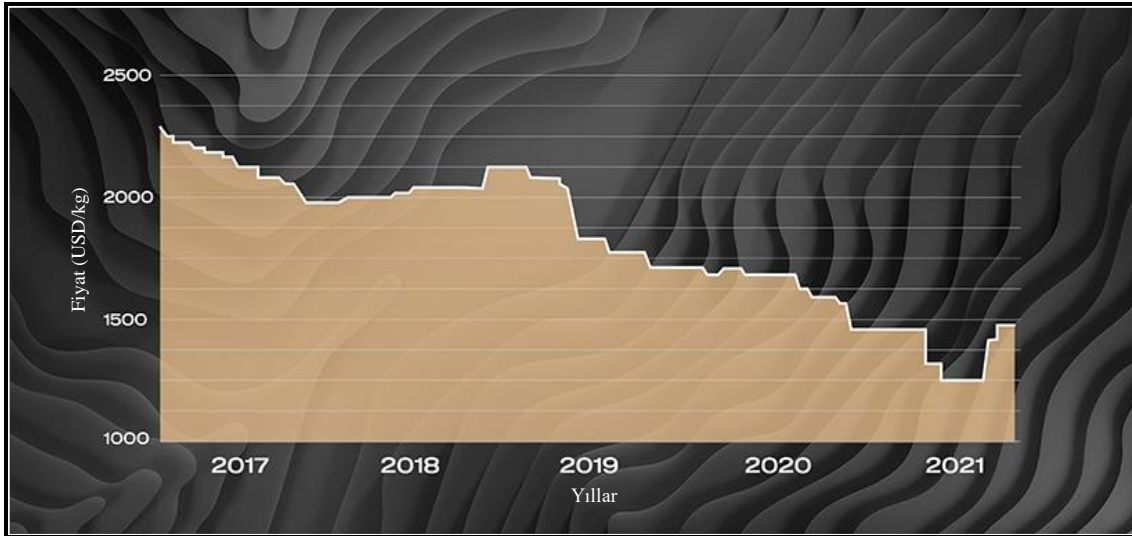
Üretim şekli	Uygulama/Son kullanım	Bölgesel
Birincil renyum	Süper alaşımlar	Kuzey Amerika (ABD, Kanada, Meksika)
İkincil renyum (geri kazanılmış)	Katalizörler	Avrupa (Almanya, İngiltere, Fransa, İtalya, İspanya, BENELÜKS ve Avrupa'nın geri kalanı)
	Diğerleri	Asya-Pasifik (Çin, Hindistan, Japonya, Güney Kore, Asya Pasifik'in geri kalanı)
		Latin Amerika (Brezilya, Latin Amerika'nın geri kalanı)
		Orta Doğu ve Afrika (Suudi Arabistan, BAE, Güney Afrika)

Üretim şekline göre küresel renyum pazarı birincil ve geri dönüştürülmüş renyum pazarı olarak iki bölüme ayrılmıştır. Birincil renyum pazarının en büyük pazar payına sahip olması beklenmektedir. Uygulamaya/son kullanıma bağlı olarak küresel renyum pazarı süper alaşımlar, katalizörler ve diğerleri olarak bölümlendirilmiştir. Tahmin dönemi boyunca süper alaşımlar bölümünün önemli bir gelir artışı kaydetmesi beklenmektedir. Bölgesel anlamda dörde ayrılan renyum pazarında, tahmin dönemi boyunca Kuzey Amerika pazarının en büyük gelir payına sahip alacağı düşünülmektedir.

Avrupa ve ABD'de yüksek oktanlı kurşunsuz benzine olan talebin artması nedeniyle, 1979 ve 1980 yıllarında renyum fiyatları yaklaşık 3.300 \$/kg'a ulaşmıştır [22]. 1996 yılında başta Kazakistan olmak üzere doğu ülkelerinde meydana gelen renyum üretimindeki artışın batı ülke pazarlarına girmesi sonucunda renyum fiyatları 300 \$/kg'a kadar düşmüştür. 2008

yılında havacılık ve endüstriyel gaz türbinlerine olan talebin artmasıyla sonucunda renyum fiyatları 12.000 \$/kg'a ulaşmıştır.

2008 yılından sonra kullanılmış nikel alaşımından renyum çıkarmanın yolları ve kullanılmış süper alaşımları yeni eriyiklere geri döndürmek için geliştirilmiş yöntemler bulunduğu piyasadaki en büyük yapısal değişiklikler ortaya çıkmıştır. Bu yöntemlerin uygulanması sonucunda üretimde meydana gelen %50'ye varan artışlar renyum fiyatların yaklaşık olarak 1.256 \$/kg'a kadar düşmesine neden olmuştur. Mart 2020 ile Nisan 2021 tarihleri arasında kilit endüstrilerden gelen zayıf talep nedeniyle renyum fiyatları %23 düşerek 1.630 \$/kg'dan 1.256 \$/kg'a gerilemiştir. Küresel ekonominin sonraki yıllarda düzelmesiyle birlikte renyum fiyatlarının istikrara kavuşması ve renyum pazarının 2021-2025 döneminde %10,78'lik bir YBBO (Yıllık Bileşik Büyüme Oranı) (CAGR- Compound Annual Growth Rate) ile 49 milyon ABD Doları büyümesi bekleniyor.



Şekil 8. Renyum fiyatlarının yıllara göre değişimi [22].

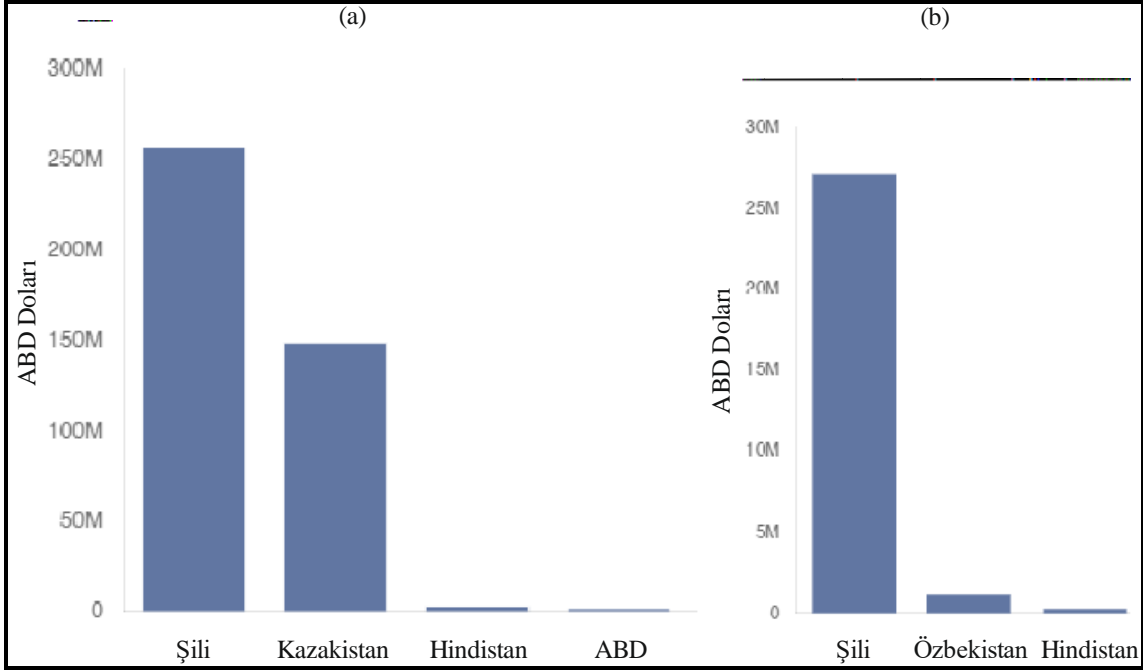
6.2. Dünyada İthalat ve İhracat

2022 yılında en büyük renyum ürünleri ihracatçıları (işlenmemiş, tozlar, atık ve hurda dahil) Şili (7,61 milyon dolar), Almanya (7,06 milyon dolar), Kanada (2,76 milyon dolar), Polonya (1,28 milyon dolar) ve ABD (603 bin dolar) olmuştur [26].

Aynı yıl en büyük renyum ürünleri ithalatçıları (işlenmemiş, tozlar, atık ve hurda dahil) ABD (13,2 milyon dolar), Almanya (2,61 milyon dolar), Hollanda (1,39 milyon dolar), Japonya (1,08 milyon dolar) ve Çin (782 bin dolar) olmuştur [26].

2024 yılında gerçekleştirilen bir başka çalışmada ithalatta ilk dört sırayı Şili (256.266.887 ABD doları), Kazakistan (148.085.720 ABD doları), Hindistan (2.573.656 ABD doları) ve ABD (1.236.342 ABD doları) oluşturduğu belirtilmiştir [27]. İhracat sıralamasının en üst

basamaklarında Şili (27.075.074 ABD doları), Özbekistan (1.149.728 ABD doları) ve Hindistan (238.294 ABD doları) bulunmaktadır (Şekil 9).



Şekil 9. Küresel ölçekte ilk sıraları oluşturan ülkelerin 2024 yılında yaptıkları renyum elementine ait ithalat (a) ve ihracat (b) miktarları [27].

6.3. Türkiye’de İthalat ve İhracat

Türkiye’nin renyum elementine ait yıllık olarak rapor edilmiş ticareti (ithalat ve ihracat) yoktur [28].

7. RENYUMUN ÇEVRE VE İNSAN SAĞLIĞINA ETKİLERİ

Önceki bölümlerde de belirtildiği gibi, doğada tek başına bulunmayan renyumun yaratacağı çevresel etkiler de, yan ürün olarak çıkartıldıkları yataklarda yürütülen madencilik çalışmaları ile yakından ilişkilidir. Porfiri bakır yataklarından veya sedimanter yataklardan molibdenitin işlenmesinden sonra yan ürün olarak elde edilen renyumun yaratacağı çevresel etkilerde, yatak türüne bağlı olarak birbirinden farklı olacaktır. Porfiri bakır yataklarının yaratacağı çevresel etkiler büyük boyutlarına (genellikle açık ocak yöntemleriyle çıkarıldıkları anlamına gelir), düşük tenörlerine ve katı maden atıklarının az miktarda asit drenajı üretme veya nötralize etme konusundaki değişken potansiyeline bağlıdır. Sedimanter bakır yataklarının çevresel etkileri orta büyüklükleri, cevherlerinin geometrisi, düşük tenörleri ve katı maden atıklarının asit drenajı oluşturma potansiyelinin düşük olması ile karakterize edilir. Hem porfiri bakır yatakları, hem de tortu barındıran yataklar ile ilişkili ekolojik risklerin çoğu, maden atıklarının asit üretme kabiliyetine ve ortaya çıkan asit-maden drenajının metalleri ve diğer inorganik kirleticileri taşıma kabiliyetine odaklanmaktadır.

Renyum son derece düşük seviyede zehirleyici özelliği olan bir elementtir. Bu nedenle, renyumun sucul biyota üzerindeki riskleri çok azdır [29].

Renyumun doğada çok az miktarlarda bulunması nedeniyle, insanlar üzerinde zehirleyici olabileceğine yönelik hiçbir bilgi mevcut değildir. ABD Toksik Maddeler ve Hastalık Kayıt Ajansı (The U.S. Agency for Toxic Substances and Disease Registry- <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/index.asp>) bu konuda uyarılarda bulunmamaktadır. ABD Çevre Koruma Ajansı'nın (The U.S. Environmental Protection Agency) renyum için içme suyu standartları veya toprak yönergeleri yoktur. Bununla birlikte, kanser hastalarının tedavisinde kullanılan renyum radyoizotoplarının etkileri (¹⁸⁸Re ve ¹⁸⁶Re) araştırılmaktadır.

Renyumun gaz türbinlerinin artan yakıt verimliliğine ve üst atmosfere azot oksit emilimlerinin azaltılmasına katkıda bulunması nedeniyle, yeşil bir metal olduğu bildirilmiştir [30]. Bunun yanında, renyum içeren heksaflorür gibi bazı bileşikler cildi ve gözü tahriş eder. Deney hayvanların renyum tozunu soluması pulmoner fibrozise neden olmaktadır. Renyum sülfür havada kendiliğinden tutuşur ve ısıtıldığında zehirli kükürt oksit dumanları yayar. Heksametil renyum ciddi bir patlama tehlikesi oluşturur ve çok dikkatli kullanılmalıdır [31].

8. DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER

Kimyasal bir element olan renyumun sembolü Re ve atom numarası 75'tir. Periyodik tablonun 7. grubunda yer alan gümüşü gri, ağır, üçüncü sıradaki bir geçiş metalidir. Yüksek erime ve kaynama noktalarına sahiptir. En önemli oksitleri perrenik anhidrit ve renik anhidrittir. Bunlar, renat veya perrenat tuzları olarak da isimlendirilmektedir. Sülfürik asit ve nitrik asitlerden etkilenir. Doğada serbest halde bulunmaz. Bileşiklerinde -1 ila +7 arasında değişen çok çeşitli oksidasyon durumları vardır. Genel ticari formu tozdur, ancak bu element vakum veya hidrojen atmosferinde sıkıştırılarak ve sinterlenerek birleştirilebilir.

Elementin metallere alaşımları bazı ürünlerde kullanılmaktadır. Nadir bulunan metallere biri olması sebebiyle pahalıdır; bu sebeple genel kullanımı da sınırlıdır. Ticari olarak kullanılabilen bileşiklerinin sayısı azdır. Tungsten ve platin gibi geçiş metalleri ile birlikte oluşturduğu alaşımlar, elektronikte tercih edilen önemli bir malzemedir. Ateşe dayanıklı alaşımlarda kullanılır. Yüksek kaliteli bilimsel araç ve gereçlerin kaplamalarında renyum tercih edilir. Fotoğraf makineleri flaşları ve seyyar flaşların ampullerinde de renyum kullanılmaktadır. Bazı takılarda kaplama olarak kullanılır. Kimyasal işlemlerde, organik ve anorganik sentezlerde katalizör olarak kullanılmaktadır. Renyum katalizörleri, kükürt, fosfor ve azota karşı oldukça dayanıklıdır. Jet motorlarında kullanılan alaşımlarda renyum elementi vardır. Jet motorlarına çalışma verimliliğinin artması ve yakıt tüketiminin düşmesi gibi avantajlar kazandırmaktadır.

Birincil renyumun ana kaynağı porfiri bakır ve molibden yataklarıdır. Bu yataklardan çıkartılan molibden ve bakır cevherlerinin çıkartılması ve rafine edilmesinin bir yan ürünü olarak elde edilir. Renyumun rafinasyon süreci de zorlu bir aşamayı temsil eder. Genellikle "amonyum perklorat" adı verilen kimyasal bileşik kullanılarak renyum oksit (Re_2O_7) elde edilir. Daha sonra elde edilen renyum oksit, hidrojen gazı ile ısıtılarak saf renyum metaline indirgenir. Bu adım, renyumun saf formda elde edilmesini sağlar. Sonuç olarak, renyumun çıkarılması ve eldesi oldukça karmaşık ve maliyetli bir süreçtir. Bu nedenle, renyum, özellikle yüksek teknolojide ve uzay araştırmalarında kullanılan ender ve değerli bir metal olarak kabul edilir.

Renyum son derece düşük seviyede zehirleyici özelliği olan bir elementtir. Bu konuda çok fazla bilgi birikimi de oluşmuş durumda değildir. İnsan vücudu üzerinde meydana gelebilecek olası sağlık etkileri arasında temas halinde göz ve ciltte, yutma ve solunum durumunda sindirim sistemi ve solunum yollarında oluşabilecek tahrişler sayılabilir. Doğada çok az miktarda bulunması nedeniyle toprakta, bitkilerde ve hayvanlarda nasıl etki yaratacağı hakkında sınırlı bilgi bulunmaktadır. Madencilik veya endüstriden kaynaklanan

renyum tuzlarının neden olduğu herhangi bir kirlilik yoktur. Renyumun çevreyi zehirlediği doğrultusunda hiçbir bilgi bulunmamaktadır.

Renyumun üretildiği birçok maden atıkları da dahil olmak üzere çoğu yatağın renyum içeriği hakkında yayınlanmış verilerin olmaması, ek kaynakların nerede bulunabileceğinin anlaşılmasını engellemektedir. Tanımlanan çökellerin renyum dereceleri ve renyum içeriği tahminlerindeki birçok belirsizlik, renyum kaynaklarının daha ayrıntılı analizini engellemektedir.

Renyumca zenginleşmiş yatakların jeolojisi ve jeokimyası tam olarak anlaşılammıştır. Gelecekteki araştırma alanları muhtemelen aşağıdaki konuların araştırılmasını içerecektir:

(a) porfiri bakır yataklarında meydana gelen molibdenitlerin renyum içeriğinin porfiri molibden yataklarında meydana gelen molibdenitlerin renyum içeriğinden daha fazla olduğu ve altın bakımından zengin porfiri bakır yataklarındaki molibdenitlerin renyum içeriğinin diğer alt tip porfiri bakır yataklarından yüksek olduğu; (b) sedimanter bakır yatakları ve kumtaşı uranyum yatakları içerisinde renyumun olduğu yerler; (c) sedimanter bakır yataklarında zenginleşen renyumun kaynağının ne olduğu; (d) Merlin molibden yataklarının kökeni.

Türkiye’de çok sayıda molibden içeren porfiri bakır yatağı vardır. Ancak, son yıllara kadar molibdenitin üretildiği ve ihraç edildiği yataklardaki molibdenin içindeki renyum miktarları bilinmemektedir. Bu nedenle ülkemizin molibdenit ve porfiri bakır yatak ve zuhurlarının renyum içeriklerinin belirlenmesi ve renyum potansiyelinin ortaya konması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] <https://metals.comprenature.com/tr/renyum-kimyasal-ozellikleri/model-64-2>, 4 March 2024.
- [2] <https://tr.wikipedia.org/wiki/Renyum>, 28 February 2024.
- [3] John, D., Seal, R., Polyak, D. Critical Mineral Resources of the United States—Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply, U.S. Geological Survey; 2017, 4 March 2024.
- [4] <http://213.232.8.42/TR/Genel/Metal.aspx?F6E10F8892433CFF679A66406202CCB00F11BC79E8402888>, 5 March 2024.
- [5] Lunk, H., Drobot, D., Harti, H. "Discovery, properties and applications of rhenium and its compounds". ChemTexts Cilt 7 No. 6 (February 2021): p. 21. <https://doi.org/10.1007/s40828-020-00123-w>, 08 March 2024.
- [6] Tim, T., Werner, A., Gavin, M., Mudd, B., Simon, M., Jowitt, C., Huston, D. "Rhenium mineral resources: A global assessment". Resources Policy Cilt 82 (May 2023): 31 p. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2023.103441>, 05 March 2024.
- [7] Yan, L., Fan, Y., Huang, J., Li, Y., Zhou, T., Zuo, T., Zhang, Y., Xu, G. "Occurrence state and enrichment mechanism of rhenium in molybdenite from Merlin Deposit, Australia". Ore Geology Reviews Cilt 62 (November 2023): 13 p. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2023.105693>, 06 March 2024.
- [8] <https://mendeleev.me/Element/Re/tr>, 20 March 2024.
- [9] <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/rhenium-statistics-and-information>, 06 March 2024.
- [10] <https://cdn.bartın.edu.tr/metalurji/d7ee7cd9-f063-4669-8e1c-393503ed6ffb/refraktermetallersunu4renyumonline.pdf>, 07 March 2024.
- [11] <https://www.sbb.gov.tr/wp-content/uploads/2022/08/Sekizinci-Bes-Yillik-Kalkinma-Plani-Madencilik-OIK-Raporu-MetalMadenlerAltKomisyon-IleriTeknolojiHammaddeleri-Calisma-Grubu-Raporu.pdf>, 05 March 2024.
- [12] <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/rhenium-statistics-and-information>, 07 March 2024.

- [13] Argimbaev, K., Ligotsky, D., Loginov, E. "Current state of production and consumption of rhenium abroad". E3S Web of Conferences Cilt 258 No. 7 (May 2021): 7p. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202125812012>, 11 March 2024.
- [14] <https://www.businessresearchinsights.com/blog/top-players-operating-in-the-rhenium-industry-10151>, 13 March 2024.
- [15] <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/rhenium-market/companies>, 12 March 2024.
- [16] <https://www.mindat.org/min-52494.html>, 13 March 2024.
- [17] <https://www.gdch.de/home.html>, 13 March 2024.
- [18] <https://my.mpif.org/MPIF/Associations/RMA>, 13 March 2024.
- [19] <https://mmta.co.uk/>, 13 March 2024.
- [20] <https://www.webelements.com/rhenium/>, 2024 March 2024.
- [21] <https://www.industrystock.com/tr>, 13 March 2024.
- [22] <https://www.tm2.com/>, 18 March 2024.
- [23] <https://strategicmetalsinvest.com/rhenium-a-rare-metal-with-a-bright-future/>, 19 March 2024.
- [24] Shenl, L., Tesfaye, F., Li, X., Lindberg, D., Taskinen, P. "Review of rhenium extraction and recycling technologies from primary and secondary resources". Minerals Engineering Cilt 161 (January 2021): 12 p. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106719>, 14 March 2024.
- [25] <https://www.reportsanddata.com/report-detail/rhenium-market>, 18 March 2024.
- [26] <https://oec.world/profile/hs/rhenium-articles-including-unwrought-powders-waste-and-scrap>, 19 March 2024.
- [27] <https://www.thetradevision.com/global/rubidium-import-export-data>, 07 June 2024.
- [28] <https://oec.world/profile/bilateral-product/gallium-germanium-hafnium-indium-niobium-columbium-rhenium-and-vanadium-articles-thereof-unwrought-including-waste-and-scrap-powders/reporter/tur>, 20 March 2024.
- [29] Batley, G., Campbell, P. "Metal contaminants of emerging concern in aquatic systems". Environmental Chemistry Cilt 19 No. 1 (June 2022): pp. 23-40. doi:10.1071/EN22030, 20 March 2024.
- [30] <https://prometia.eu/wp-content/uploads/2021/01/RHENIUM.pdf>, 20 March 2024.

[31] <https://www.iloencyclopaedia.org/part-ix-21851/metals-chemical-properties-and-toxicity/item/185-rhenium>, 20 March 2024.

RUBİDYUM



İçindekiler

1. GİRİŞ	1
1.1. Genel Özellikler	1
1.1.2. Rubidyumun fiziksel ve kimyasal özellikleri	1
1.1.3. Rubidyum izotopları	2
1.2. Rubidyumun Tarihçesi	6
1.3. Rubidyumun Kullanım Alanları	6
2. RUBİDYUM YATAKLARININ OLUŞUMU	8
3. RUBİDYUMUN REZERV VE KAYNAK DURUMU	10
3.1. Dünya Rezervleri ve Kaynakları	10
3.2. Türkiye Rezervleri ve Kaynakları	10
4. RUBİDYUMUN ÜRETİM DURUMU	11
4.1. Dünyada Üretim Miktarı	11
4.2. Türkiye’de Üretim Miktarı	11
4.3. Dünyada Üretim Yapan Şirketler	11
4.4. Türkiye’de Üretim Yapan Şirketler	15
4.5. Uluslararası Birlikler (Kuruluşlar)	15
5. RUBİDYUMUN ÜRETİM YÖNTEMLERİ	17
6. RUBİDYUM TİCARETİ	18
6.1. Pazar/Piyasa ve Fiyat Durumu	18
6.2. Dünyada İthalat ve İhracat	20
6.3. Türkiye’de İthalat ve İhracat	20
7. RUBİDYUMUN ÇEVRE VE İNSAN SAĞLIĞINA ETKİLERİ	21
7.1. Rubidyumun Çevresel Etkileri	21
7.2. Rubidyumun İnsan Sağlığı Üzerindeki Etkileri	21
7.2.1. Akut sağlık etkileri	21
7.2.2. Kronik sağlık etkileri	21
8. DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER	22
KAYNAKLAR	24

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1. Rubidyumun genel özellikleri	3
Tablo 2. Rubidyum elementinin başlıca izotopları	4
Tablo 3. Rubidyum elementinin basit bileşenleri	4
Tablo 4. Rubidyum içeren minerallerin kimyasal ağırlıkça % bileşenleri.	5
Tablo 5. Küresel rubidyum pazarı	19

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Rubidyum elementinin elektron dizilimi	5
Şekil 2. Rubidyum içeren mineraller: lepidolit (a), polüsit (b), rubiklin (c), masutomilit (d), rubidyumlu muskovit (e), cam tüp içerisindeki sıvı rubidyum (f)	9
Şekil 3. 2023 ve 2032 yıllarına ait küresel ölçekte rubidyum üretim miktarları	11
Şekil 4. Rubidyum üreten şirketlerin ait oldukları ülkelere göre (%) dağılımı	15
Şekil 5. Rubidyumun çöktürme aşamasının akım şeması	17
Şekil 6. Küresel ölçekte ilk sıraları oluşturan ülkelerin 2024 yılında yaptıkları rubidyum elementine ait ithalat (a) ve ihracat (b) miktarları	20

1. GİRİŞ

Doğada bol bulunmasına karşılık, kendine ait mineral yatakları yoktur. Kritik görevleri üstlenen rubidyumun, endüstriyel alanda kullanımı sınırlı olduğu için fazla bilinmemektedir. Doğada saf halde bulunmaz. Birçok mineralin içerisinde bulunmasına karşılık, bu minerallerdeki rubidyum içerikleri azdır. Elde edilmesi zor ve maliyetlidir. Tütün, pancar gibi bitkilerin, maden sularının ve insan dokularının içerisinde eser miktarlarda bulunur. İnsan sağlığı için gerekli değildir ve vücutta bilinen biyolojik bir rolü yoktur. Zehirleyici özelliği yok denecek kadar azdır ve küçük miktarlarda güvenle tüketilebilir. “Rubidyum” kelimesi Latince “en derin kırmızı” anlamındaki “rubidus” sözcüğünden türetilmiştir.

Dünya piyasalarında altından daha değerlidir ve oldukça pahalı bir elementtir. Rubidyum, her ne kadar endüstride çok kullanılsa da yeni araştırmalarla kullanım alanlarının genişleme potansiyeli olan bir elementtir. Alternatif enerji kaynakları yerine rubidyum kullanılarak çok daha fazla enerji üretilebileceği iddia edilmektedir. Rubidyum kaynakları tüm dünyada sınırlıdır ve ihtiyaç arttıkça bu metallerin fiyatları da artmaktadır. Rubidyum elementi ile ilgili Türkiye’de yapılan bilimsel çalışma sayısı ise oldukça azdır. Bu nedenle, rubidyum üzerine yapılan çalışmalar daha dikkat çekici olmaktadır.

1.1. Genel Özellikler

1.1.2. Rubidyumun fiziksel ve kimyasal özellikleri

Rubidyumun kimyasal simgesi “Rb”dir. Atom numarası 37, atom ağırlığı 85,46 ve yoğunluğu $1,53 \text{ g/cm}^3$ ’tür [1]. Erime noktası 39 derece, kaynama noktası 688 derecedir. Periyodik cetvelin 1-A grubunda yer alan bir kimyasal elementtir. Beyaza yakın gümüş renginde olup, alkali metaller arasında yer alır. Tuzları renksizdir. Parlak yüzeyli bir metal olan rubidyumun kristal yapısı hacim merkezli kübik kafes şeklindedir. Oldukça yumuşaktır, bıçakla kesilebilir. Oda sıcaklığında sıvılaşabilir. Elektropozitifliği bakımından alkali metaller arasında ikinci sırada yer alır. Kimyasal özellikleri bakımından potasyumla benzerlikler gösterir. Bazı alanlarda sezyuma alternatif olarak kullanılabilir. Sezyumdan daha etkili özellikleri vardır. Altın, potasyum, sezyum ve sodyum ile alaşım oluşturabilir. Civa ile birlikte amalgam alaşımlar oluşturur. Isı ve elektrik iletkenliği iyi düzeydedir.

Periyodik tablodaki en reaktif elementlerden biridir [1]. Kuru havada bile çok çabuk yükseltgenir. Çok kolay iyonlaşabilir. Suyu şiddetle ayırarak ortaya çıkan hidrojeni tutuşturur. Su ile hızla ekzotermik bir reaksiyona girer ve renksiz rubidyum hidroksit çözeltisi ile hidrojen gazı oluşur. Oluşan bu çözelti baziktir. Diğer bir ifadeyle; su ile ekzotermik reaksiyonunda ısı formunda enerji salınır. Bu reaksiyon esnasında alev alabilir. Tuzlarının hemen hemen hepsi suda çözünür. Havadaki oksijen ve nem ile temasında

parlak yüzeyi matlaşır, mavi-gri bir oksit tabakası oluşur. Havada kolay oksitlendiği için inert atmosferde, susuz mineral yağı içinde veya vakumla saklanabilir. Havada yandığında rubidyum süper oksit meydana gelir. Rubidyumun metal formu, sıvı rubidyum klorür tuzunun elektrolizi ile saf olarak elde edilir. Sodyum metalinin sıcak erimiş rubidyum klorür ile reaksiyona sokulması sonucu da elde edilebilir. Halojenler ve asitlerle de reaksiyona girebilir. Seyreltik sülfürik asit ile hızlı bir şekilde reaksiyona girer. Bu reaksiyon sonucu hidrojen gazı ve sulu çözeltisi oluşur. Oksijensiz ortamda ısıtıldığında mavi renkte bir buhar verir.

Yerkabuğunda bol bulunan elementler arasında 16. sırada yer alır. İçinde buldukları mineraller doğada bol bulunur. Ancak, bu minerallerin rubidyum içerikleri azdır. Lepidolit, pollusit, karnalit, lösit ve zinvaldit minerallerinde yüzde 1 ila 1,5 arasındaki oranlarda oksit biçiminde oluşumları vardır. Ticari anlamda en ekonomik minerali lepidolittir. Lepidolitten lityumun arıtılması sırasında yan ürün olarak elde edilir.

1.1.3. Rubidyum izotopları

Rubidyum monoizotopiktir. Yerkabuğunda radyoaktif ^{87}Rb (%27,8) ve kararlı ^{85}Rb (%72,2) olarak iki izotop halinde bulunur [2]. Yaklaşık 670 Bq/g spesifik aktivitesi ile doğal rubidyum radyoaktiftir ve bir fotoğraf filmini 110 günde önemli ölçüde açığa çıkarabilir. Bu izotopların dışında, otuz rubidyum izotopu daha bulunmaktadır. Bu izotopların çoğu çok radyoaktiftir ve sınırlı uygulamaları vardır.

Rubidyum-87, evrenin yaşının üç katından $(13,799\pm 0,021)\times 10^9$ yıl fazla olan $48,8\times 10^9$ yıllık yarı ömrü nedeniyle ilk oluşmuş çekirdektir (primitive nuclide). Minerallerdeki potasyumun yerini kolayca aldığı için, doğada yaygın olarak bulunur. Rb, kayaları tarihlendirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Kararlı ^{87}Sr , ^{87}Rb beta yarılanmasından (bozunmasından) kaynaklanır. Sr, fraksiyonel kristalleşme sırasında plajiyoklazda konsantre olma eğilimindedir ve Rb'yi sıvı fazda bırakır. Sonuç olarak, kalıntı magmanın Rb/Sr oranı zamanla yükselebilir ve farklılaşma ilerledikçe, kayaçlar daha yüksek Rb/Sr oranları geliştirir. Pegmatitler en yüksek oranlara sahiptir. Rb ve Sr miktarlarının yanı sıra $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ oranı ölçülerek, yaş tespiti yapılabilir. Elementin yapay izotoplarından biri olan rubidyum-82, yarı ömrü 25,36 gün olan stronsiyum-82'nin bozunmasıyla oluşur. Rubidyum-82 pozitron emilimi yoluyla 76 saniye içinde kararlı kripton-82'ye dönüşür. Rubidyumun genel özellikleri, başlıca izotopları, basit bileşikler ve rubidyum içeren mineraller Tablo 1-4'de, elektron dizilimi Şekil 1'de sunulmuştur [3] [4] [5] [6].

Tablo 1. Rubidyumun genel özellikleri [3] [6].

Atom özellikleri		Fiziksel Özellikleri	
Kristal yapısı	Kübik (Hacim Merkezli Kübik Kafes)	Maddenin hâli	Katı
Yükseltgenme seviyeleri	+1	Yoğunluk	1,532 g/cm ³
Elektronegatifliği	0,82 Pauling ölçeği	Sıvı haldeki yoğunluğu	(Kaynama noktasında)1,46 g/cm ³
İyonlaşma enerjisi	1'nci = 403 kJ/mol 2'nci=2.632,1 kJ/mol 3'ncü=3.859,4 kJ/mol	Ergime noktası	312,46 °K 39,31 °C
Atom yarıçapı	235 pm	Kaynama noktası	961,2 °K 688 °C
Atom yarıçapı (hes.)	265 pm	Ergime ısısı	2,19 kJ/mol
Kovalent yarıçapı	220 pm	Buharlaşma ısısı	69 kJ/mol
Van der Waals yarıçapı	303 pm	Isı kapasitesi	31,06 J/(molK)
Temel özellikleri		Diğer Özellikler	
Atom numarası	37	Elektrik direnci	128 nΩm (20°C'de)
Element serisi	Alkali metaller	Isıl iletkenlik	58,2 W/(mK)
Grup, periyot, blok	1, 5, s	Isıl genleşme	- μm/(mK) (25°C'de)
Kütle numarası	85,46 g/mol	Ses hızı	1.300 m/s (20'de)
Elektron dizilimi	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶ 5s ¹ [Kr] 5s ¹	Mohs sertliği	0,3
Enerji seviyesi başına Elektronlar	2, 8, 18, 8, 1	Vickers sertliği	- MPa
CAS kayıt numarası	7.440-17-7	Brinell sertliği	0,216 MPa
Enerji		Elektronlar ve Oksidasyon	
Elektronegatiflik	0,8 (Pauling Ölçeği)	Yükseltgenme Seviyeleri	1
Elektron İlgisi	46,9 kJ/mol	Kabuk Başına Elektron	2 8 18 8 1
Özgül Isı Kapasitesi	0,363 J/(g K)	Elektron Dizilimi	[Kr] 5s ¹
Isı İletkenliği	58,2 W/(m K)		1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶ 5s ¹

Tablo 2. Rubidyum elementinin başlıca izotopları [4].

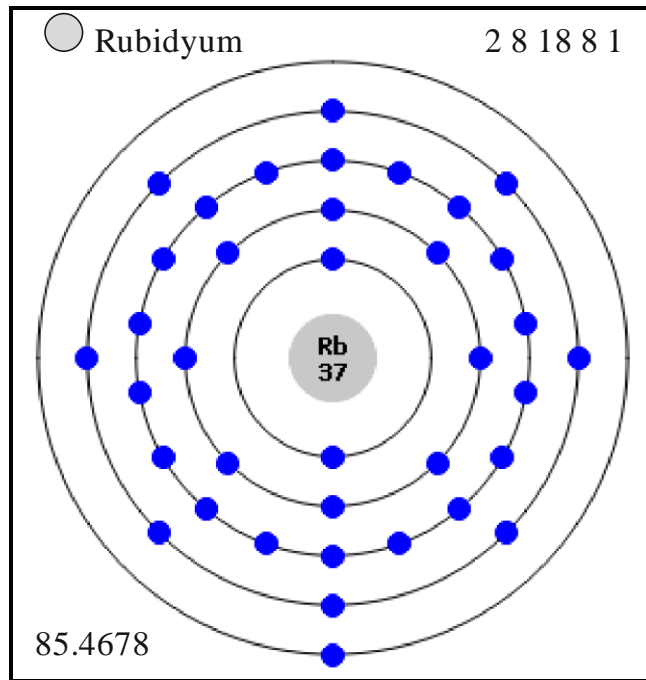
Rubidyum elementinin başlıca izotopları				
İzotop	(%) Doğada	Yarılanma Süresi	Yarılanma türü	Yarılanma ürünü
⁸³ Rb	Sentetik	86,2 gün	ε	⁸³ Kr
⁸⁴ Rb	Sentetik	32,9 gün	ε	⁸⁴ Kr
			β+	⁸⁴ Kr
			β-	⁸⁴ Sr
⁸⁵ Rb	%72,17	Kararlı		
⁸⁶ Rb	Sentetik	18,65 gün	β-	⁸⁶ Sr
⁸⁷ Rb	%27,83	4,9×10 ¹⁰	β-	⁸⁷ Sr

Tablo 3. Rubidyum elementinin basit bileşenleri [4].

Basit Bileşenler			
Sülfidler	Dirubidyum sülfid	Rb ₂ S	+1
	Dirubidyum disülfid	Rb ₂ S ₂	+1
	Dirubidyum trisülfid	Rb ₂ S ₃	+1
	Dirubidyum heksasülfid	Rb ₂ S ₆	+1
	Dirubidyum pentasülfid	Rb ₂ S ₅	+1
Selenitler	Dirubidyum selenit	Rb ₂ Se	+1
Telluritler	Dirubidyum tellurit	Rb ₂ Te	+1
Hidratlar	Rubidyum hidrat	HRb	+1
Floritler	Rubidyum florit	RbF	+1
Kloritler	Rubidyum klorit	RbCl	+1
İoditler	Rubidyum iodit	RbI	+1
Oksitler	Dirubidyum oksit	Rb ₂ O	+1
	Rubidyum süperoksit	RbO ₂	+1
	Dirubidyum peroksit	Rb ₂ O ₂	+1

Tablo 4. Rubidyum içeren minerallerin kimyasal ağırlıkça % bileşenleri [5].

Kaynak	Ülke	Bileşen (ağırlık, %)						
		Rb	K	Li	Cs	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe
Lepidolit (konsantre)	Yubileinoe, Kazakistan	0,89	4,90	1,50	0,15	-	-	0,83
Lepidolit (konsantre)	Quang Ngai, Vietnam	0,80	6,82	1,55	0,06	54,7	25,1	0,25
Lepidolit	Gyeongsangbuk-do, Kore	0,88	7,60	1,79	0,24	57,7	22,9	0,12
Lepidolit (konsantre)	Jiangxi, Çin	1,21	6,50	2,12	0,20	50,8	26,9	0,13
Polusit	Xinjiang, Çin	0,27	0,96	0,25	23,6	53,7	15,8	0,18
Biyotit	Guangdong, Çin	0,49	4,33	-	-	57,9	10,7	14,6
Zinvaldit	Zinnwald, Almanya	0,55	6,97	1,40	-	50,6	17,3	8,05
Zinvaldit	Çek Cumhuriyeti	0,94	-	1,29	-	-	-	-
Kaolin	Jiangxi, Çin	0,22	3,93	-	-	50,7	27,4	0,57
Kaolin	Guangdong, Çin	0,21	3,42	-	-	62,0	14,6	-
Petalit	Bikita Minerals (Pvt) Ltd., Zimbabve	0,08	0,37	1,91	0,02	76,1	17,8	0,03
Altın	Mouteh gold plant, İran	0,01	0,11	-	-	-	7,27	4,17
Solunabilir sinterlenmiş toz	Sichuan, Çin	0,3	20,5	-	-	-	-	4,85



Şekil 1. Rubidyum elementinin elektron dizilimi [6].

1.2. Rubidyumun Tarihçesi

Rubidyum, 1861 yılında Almanya Heidelberg Üniversitesi kimyagerlerinden Gustav Kirchhoff ve Robert Bunsen tarafından keşfedilen bir metaldir. Lepidolit minerallerinde spektral analiz yöntemi uygulanarak keşfedilmiştir. Başka bir ifadeyle, rubidyumun varlığı, az miktarda rubidyum içeren lepidolit minerali yakıldığında oluşan kırmızı alevden tespit edilmiştir.

Kirchhoff ve Bunsen, lepidolit üzerindeki çalışmalarına 1859 yılında başlamıştır. Lepidolit cevherinin asit ile eritilmesi sonucu ortaya çıkan potasyum, kaynayan suda temizlenerek daha çözünür potasyum bileşenleri açığa çıkarılmıştır. Geriye kalan maddenin atomik spektrumlarının incelenmesi sonucunda belirlenen iki adet kırmızı çizginin rubidyum elementi olduğu ifade edilmiştir. 1908 yılında hafif radyoaktivitesi keşfedilmiştir. 1920'lere kadar daha çok kimyasal reaksiyonlarda ve elektronik uygulamalarda kullanılmıştır. ABD pazarı için gereksinim duyulan rubidyum 1958 yılından 1975 yılına kadar, büyük ölçüde ithal lepidolitten lityum ekstraksiyonunun bir yan ürünü olarak Teksas'taki bir fabrikada biriken alkali karbonat stoklarından sağlanmıştır [7].

2015 tarihli bir araştırmaya göre, Rubidyum-82'nin tıbbi amaçlar için kullanılması 1954 yılından günümüze değin devam etmektedir. Miyokardiyal tedavilerde rubidyum-82'nin kullanımı 1989 yılında FDA (Food and Drug Administration-Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi) tarafından onaylanmıştır. 2013 yılında Rubidyum-82, miyokardiyal çalışmalarda en yaygın kullanılan elementlerden biri haline gelmiştir [7].

Rubidyum, Bose-Einstein yoğunlaşmaları olarak bilinen, buldukları kaplardan kendiliğinden akma kabiliyetine sahip olan son derece düşük sıcaklıktaki akışkanların olağandışı özelliklerini araştırmak için 1925 yılında kullanılmaya başlanmıştır. Bu çalışmaların devamında başarılarından dolayı bir grup bilim insanı 2001 Nobel Fizik Ödülü'nü kazanmıştır. Rubidyumun saf metal formu ilk olarak 1928 yılında üretilmeye başlanmıştır. Rubidyum klorürün antidepresan olarak kullanılmasının etkilerinin konu edildiği 1971 yılında yürütülen bir araştırma sonucunda, rubidyumun eser miktardaki zehirleyici etkisinin olabileceği saptanmıştır.

1.3. Rubidyumun Kullanım Alanları

Rubidyum, endüstriyel anlamda kullanımı sınırlı olan bir metaldir. Bunun en büyük sebebi pahalı bir metal olmasıdır. Çok kolay iyonlaşması sebebiyle uzay araçlarındaki iyon motorlarında sezyuma alternatif olarak kullanılabilir. Vakum tüplerindeki gaz izlerini yok etmek için rubidyumdan faydalanılır. Bazı kimyasal işlemlerde katalizör olarak da kullanılabilir. Buhar türbinlerinde jeneratör armatürü olarak elektrik üretebilir. Rubidyum

nitrat, havai fişeklere kırmızı ve mor rengi vermek için kullanılır. Rubidyum klorür, biyolojide hücre araştırmaları için kullanılmaktadır. Hafif radyoaktifliği sebebiyle ^{82}Rb izotopu bazı beyin tümörlerinin tespitinde kullanılabilir. Atom saatlerinde kullanılan ^{87}Rb izotopu, aşırı hassas iki enerji arasındaki geçişi sağlar. Toz haline getirilmiş tantal ile rubidyum bileşiği, cep telefonları kondansatörlerinde ve elektrik yükünü depolayan, akım akışını kontrol eden bileşenlerde kullanılır. Rubidyum ve stronsiyum kayalar, mineraller ve meteoritlerin radyoaktif tarihlerini belirlemek için kullanılır.

Özel camlar, kalp araştırmaları, fotoseller, gece görüş cihazları, tıbbi görüntüleme cihazları, fiber optik kablolar, atom saatleri, ince film şeklindeki piller, oyun konsolları, dizüstü bilgisayarlar, kameralar, özel gözlükler, termoelektrik jeneratörler rubidyumun kullanıldığı bazı ürün ve alanlardır.

Rubidyumun kimyasal ve fiziksel özellikleri sezyumla oldukça benzerdir ve bu iki element çoğunlukla birlikte kullanılır veya bazı uygulamalarda birbirinin yerine kullanılabilir. Çoğu kullanım alanlarında sezyum rubidyumun yerine kolaylıkla kullanılabilir ve aynı zamanda ucuz olması nedeniyle rubidyuma tercih edilir. Fakat rubidyumun eşsiz olduğu ve sezyuma göre daha uygun olduğu kullanım alanları da vardır.

2. RUBİDYUM YATAKLARININ OLUŞUMU

Rubidyum yer kabuğunda en yaygın olarak bulunan yirmi üçüncü elementtir. Yaklaşık olarak çinko kadar yaygındır ve bakırdan biraz daha fazladır. Rubidyumu saf halde barındıran ekonomik maden yatağı yoktur. Bileşiminde potasyum elementi bulduran mineraller en önemli rubidyum kaynağı olup, bu mineraller içinde rubidyum düşük oranlarda bulunmaktadır [7].

%0,3-%3,5 arasında rubidyum içeriğine sahip olan lepidolit en yaygın ticari rubidyum kaynağıdır. Rubidyum bazı potasyum minerallerinde ve potasyum klorürlerde ekonomik olarak önemli miktarlarda bulunabilir. Lösit, polüsit, karnalit ve zinvalidit doğal olarak %1'e kadar rubidyum oksit içerirler. Bu minerallerin yanında, Rubiklin $Rb(AlSi_3O_8)$, voloşinit $Rb(LiAl_{1,5}Vc_{0,5})(Al_{0,5}Si_{3,5})O_{10}F_2$ (Vc: bir kristal yapı içinde bir atom veya iyonun eksik olduğu işgal edilmemiş kafes bölgelerini ifade eder), ramanit $(Rb)Rb[B_5O_6(OH)_4]2H_2O$, londonit $(Cs,K,Rb)Al_4Be_4(B,Be)_{12}O_{28}$, masutomilit $(K,Rb)(Li,Mn^{3+},Al)_3(AlSi_3O_{10})(F,OH)_2$ ve rubidyum-içeren muskovit $(K,Rb)Al_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ rubidyum içeren diğer önemli minerallerdir. Bu minerallerin bir bölümüne ait görüntüler ve saf sıvı rubidyum metalinin bir örneği Şekil 2'de sunulmuştur [4] [8].

Konsantrasyonu 408 mg/L olan potasyum ve 0,3 g/L olan sezyum ile karşılaştırıldığında, deniz suyu ortalama 125 g/L rubidyum konsantrasyonuna sahiptir. Rubidyum deniz suyu içerisinde en yaygın olarak bulunan 18. elementtir.

Büyük iyonik yarıçapı nedeniyle "uyumsuz elementlerden" biri rubidyumdur. Rubidyum ve daha ağır analogu olan sezyum, kristalleşme sırasında magmanın sıvı fazında birlikte yoğunlaşır ve en son kristalleşir. Bu işlem sonucunda oluşan pegmatit kütleleri büyük miktarlarda rubidyum ve sezyum içerir.

Rubidyum magmanın kristalleşmesinde potasyumun yerini alır, bu nedenle zenginleştirme sezyum ile zenginleştirmeye göre çok daha az başarılıdır. Bir yan ürün olarak rubidyum, pollusit veya lityum mineralleri lepidolit olarak çıkarılabilir miktarlarda sezyum içeren bölge pegmatit cevher komplekslerinde de bulunabilir.

Manitoba'daki (Kanada) zengin pollusit yatakları ve İtalya'nın Elba adasındaki pollusitte bulunan ve rubidyum seviyesi %17,5 olan rubiklin $((Rb,K)AlSi_3O_8)$ safsızlıkları iki önemli rubidyum kaynağıdır. Bu iki yatak aynı zamanda sezyum kaynağıdır.



Şekil 2. Rubidyum içeren mineraller: lepidolit (a), polüsit (b), rubiklin (c), masutomilit (d), rubidyumlu muskovit (e), cam tüp içerisindeki sıvı rubidyum (f) [4] [8].

3. RUBİDYUMUN REZERV VE KAYNAK DURUMU

3.1. Dünya Rezervleri ve Kaynakları

Lepidolit ve polusit gibi rubidyum içeren mineral kaynakları küresel ölçekte yeterli derecede bulunmaktadır. Afganistan, Avustralya, Kanada, Çin, Danimarka, Almanya, Japonya, Kazakistan, Namibya, Peru, Rusya, Birleşik Krallık, Amerika Birleşik Devletleri (ABD) ve Zambiya’da önemli ölçüde rubidyum içeren pegmatit oluşumları tespit edilmiştir. Tuzlu sular önemli Rubidyum kaynaklarıdır. Rubidyumun bu sulardaki bolluğu, suyun cinsine göre değişmektedir. Şili ve Çin’deki tuzlu suların ve ABD (New Mexico ve Utah), Fransa ve Almanya’daki evaporitlerin rubidyum içerdiği bildirilmiştir. Rubidyum, potasyum, sodyum ve sezyumun fiziksel ve kimyasal özelliklerinin benzer olması nedeniyle, bu alkali metal iyonlarını içeren tuzlu su karışımlarından rubidyumun ayrılması zordur. Bu kaynakların dışında, rubidyumun kendine ait mineral yatakları yoktur. Rubidyum içeren bütün bu kaynaklardan rubidyumun ayrılması ve konsantre haline getirilmesi oldukça yüksek maliyetli bir işlemdir.

Belirli ülkelerin sahip olduğu rezervleri belirlemek için güvenilir veri mevcut değildir. Ancak, Avustralya, Kanada, Çin ve Namibya gibi ülkelerin toplam 200.000 tondan az rezervlere sahip olduğu tahmin edilmektedir [9].

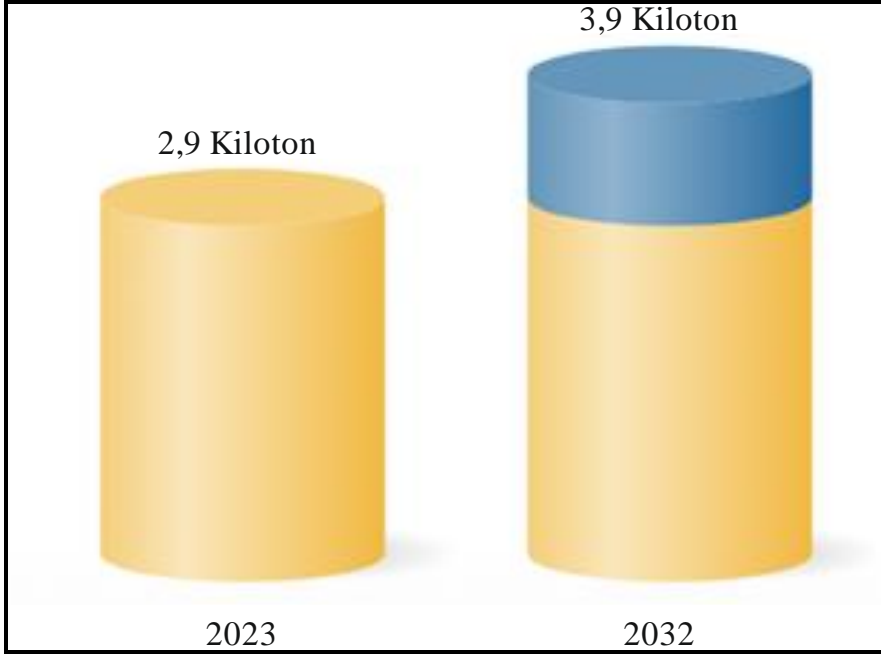
3.2. Türkiye Rezervleri ve Kaynakları

Ülkemizdeki rubidyum elementinin rezerv ve kaynaklarına ait bir bilgiye rastlanılmamıştır. Ancak, Espey (Emet-Kütahya) bölgesi borlu kil atıklarının 1.000 ppm’in üzerinde rubidyum içermesi ve rubidyumun kendine has bir mineralinin olmaması bu elementin kazanımında borlu killerin bir kaynak olabileceğini göstermektedir [10].

4. RUBİDYUMUN ÜRETİM DURUMU

4.1. Dünyada Üretim Miktarı

2023 yılında küresel ölçekte pazar büyüklüğü 2,9 kilotona ulaşan rubidyum pazarının, 2032 yılına kadar 3,9 kilotona ulaşması beklenmektedir (Şekil 3) [11] [12] [13]. Kısa vadede pazarın büyümesini sağlayacak en önemli faktörün biyomedikal araştırma uygulamalarındaki büyümeden kaynaklanacağı düşünülmektedir. Nakliye ve depolamayla ilgili güvenlik zorluklarının yanı sıra, kullanılabilirlik ve yüksek maliyet gibi unsurların da incelenen pazarı önemli ölçüde etkilemesi beklenmektedir. Bununla birlikte, rubidyum atom saatlerinin artan önemi, tahmin dönemi boyunca rubidyum pazarı için önemli bir büyüme fırsatı olacaktır. Bölgedeki büyük ölçekli üretim nedeniyle Kuzey Amerika'nın en büyük rubidyum pazarı olması beklenmektedir [14].



Şekil 3. 2023 ve 2032 yıllarına ait küresel ölçekte rubidyum üretim miktarları [13].

4.2. Türkiye’de Üretim Miktarı

Ülkemizde rubidyum üretimine ait bir bilgiye ulaşılamamıştır [15].

4.3. Dünyada Üretim Yapan Şirketler

Nisan 2024 tarihi itibarıyla rubidyum pazarında üst sıralarda yer alan şirketlere ait bilgiler ve bu şirketlerin ait oldukları ülkelere göre dağılımını gösteren grafik aşağıda sunulmuştur (Şekil 4) [16]. Bu grafikten de görüldüğü gibi pazarda söz sahibi şirketlerin büyük bir bölümü ABD şirketleridir.

Stanford Advanced Materials: Stanford Advanced Materials, araştırma ve geliştirme amaçlı nadir toprak ürünleri sağlamak amacıyla 1994 yılında Kaliforniya’da kurulmuştur. Bu şirket, otomotivden moda, enerjiden araştırmaya, spordan tekstile kadar birçok sektöre

hizmet vermektedir. Stanford Advanced Materials, saflaştırılmış metaller, seramikler, şeritler, plakalar, çubuklar ve teller olmak üzere kompozit malzemelerin yanı sıra kristaller, lensler, ayırıcılar ve pencereler dahil laboratuvar ekipmanları ve optik ekipmanlar üretmekte ve dağıtmaktadır.

American Elements (AE): 1997 yılında Kaliforniya'da kurulan şirketin Utah, Meksika, Çin ve Birleşik Krallık'ta araştırma ve üretim tesisleri bulunmaktadır. AE, 30.000'den fazla üründen oluşan endüstriyel kullanıma yönelik gelişmiş malzemeler üretmekte ve dağıtmaktadır. Bu ürünlere ek olarak, termal ve elektriksel analizlerin yanı sıra spektroskopiyi de içeren test ve analiz hizmetleri de sunmaktadır.

Merck: Merkezi Almanya'nın Darmstadt şehrinde bulunan Merck, farmasötik ve biyoteknolojik ilaç tedavilerinin araştırma, geliştirme ve üretimine yönelik çözümler ve hizmetler sunmaktadır. Şirket, yaşam bilimleri endüstrisine hizmet vermektedir, Biyofarmasötik üretim, endüstriyel mikrobiyoloji, yaşam bilimi araştırmaları ve su arıtma ürünleri dahil olmak üzere 300.000 çeşitten oluşan geniş bir ürün yelpazesine sahiptir. 66 ülkede faaliyetlerini sürdüren şirket, altı markayı bir araya getirmiştir. ISO 13485, ISO 14001, ISO 13485 ve ISO 50001 dahil olmak üzere çeşitli ISO sertifikalarına sahiptir

Strem Chemicals, Inc.: Yüksek saflıkta özel kimyasallar ve malzemelerin üreticisi ve tedarikçisi olan bu şirket, 1964 yılında Massachusetts'te (ABD) kurulmuştur. 2021 yılında başka bir Amerikan kimya şirketi olan Ascensus Specialities tarafından satın alınmıştır. Metal, inorganik, organometalik ve nanomateryal alanlarında 6.000'den fazla malzeme üretmektedir. Sundukları çeşitli ürünlerden bazıları arasında organik sentez için metal katalizörler, metal karboniller, metal organik kimyasal buhar biriktirme (MOCVD) ve atomik katman biriktirme (ALD) öncüleri yer almaktadır. Başta akademik, resmi ve endüstriyel araştırma ve geliştirme laboratuvarları olmak üzere, küresel müşterilere hizmet veren şirketin ürünleri mikroelektronik, kimyasallar, petrokimya ve eczacılık dahil olmak üzere çeşitli endüstrilerde uygulama alanı bulmaktadır.

PerkinElmer Inc.: 1937 yılında kurulan PerkinElmer Inc., merkezi Massachusetts'te bulunan ve laboratuvar teknolojisi ve yönetimi konusunda uzmanlaşmış bir üreticidir. Şirketin ürünleri arasında analiz cihazları, yazılım ve sarf malzemeleri yer almaktadır. Bu tür ürünler kromatografiyi, kütle spektrometrisini, moleküler ve atomik spektroskopiyi kapsamaktadır. Aynı zamanda immünoanaliz ve gıda kalitesi analizörlerinin yanı sıra eşzamanlı termal analizör (STA) de sağlarlar. Bu ürünler biyofarmasötikler, gıda güvenliği, lityum pil ve su kaynakları yönetimi gibi çeşitli endüstrilerde uygulama alanı bulmaktadır.

PerkinElmer ayrıca bilimsel laboratuvarlar için bilgi, uygulama ve hizmet çözümleri sağlayan laboratuvar hizmetleri de sunmaktadır.

Inorganic Ventures: 1985 yılında kurulan Inorganic Ventures, analitik testler için kaliteli inorganik standartlar üretme konusunda uzmanlaşmış bir üretici ve tedarikçidir. Şirket, çevresel, farmasötik ve endüstriyel testler de dahil olmak üzere çeşitli uygulamalarda kullanılan malzemeler üretmektedir. Müşteri odaklı bir yaklaşımla şirket, analitik sonuçların doğruluğunu ve güvenilirliğini artıran çözümler sunmayı amaçlamaktadır.

ESPI Metals: 1950 yılında kurulan ve merkezi Oregon'da (ABD) bulunan ESPI Metals, yüksek saflıkta metaller, metal bileşikleri ve alaşımlar konusunda uzmanlaşmış bir üreticidir. Periyodik tablodaki yonga ve parçalar, diskler, folyolar ve levhaların yanı sıra, teller ve çubuklar biçimindeki element ve alaşımlar şirketin ürünleri arasında bulunmaktadır. Havacılık ve nükleer sektörler için tasarlanmış temizlik maddeleri de üreten şirket, savunma, eğitim, yeşil enerji ve tıbbi teknoloji alanlarındaki müşterilerine hizmet vermektedir. Önemli müşteriler arasında General Electric, Harvard Tıp Okulu ve Alberta Araştırma Konseyi bulunmaktadır.

Ereztech LLC: 2010 yılında kurulan bu şirketin genel merkezi Georgia'dadır (ABD). Küresel müşterilere yönelik organometalik öncü Ar-Ge ve üretim hizmetleri sağlayıcısıdır. Ereztech ISO 9001:2015 sertifikasına sahiptir. Yüksek saflıkta gümüş sülfat ve alüminyum nitrat dahil 1.200'den fazla kimyasal bileşik ve malzeme üretmektedir. Bu malzemelerin üretimine ek olarak Ereztech, paketleme hizmeti de sunmaktadır.

Spectrum Chemical Mfg. Corp.: Spectrum Chemical MFG Corp. 1971 yılında kurulmuştur, merkezi New Jersey'dedir ve California'da (ABD) tesisleri bulunmaktadır. Kimyasal madde üretimi yapan şirket ISO 9001:2015 sertifikasına sahiptir. Analitik, biyofarmasötik, yiyecek ve içecek, kişisel bakım ve farmasötik kimyasal endüstrilerine hizmet vermektedir.

GNH India: Merkezi Hindistan'da bulunan GNH India, farmasötik ürünlerin dağıtıcısıdır. Şirket, toptan satış, ihale malzemeleri, biyolojik ürünler ve aşılarından başlayarak ilaç ticaretinin tüm yelpazesine hitap etmektedir. Şirket, kalite yönetimi sertifikasına sahiptir.

Alfa Chemistry: Alfa Kimya, bir biyoteknoloji şirketi ve grafen malzemeleri üreticisi olarak New York'ta (ABD) 2015 yılında olarak kurulmuştur. Ürün portföyünde grafen oksit, CVD grafen filmi, grafen modifikasyon hizmetleri, grafen serisi, grafen benzeri malzeme, karbon nanomalzemeleri, kuantum noktaları, gelecek nanopartiküller ve grafen transfer hizmetleri yer almaktadır. Şirket ayrıca kalite güvencesi ile özel imalat ve grafen analizi

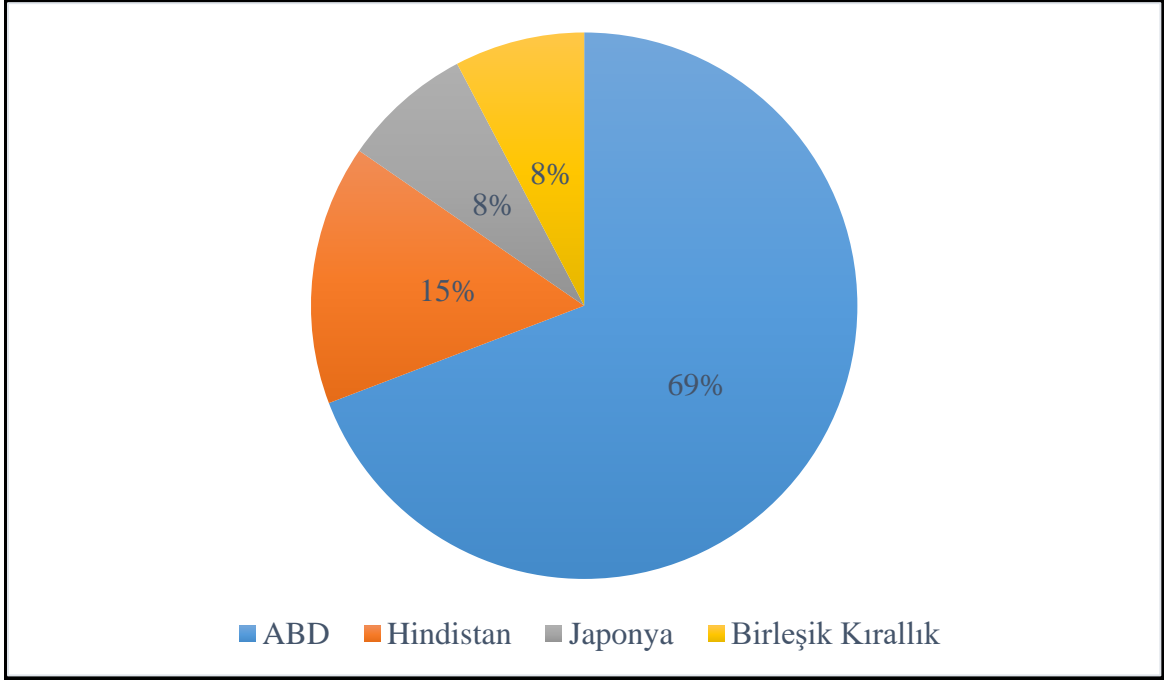
konularında da hizmet vermektedir. Ürünler enerji, dijital elektronik, çevre, tekstil, kaplama ve biyomedikal bilimi gibi çeşitli sektörlerde kullanılmaktadır.

READE: 1773 yılında İngiltere’de farmasötik kimyasal ve vernik üreticisi olarak kurulmuştur. Çeşitli formlardaki alaşımlardan oksitlere, sülfütlere, bireysel elementlere ve özel bileşiklere kadar çok sayıda malzeme üretmektedir. READE, metalürji sınıfından farmasötik ve gıda sınıfına kadar küresel kaynak kullanımı, kimyasal işleme ve paketleme hizmetleri sunmaktadır.

Kanto Chemical Co. Inc.: 1944 yılında kurulan ve merkezi Japonya’da bulunan Kanto Chemical Co. Inc., Çin, Fransa, ABD, Tayvan ve Malezya dahil olmak üzere birçok ülkede kuruluşları bulunan bir reaktif üreticisidir. Ürün portföyünde analitik reaktifler, iyonik sıvılar, iyot bileşikleri, ultra saf kimyasallar ve su analiz kitleri yer almaktadır. 1994 yılında alınan ISO 9001 de dahil olmak üzere çeşitli sertifikalara sahiptir.

Apollo Scientific Ltd.: 1993 yılında kurulmuş ve merkezi Birleşik Krallık’ta bulunan bir araştırma kimyasalları üreticisi ve tedarikçisidir. Laboratuvarlarında kimyasal sentezler gerçekleştiren Apollo Scientific, araştırma ve endüstri uygulamaları için florlu bileşiklerden florsuz yapı taşlarına kadar 100.000’den fazla kimyasal malzeme üretmektedir. Yaşam bilimi ürünleri arasında antibiyotikler ve tamponların yanı sıra, kök hücre, moleküler biyoloji ve proteomik araştırmaları için özelleştirilmiş ürünler yer almaktadır. Apollo Scientific ayrıca kızılötesi (IR) ve nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi için sarf malzemeleri üretmektedir.

Loba Chemie Pvt. Ltd.: 1975 yılındaki kuruluşundan bu yana ilaç, gıda, araştırma, hastaneler ve üniversiteler gibi endüstrilere hizmet veren Hindistan merkezli bir şirkettir. Ürünleri arasında pH göstergeleri, biyolojik lekeler, HPLC solventler, yüksek saflıkta asitler ve tetrazolyum tuzları ve türevleri bulunmaktadır. Bu ürünler pH testi, hücre ve doku boyama, kimyasal ayırma ve farmasötik üretim gibi çeşitli uygulamalara hizmet etmektedir. Şirketin ISO/IEC 17025:2017 ve ISO 9001:2015 gibi çeşitli sertifikaları bulunmaktadır.



Şekil 4. Rubidyum üreten şirketlerin ait oldukları ülkelere göre (%) dağılımı [16].

4.4. Türkiye’de Üretim Yapan Şirketler

Ülkemizde rubidyum üretimi yapıldığına ait bilgilere ulaşamamıştır [15].

4.5. Uluslararası Birlikler (Kuruluşlar)

Minerals Education Coalition (MEC): Minerals Education Coalition (Mineraller Eğitim Koalisyonu), ABD, Madencilik, Metalurji ve arama Vakfı (SME)’nin eğitim materyallerini ve etkinliklerini geliştirip sunmak ve madencilik ve mineraller hakkında kamuoyunu bilinçlendirmek için belirlenmiş programıdır [17]. Bu koalisyonun görevi, gerçeğe dayalı mineral eğitimi derslerini ve etkinliklerini belirlemek, üretmek, yaymak ve halkı madenciliğin günlük yaşamlarındaki önemi konusunda bilgilendirmek ve eğitmektir.

The Assay: Madencilik şirketleri ile ilgili yatırım haberlerini ve bilgilerini sunan bir internet sitesidir [18].

WorldWideScience.org: Ulusal ve uluslararası bilimsel veri tabanları ve portallardan oluşan küresel bir bilim kapısıdır. Enerji, tıp, tarım, çevre bilimleri ve mühendislik gibi alanlardaki en güncel bulgulara erişim sağlar [19]. WorldWideScience.org aracılığıyla erişilen bilgilerin çoğu, açık bilimi desteklemek amacıyla ücretsiz olarak mevcuttur.

Alliance for Natural Health USA: İnsan sağlığının yenilenmesine yönelik doğal yaklaşımları teşvik etmek ve korumak için çalışan bir kuruluştur [20]. Rubidyum ve benzer elementleri içeriğinde barındıran ilaçlar üzerine aydınlatıcı bilgiler sunmaktadır.

Non Ferrous Alliance (NFA): Non Ferrous Alliance (NFA) (Demir Dışı İttifakı), Birleşik Krallık merkezli çeşitli küresel metaller, değerli metaller ve mineral şirketleri de

dahil olmak üzere Birleşik Krallık'taki demir dışı metal endüstrisinin geniş bir kesitini temsil eden bir organizasyondur [21]. Bu metallerin üretiminin ve kullanımının sorumlu ve sürdürülebilir olması yönünde eğitim kurumlarıyla yakın iş birliği içinde çalışır.

Mindat: Madenler konusunda dünyanın önde gelen otoritesidir. 2000 yılından günümüze değin mineral bilgilerini toplayan, düzenleyen ve paylaşan önemli bir kaynaktır [22]. Kar amacı gütmeyen bir kuruluştur.

Mining Technology: En çok çıkarılan metal ve mineral emtialara ilişkin güncel verilerle maden arama eğilimlerini kapsayan, en son madencilik şirketi anlaşmaları ve projeleri hakkında madencilik haberleri ve ayrıntılı makaleler içeren bir internet sitesidir [23]. Merkezi Londra'da olan şirket, GlobalData plc.'nin bir parçasıdır.

Volza.com: Küresel ölçekte ihracat ithalat ticaret verileri, alıcılar ve tedarikçileri bünyesinde barındıran bir internet sitesidir [24]. İhracat ithalat şirketlerinde üst düzey yöneticilerin kolay ve ekonomik bir şekilde strateji belirlemelerine yardımcı olarak, işlerini küresel olarak büyütmelerine sağlar.

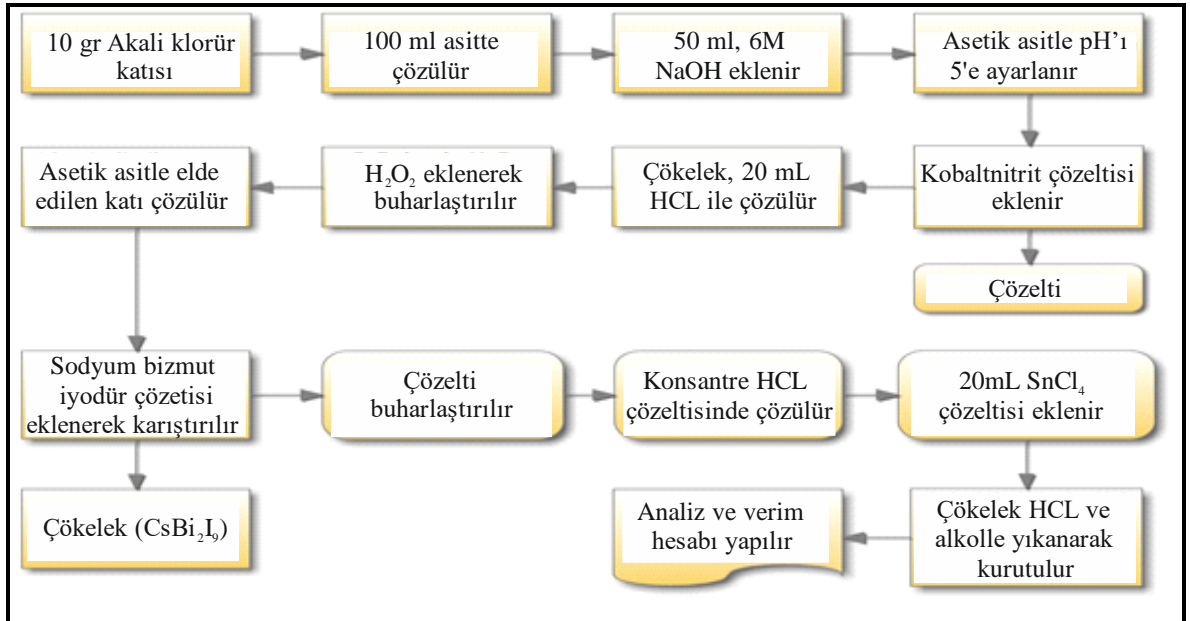
5. RUBİDYUMUN ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Rubidyum ayrılması ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde bu amaçla farklı yöntemler kullanıldığı görülmektedir. Bu yöntemler çöktürme yöntemi, ekstraksiyon yöntemi ve absorpsiyon yöntemi olarak sıralanabilir. Bu yöntemler farklı kayaç örnekleri ve alkali klorür karışımlarına uygulanmıştır [7].

Rubidyum $RbCl$, $RbClO_4$, $RbSO_4$ veya $Rb_2(PtCl_6)$ şeklinde çöktürülerek elde edilir. Rubidyumun ayrılması amacıyla kullanılan çöktürme metodu oldukça geleneksel ve zaman alıcı bir yöntemdir.

Ekstraksiyon yöntemi rubidyumun ayrılması amacıyla çalışılan yeni yöntemlerden birisidir. Bu yöntemde yapılan çalışmalarda eterler kullanılmaktadır. Bu yöntemle rubidyum oldukça yüksek verimle elde edilebilmesine karşın, kullanılan eterlerinin maliyetinin oldukça yüksektir.

Rubidyumun ayrılması amacıyla kullanılan absorpsiyon yöntemi de oldukça yenidir. Yüksek verimle rubidyumun elde edilebildiği bu yöntemde, gereken karışımın hazırlanması da oldukça kolaydır.



Şekil 5. Rubidyumun çöktürme aşamasının akım şeması [7].

6. RUBİDYUM TİCARETİ

6.1. Pazar/Piyasa ve Fiyat Durumu

Biyomedikal araştırmalarının yükselişi, rubidyum pazarını yönlendiren temel faktördür. Fotovoltaik hücreler, atomik osilatörler ve havai fişekler gibi diğer rubidyum bazlı ürünler pazarın büyümesine katkıda bulunmaktadır. Elde etme süreçlerindeki zorluklar, yüksek maliyetler ve depolamayla ilgili güvenlik endişeleri nedeniyle rubidyum pazarının büyümesi sekteye uğramaktadır. COVID-19'un 2020 yılında rubidyum piyasası üzerinde zararlı bir etkisi olmuştur. Pandemi sonrasında biyomedikal araştırma uygulamalarının genişlemesi, pazarın büyümesini sağlayan temel etken olmuştur. Rubidyum içerikli ürünlerin giderek daha fazla benimsenmesi ve teknolojinin ilerlemesi nedeniyle, pazarın yükseliş eğilimini sürdürmesi beklenmektedir.

Küresel rubidyum pazarı Tablo 5'te görüldüğü gibi saflık derecesine, uygulama alanına ve bölgelere göre üç bölüme ayrılmıştır [11].

Saflık derecesi bölümüne göre rubidyum pazarı "Teknik sınıf metal" ve "Yüksek saflıkta metal" olarak ikiye ayrılmıştır. Vakum tüplerinde ve belirli cam türlerinde kullanılan teknik kalitede metale olan talebin artması, tahmin dönemi boyunca teknik dereceli metal bölümünün rubidyum pazarın büyük bir bölümünü oluşturacağı beklenmektedir.

Uygulama alanına göre rubidyum pazarı, biyomedikal araştırma, elektronik, özel cam, piroteknik ve diğer olarak bölümlere ayrılmıştır. Fiber optik telekomünikasyon sistemlerinde ve gece görüş cihazlarında kullanılması nedeniyle, özel camlar bölümü pazarda en büyük paya sahiptir.

Bölgelere göre küresel rubidyum pazarı Kuzey Amerika, Avrupa, Asya-Pasifik, LAMEA ve Güney Amerika olarak beş bölümden oluşmaktadır. %5'lik yüksek bileşik büyüme oranı ile Kuzey Amerika bölgesi pazarda en büyük paya sahip bölgedir. Bölgede elektronik üretimi ile ilgili 2.000 civarında firma bulunmaktadır. Avrupa ikinci en büyük bölgedir ve tahmin dönemi boyunca %3,9'luk bir Yıllık Bileşik Büyüme Oranı (YBBO) ile büyüyeceği tahmin edilmektedir. Avrupa'nın en önemli sağlık pazarına sahip ve önemli ölçüde rubidyum rezervleri bulunan Almanya bu pazara öncülük etmektedir. Asya-Pasifik üçüncü büyük bölgedir. Çin, Asya-Pasifik'in en büyük rubidyum cevheri yataklarına sahiptir. Ürettiği rubidyumu ağırlıklı olarak elektronik ve tıp endüstrisinde kullanan bu ülke, bölgedeki rubidyum pazarını yönlendirmektedir.

Tablo 5. Küresel rubidyum pazarı [11].

Saflık derecesi	Uygulama alanı	Bölgeler
Teknik sınıf metal	Biyomedikal Araştırma	Kuzey Amerika ABD, Kanada, Meksika
Yüksek saflıkta kalite	Elektronik	Avrupa Birleşik Krallık, Fransa, Almanya, İtalya, İspanya, İsveç, Avusturya ve Avrupa'nın diğer bölümü
	Özel Cam	Asya Pasifik Çin, Hindistan, Japonya, Güney Kore, Avustralya, ASEAN, Rest of APAC
	Piroteknik (havai fişekler vb.)	Orta Doğu ve Afrika Güney Afrika, GCC, Mısır, Nijerya, Orta Doğu, Afrika'nın diğer bölümü
		Güney Amerika Brezilya, Arjantin, Güney Amerika'nın diğer bölümü

ASEAN: Endonezya, Malezya, Tayland, Filipinler ve Singapur'un yanı sıra Brunei, Vietnam, Laos, Kamboçya ve Myanmar, APAC: Avustralya, Brunei, Kanada, Şili, Çin, Hong Kong (Çin), Tayvan (Çin), Endonezya, Japonya, Kore, Malezya, Meksika, Yeni Zelanda, Papua Yeni Gine, Peru, Filipinler, Rusya Federasyonu, Singapur, Tayland, Amerika Birleşik Devletleri ve Vietnam, GCC: Suudi Arabistan, Bahreyn, Birleşik Arap Emirlikleri, Umman, Kuveyt ve Katar.

2023 yılında 641,81 milyon ABD doları olan küresel rubidyum pazarının %10,67 YBBO'luk bir artış ile, 2030 yılında 1.311,33 milyon ABD dolarına ulaşacağı tahmin edilmektedir [25].

2022 yılında %99,75 metal bazlı \$100,80'a satılan 1 gram rubidyum içeren ampul, %20'lik bir artışla Eylül 2023 tarihi sonunda \$121'a satılmıştır. Aynı malzemenin \$1.818,60'a satılan 100 gramlık ampulleri, 2023 yılında %19'lük bir artışla \$2.164'a satılmaya başlanmıştır. 2022 yılında 278,25 dolardan satılan %99,8 metal bazlı 10 gramlık rubidyum format hidrat içeren ampullerin fiyatı, 2023 yılında %4'lük bir artışla 290 dolara yükselmiştir.

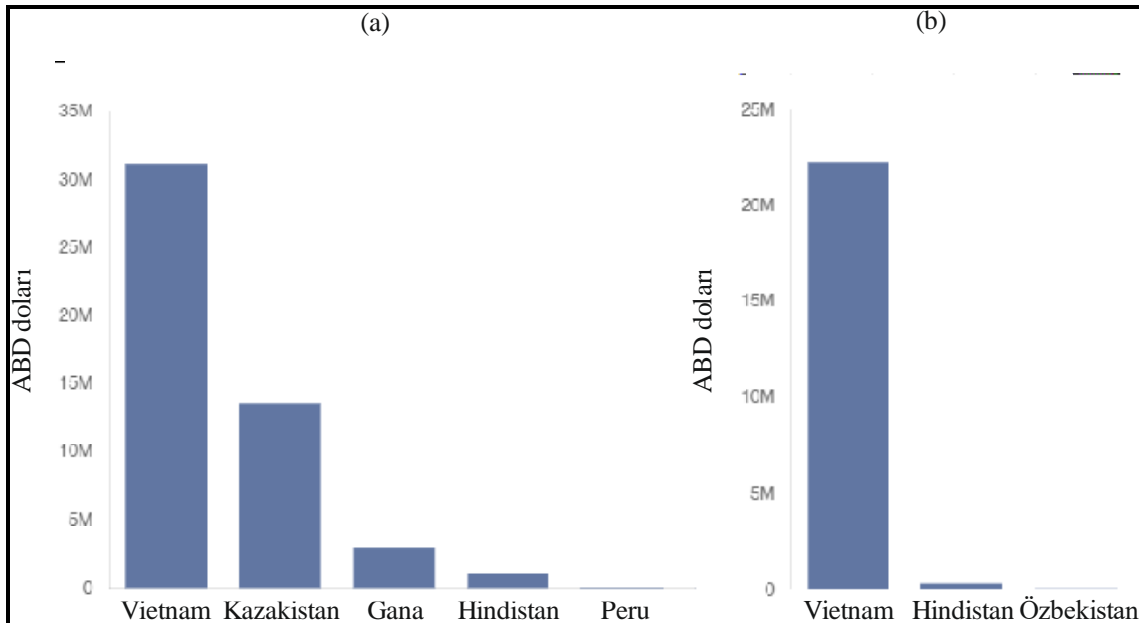
10 gram %99,8 metal bazlı rubidyum asetat, rubidyum bromür, rubidyum karbonat, rubidyum klorür ve rubidyum nitrat fiyatları 2022 fiyatlarına göre %15 ila %20 arasında

değişen artışlarla birlikte, 2023 yılında sırasıyla \$65,60, \$93,60, \$63,10, \$80,10 ve \$60,20'dan satılmıştır.

2023 yılında rubidyum-plazma standart çözeltisinin fiyatı (mililitre başına 10.000 mikrogram) 50 mililitre için 65 dolar ve 100 mililitre için 115 dolara alıcı bulmuştur [26].

6.2. Dünyada İthalat ve İhracat

2024 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada ithalatta ilk beş sırayı Vietnam (31.198.345 ABD doları), Kazakistan (13.536.604 ABD doları), Gana (3.023.318 ABD doları), Hindistan (1.118.875 ABD doları) ve Peru'nun (133.215 ABD doları) oluşturduğu belirtilmiştir [27]. İhracat sıralamasının en üst basamaklarında Vietnam (22.292.452 ABD doları), Hindistan (314.039 ABD doları) ve Özbekistan (82.065 ABD doları) bulunmaktadır (Şekil 6).



Şekil 6. Küresel ölçekte ilk sıraları oluşturan ülkelerin 2024 yılında yaptıkları rubidyum elementine ait ithalat (a) ve ihracat (b) miktarları [27].

6.3. Türkiye'de İthalat ve İhracat

Ülkemizde yapılan rubidyum ithalatı ve ihracatına yönelik verilere ulaşılamamıştır.

7. RUBİDYUMUN ÇEVRE VE İNSAN SAĞLIĞINA ETKİLERİ

7.1. Rubidyumun Çevresel Etkileri

Rubidyumun bilinen bir biyolojik rolü yoktur. Metabolizma üzerinde hafif bir uyarıcı etkisi vardır. Potasyum ve rubidyum minerallerde ve toprakta bir arada bulunur. Toprakta potasyum eksikliği olduğu durumlarda, şeker pancarı gibi bazı bitkiler ilave rubidyumu bünyelerine katarlar. Bu şekilde besin zincirine giren rubidyum, günlük 1-5 mg arası rubidyum alımına neden olur [28] [29]

Çevreye zarar verdiği yönünde herhangi bir bulguya rastlanılmamıştır.

7.2. Rubidyumun İnsan Sağlığı Üzerindeki Etkileri

Rubidyumun insan sağlığı üzerindeki etkilerini akut etkiler ve kronik etkiler olarak iki bölümde incelemek mümkündür [30].

7.2.1. Akut sağlık etkileri

Malzeme yutulduktan sonra ağız boşluğunda ve gastrointestinal sistemde kimyasal yanıklara neden olabilir. Materyal "yutulduğunda zararlı" olarak sınıflandırılmamıştır.

Gözde doğrudan temastan sonra kimyasal yanıklara ve ciddi göz hasarlarına neden olabilir.

Malzeme cilt ile doğrudan temas ettikten sonra kimyasal yanıklara ve iltihaplanmalara yol açar. Emilimi takiben sistemik etkiler ortaya çıkabilir. Açık kesikler, aşınmış veya tahriş olmuş cilt, bu malzemeye maruz bırakılmamalıdır.

Solunduğunda solunum yolu tahrişine ve akciğer hasarına neden olabilir. Solunum fonksiyon bozukluğu, hava yolu hastalıkları ve amfizem veya kronik bronşit gibi rahatsızlıkları olan kişiler, aşırı partikül konsantrasyonları solunduğunda hastalıkları daha güç tedavi edilir. Küçük metal oksit parçacıklarının solunması sonucunda ani susuzluk, metalik kötü tat, boğaz tahrişi, öksürük, yorgunluk gibi rahatsızlıklar meydana gelir. Baş ağrısı, bulantı ve kusma, ateş veya titreme, huzursuzluk, terleme, ishal ve aşırı idrara çıkma görülebilir [28] [29].

7.2.2. Kronik sağlık etkileri

Solunum yolunun tahriş edici maddelere uzun süre maruz kalması sonucunda, solunum güçlüğü ve ilgili sistemik sorunları içeren solunum yolları hastalıkları oluşabilir. Uzun süreli mesleki maruziyet sonucunda organları veya biyokimyasal sistemleri içeren sağlık etkileri meydana gelebilecektir. Sistemik rubidyum, değişmiş davranış ve manik-depresif durumlar üretir ve tiroid tarafından iyot alımını bozar.

8. DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER

Rubidyum, Rb sembolü ile gösterilen, 37 atom numarasına sahip alkali metallere grubundan bir kimyasal elementtir. 1861 yılında Gustav Kirchhoff ve Robert Bunsen tarafından Almanya'da keşfedilmiştir. Potasyum ve sezyumun kimyasal özelliklerine benzer özellikler gösterir. Potasyuma oranla çok ender bulunur. Adı, parlak kırmızı spektroskopik çizgilerinden dolayı, en koyu kırmızı anlamına gelen Latince rubidus'tan gelmektedir. Rubidyum yer kabuğunda en çok bulunan elementlerden bir tanesidir. Doğada serbest metal olarak bulunamayacak kadar reaktiftir. Doğal olarak çok az miktarlarda rubidyum oksit içeren lösit, pollusit ve zinnwaldit minerallerinde bulunur.

Fiber optik telekomünikasyon sistemlerinde ve gece görüş cihazlarında kullanılan özel camlar, radyasyon tespit cihazları ve tıbbi görüntüleme ekipmanları rubidyumun kullanıldığı başlıca alanlardır. Rubidyum tuzları seramiklerde ve havai fişeklerde kullanılır. Uzay araçları için iyon motorlarında, buhar türbinlerinde çalışma sıvısı olarak ve vakum tüplerinde alıcı olarak potansiyel kullanım alanları vardır.

Lepidolit ve polusit gibi rubidyum içeren mineral kaynakları küresel ölçekte yeterli derecede bulunmaktadır. Afganistan, Avustralya, Kanada, Çin, Danimarka, Almanya, Japonya, Kazakistan, Namibya, Peru, Rusya, Birleşik Krallık, Amerika Birleşik Devletleri ve Zambiya'da önemli rubidyum içeren pegmatit oluşumları tespit edilmiştir. Tuzlu sular önemli rubidyum kaynaklarıdır. 2023 yılında küresel ölçekte pazar büyüklüğü 2,9 kilotona ulaşan rubidyum pazarının, 2032 yılına kadar 3,9 kilotona ulaşması beklenmektedir.

Stanford Advanced Materials, American Elements, Strem Chemicals, IncPerkinElmer IncInorganic Ventures, ESPI Metals; Ereztech LLC Spectrum, Chemical Mfg. Corp., GNH IndiaAlfa Chemistry, READE isimli şirketler küresel rubidyum pazarında üst sıralarda yer alan şirketlerdir. Küresel ölçekte ihracat ithalat ticaret verileri, alıcılar ve tedarikçileri bünyesinde barındıran uluslararası kuruluşlar ve internet sitelerinin önemlileri Minerals Education Coalition (MEC), The Assay, WorldWideScience.org, Alliance for Natural Health USA, Non Ferrous Alliance, Mindat, Mining Technology, Volza.com'dur.

Ülkemizdeki rubidyum elementinin rezerv ve kaynaklarına ait bir bilgiye rastlanılmamıştır. Espey bölgesi borlu kil atıklarının 1.000 ppm'in üzerinde rubidyum içermesi, bu elementin kazanımında borlu killerin bir kaynak olabileceğini göstermektedir.

Rubidyum ayrılması ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde, farklı yöntemlerin uygulandığı görülmektedir. Bu yöntemler çöktürme yöntemi, ekstraksiyon yöntemi ve absorpsiyon yöntemi olarak sıralanabilir.

Uygulama alanına göre rubidyum pazarı; biyomedikal araştırma, elektronik, özel cam, piroteknik ve diğer olarak bölümlere ayrılmıştır. Fiber optik telekomünikasyon sistemlerinde ve gece görüş cihazlarında kullanılması nedeniyle, özel camlar bölümü pazarda en büyük paya sahiptir. Biyomedikal araştırma uygulamalarının yükselişi, rubidyum pazarını yönlendiren temel faktördür. Kuzey Amerika bölgesi küresel rubidyum pazarında en büyük paya sahip bölgedir. Oldukça pahalı olan rubidyum metali gramla satılmakta ve birim fiyatları metalin saflığına göre değişmektedir. 2023 yılında 641,81 milyon ABD doları olan küresel rubidyum pazarının %10,67 YBBO'luk bir artış ile, 2030 yılında 1.311,33 milyon ABD dolarına ulaşacağı tahmin edilmektedir. Rubidyum aşırı derecede reaktif bir metaldir. Havada kendiliğinden tutuşur ve suyla şiddetli reaksiyona girerek serbest kalan hidrojeni ateşe verir. Bu nedenle, vücudumuzda termal yanıklara neden olabilir. Yutulması halinde orta derecede zehirlidir. Cilt nemi ile kolayca reaksiyona girerek rubidyum hidroksit oluşturur, bu da gözlerde ve ciltte kimyasal yanıklara neden olur. Aşırı maruz kalmanın belirti ve semptomları cilt ve göz yanıkları olarak ortaya çıkar. Kilo alamama, ataksi, aşırı tahriş, cilt ülserleri ve aşırı sinirlilik hallerine neden olur. Maruziyetin artması durumunda kalp hastaları, potasyum dengesizliği ortaya çıkar. Rubidyumun bilinen bir biyolojik rolü yoktur. Bazı durumlarda, rubidyum besin zincirine girerek vücudumuza az miktarlarda da olsa ilave rubidyum alımına neden olur. Hiçbir olumsuz çevresel etkisi bildirilmemiştir.

Rubidyum kaynakları tüm dünyada sınırlıdır ve ihtiyaç arttıkça bu metallerin fiyatları da artmaktadır. Rb metali ve bileşikleri oldukça değerli olup, dünyada sınırlı sayıdaki ülkelerde üretimi yapılmaktadır. Rubidyum elementi ile ilgili ülkemizde yapılan bilimsel çalışma sayısı oldukça azdır. Türkiye'nin bu kapsamda yapması gereken, konu ile ilgili çalışmalarını arttırarak, kaynaklarını ve üretim yöntemlerini belirlemektir. Başlangıçta, pilot üniteler kurularak bu kaynakların verimlilikleri değerlendirilmelidir. Elde edilen sonuçlar ekonomik sınırlar içinde kalırsa, yerinde kurulacak tesisler ile ülke ekonomisine katkı sağlanmalıdır.

KAYNAKLAR

- [1] <http://213.232.8.42/TR/Genel/Metal.aspx?F6E10F8892433CFF679A66406202CCB0B971E71BA2225309>, 26 March 2024.
- [2] <https://fizikhaber.com/2023/04/atom-numarasi-37-olan-rubidyum-elementini-taniyalim/>, 27 March 2024.
- [3] <https://tr.wikipedia.org/wiki/Rubidyum>, 26 March 2024.
- [4] <https://www.mindat.org/element/Rubidium>, 25 March 2024.
- [5] Xing, P., Wang, C., Chen, Y., Ma, B. "Rubidium extraction from mineral and brine resources: A review". Hydrometallurgy Cilt 203 (August 2021): p. 11. doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105644, 26 March 2024.
- [6] <https://www.chemicalaid.com/element.php?symbol=Rb&hl=tr>, 27 March 2024.
- [7] Baydır, A., Erdoğan, Y. "Rubidyumun Çeşitli Kayaçlardan ve Alkali Klorür Karışımlarından Ayrılması Amacıyla Yapılan Çalışmalar". Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi (May 2013): pp. 9-18. 10.5578/fmbd.5344, 28 March 2024.
- [8] <https://www.thoughtco.com/rubidium-facts-rb-or-element-37-606588>, 2 April 2024.
- [9] <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/cesium-and-rubidium-statistics-and-information>, 28 March 2024.
- [10] Ertan, B., Erdoğan, Y. "Emet - Espey Bölgesindeki Borlu Killerde Eser Element Tayini". DPÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi No. 33 (Mayıs 2014): pp. 25-32. ISSN – 1302 – 3055, 28 Mart 2024.
- [11] <https://www.stellarmr.com/report/Rubidium-Market/1192>, 1 April 2024.
- [12] <https://www.imarcgroup.com/rubidium-market>, 1 April 2024.
- [13] <https://www.researchandmarkets.com/reports/5936247/rubidium-market-report-production-process>, 1 April 2024.
- [14] <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/rubidium-market>, 1 April 2024.
- [15] Arslan, İ., Yiğit, E., Özel, P. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı. Devlet Planlama Teşkilatı; 2001, 1 Nisan 2024 .
- [16] <https://us.metoree.com/categories/7069/>, 1 April 2024.
- [17] <https://mineralseducationcoalition.org/elements/rubidium/>, 2 April 2024.

- [18] <https://www.theassay.com/news/aldoro-identifies-world-class-rubidium-potential-at-niobe/>, 2 April 2024.
- [19] <https://worldwidescience.org/topicpages/r/rubidium+93.html>, 2 April 2024.
- [20] <https://anh-usa.org/depression-amino-acids-and-rubidium/>, 2 April 2024.
- [21] <https://www.nfalliance.org.uk/non-ferrous-metal/what-is-non-ferrous-metal/>, 2 April 2024.
- [22] <https://www.mindat.org/min-52496.html>, 2 April 2024.
- [23] <https://www.mining-technology.com/sector/commodity/minor-metals/rubidium/>, 2 April 2024.
- [24] <https://www.volza.com/p/rubidium/>, 3 April 2024.
- [25] <https://www.giiresearch.com/report/ires1315818-rubidium-market-by-production-process-product-type.html>, 4 April 2024.
- [26] <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/cesium-and-rubidium-statistics-and-information>, 3 April 2024.
- [27] <https://www.thetradevision.com/global/rubidium-import-export-data>, 07 June 2024.
- [28] <https://www.lenntech.com/periodic/elements/rb.htm>, 4 April 2024.
- [29] <https://scienceinfo.com/rubidiumrb-element-important-properties/>, 5 April 2024.
- [30] <https://datasheets.scbt.com/sc-258089.pdf>, 4 April 2024.

GERMANYUM



İçindekiler

1. GİRİŞ	1
1.1. Genel Özellikler	1
1.1.1. Fiziksel özellikler	1
1.1.2. Kimyasal özellikleri	1
1.2. Germanyumun Tarihçesi	5
1.3. Germanyumun Kullanım Alanları	7
2. GERMANYUM YATAKLARININ OLUŞUMU	9
3. GERMANYUMUN REZERV VE KAYNAK DURUMU	12
3.1. Dünya Rezervleri ve Kaynakları	12
3.2. Türkiye Rezervleri ve Kaynakları	17
4. GERMANYUMUN ÜRETİM DURUMU	18
4.1. Dünyada Üretim Miktarı	18
4.2. Türkiye’de Üretim Miktarı	18
4.3. Dünyada Üretim Yapan Şirketler	18
4.4. Türkiye’de Üretim Yapan Şirketler	20
4.5. Uluslararası Birlikler (Kuruluşlar)	21
5. GERMANYUMUN ÜRETİM YÖNTEMLERİ	23
6. GERMANYUM TİCARETİ	24
6.1. Pazar/Piyasa ve Fiyat Durumu	24
6.2. Dünyada İthalat ve İhracat	27
6.3. Türkiye’de İthalat ve İhracat	28
7. GERMANYUMUN ÇEVRE VE İNSAN SAĞLIĞINA ETKİLERİ	29
8. DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER	31
KAYNAKLAR	33

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1. Germanyumun temel özellikleri	4
Tablo 2. Germanyumun izotopları	5
Tablo 3. Germanyumun basit bileşikleri ve mineral isimleri	6
Tablo 4. Germanyum içeren yatakların jenetik tipleri	10
Tablo 5. Değişik araştırmacılar tarafından gerçekleştirilen çalışmalardan derlenmiş farklı magmatik kaya türlerinin germanyum içerikleri (ppm)	11
Tablo 6. Germanyum içeren minerallerin isimleri, germanyum içerikleri (%), kimyasal formülleri ve moleküler ağırlıkları	14
Tablo 7. Germanyumun geri kazanımı için gerekli olan kalıntılar ve yan ürünler	17
Tablo 8. Küresel ölçekte germanyum ticareti yapan kuruluşlar	19

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. 2x3 cm boyutlarında ve 12 gr ağırlığındaki saf germanyumun (a) ve en büyüğü 5 cm uzunluğunda olan germanyum kristallerinin görünümleri .	2
Şekil 2. Germanyumun kristal yapısı .	3
Şekil 3. Germanyumun atom yapısı.	3
Şekil 4. Bazı kayaç türlerinin ve cevherlerin germanyum içerikleri .	11
Şekil 5. Ge içeren mineraller: argyrodit (a), reniyerit (b), germanit (c), briartit (d) .	15
Şekil 6. Dünyadaki Ge içeren yatak türleri ve maden işletmelerinin dağılımı	16
Şekil 7. Tek kristal germanyum külçeleri	21
Şekil 8. Pirometalurjik yolla (a) konsantreden dioksit ve tertraklorüre, dioksitten ultra saf metalik germanyuma (b) kadar üretim akışının örneği .	23
Şekil 9. 2030 yılında germanyum pazarının ulaşacağı pazar büyüklüğü .	24
Şekil 10. Germanyum pazarın 2022 yılında türe göre yapılan sınıflandırmasında yer alan bölümlerin pazar büyüklükleri	25
Şekil 11. Germanyum pazarının 2022 yılında uygulamaya göre yapılan sınıflandırmasında yer alan bölümlerin pazar büyüklükleri	26
Şekil 12. Germanyumun 2012-2024 yılları arasındaki fiyat değişimleri .	27
Şekil 13. Küresel ölçekteki germanyum ithalat ve ihracatı .	27
Şekil 14. Küresel ölçekte ilk sıraları oluşturan ülkelerin 2024 yılında yaptıkları germanyum elementine ait ithalat (a) ve ihracat (b) miktarları	28

1. GİRİŞ

Germanyum; yer kabuğunda nadir olarak bulunan ve geleceğin stratejik madenleri arasında yer alan bir elementtir. Önemi ve kullanım alanları her geçen gün artmaktadır. Özellikle nanoteknoloji gibi bilim dalları başta olmak üzere, pek çok bilim dalı için oldukça önemli ve değerlidir. Petrol gibi diğer emtialara göre çok daha küçük olan germanyum pazarı, stratejik kullanım alanlarından dolayı etkisi oldukça büyüktür. Elementin sahip olduğu kimyasal özellikler nedeniyle, günümüzde stratejik maden olarak birçok teknolojiye kullanılmaktadır. Her bölümü bir elemente ait olmak üzere, üç ayrı bölümden oluşan bu çalışmanın üçüncü bölümünü germanyum elementine ait bilgiler oluşturmaktadır.

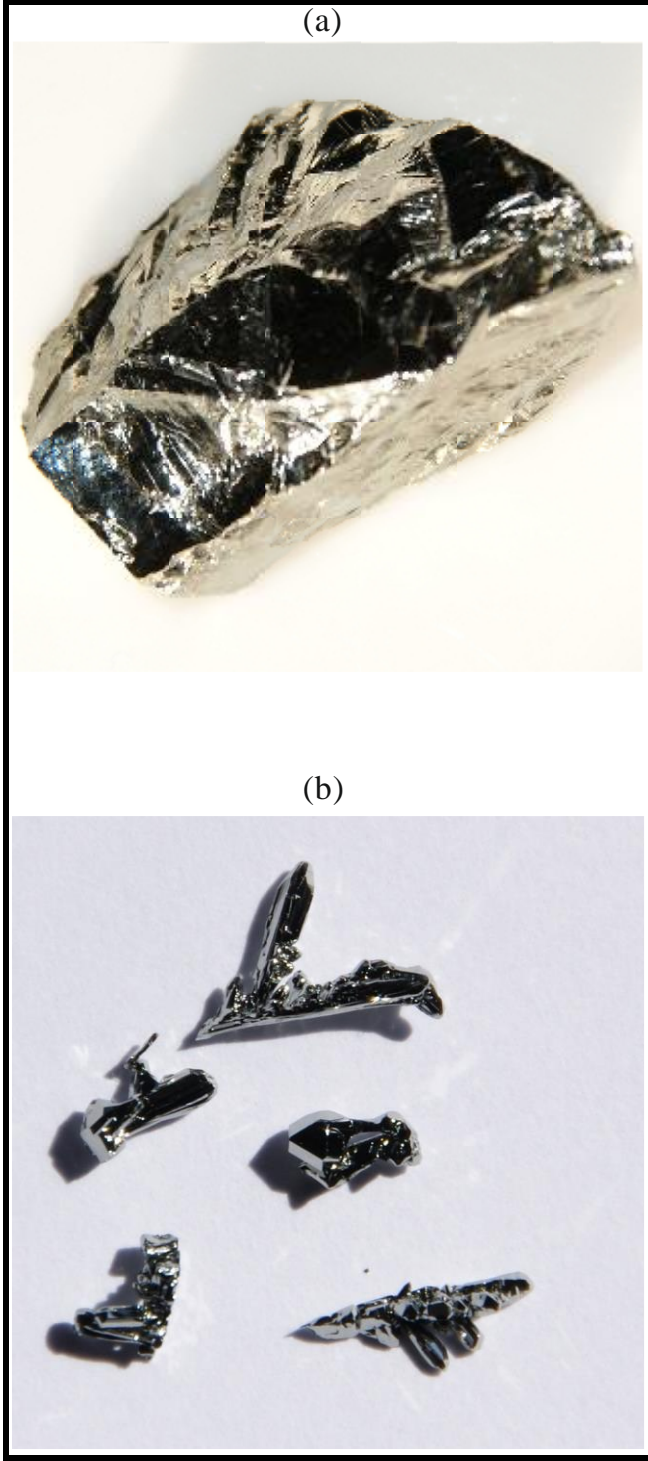
1.1. Genel Özellikler

1.1.1. Fiziksel özellikler

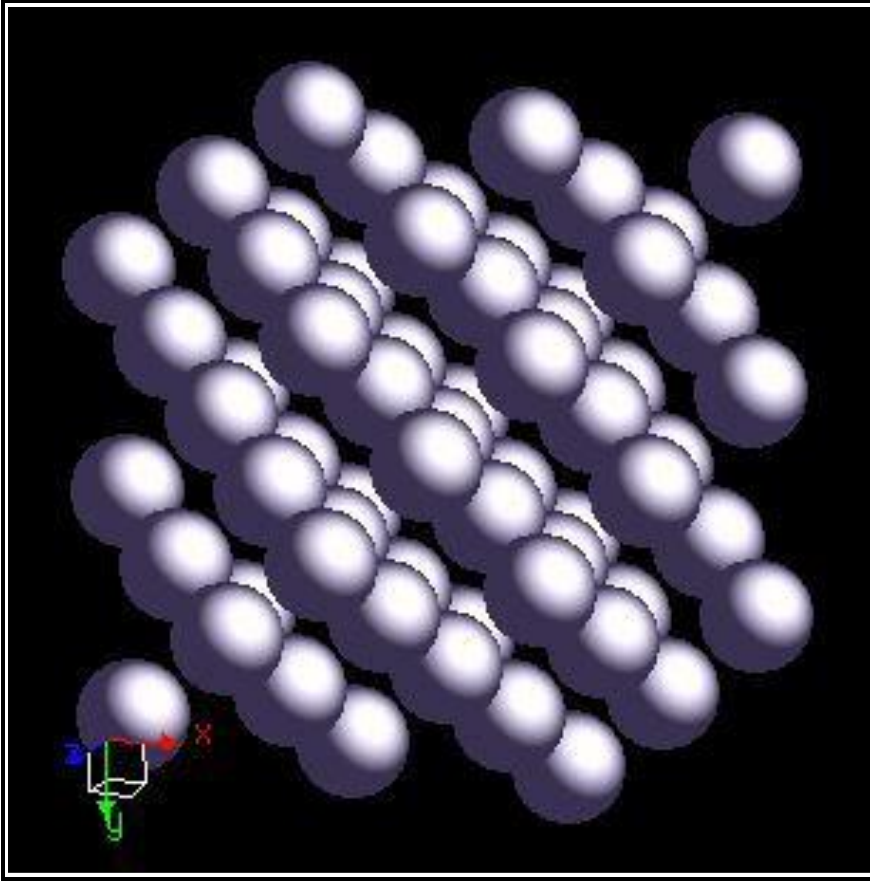
Germanyum; sembolü “Ge” olan kimyasal elementtir. Yarı metalik, yani metal ile ametaller arasında özellikler gösteren bu element, aynı zamanda bir yarı iletkenidir. Bir yalıtkan ve bir iletken arasında elektriksel iletkenliğe sahiptir. Saf germanyum, düşük sıcaklıklarda yalıtıcıdır. Oda sıcaklığında zayıf iletkenlik özelliği gösterir. Periyodik cetvelde dördüncü grupta olup, silisyum ve kalay arasında bulunur. Germanyum (+2) ve (+4) değerliklerini alır. Saf germanyum sert, parlak, gri-beyaz ve kırılğan bir yapıya sahiptir (Şekil 1a) [1]. Elmasa benzer kristalleşme gösterir (Şekil 1b) [1]. Kübik birim hücrede köşe ve yüz merkezinde bir atom bulunur ve birim hücrenin içinde dört atom vardır. İçteki bir atom, köşedeki atomdan uzay köşegeninin dörtte biri kadar uzaklaşan bir uzay köşegenini kaplar (Şekil 2) [2]. Fiziksel özellikleri bakımında silikona benzemektedir. Yoğunluğu $5,323 \text{ g/cm}^3$ tür. Atom numarası 32 ve atom ağırlığı 72,59’dur. Erime noktası 937°C ve kaynama noktası 2.800°C ’dir. Germanyum normal ışığa karşı şeffaf değilken, kızılötesi ışınlarla karşı oldukça şeffaftır. Yani görünür dalga boylarını geçirmez, kızılötesi dalga boylarını geçirir. Oda sıcaklığında katı fazda bulunmaktadır. Donma noktasının altında katılaştıkça hacmi genişler. Germanyumun temel özellikleri Tablo 1’de verilmiştir [3].

1.1.2. Kimyasal özellikleri

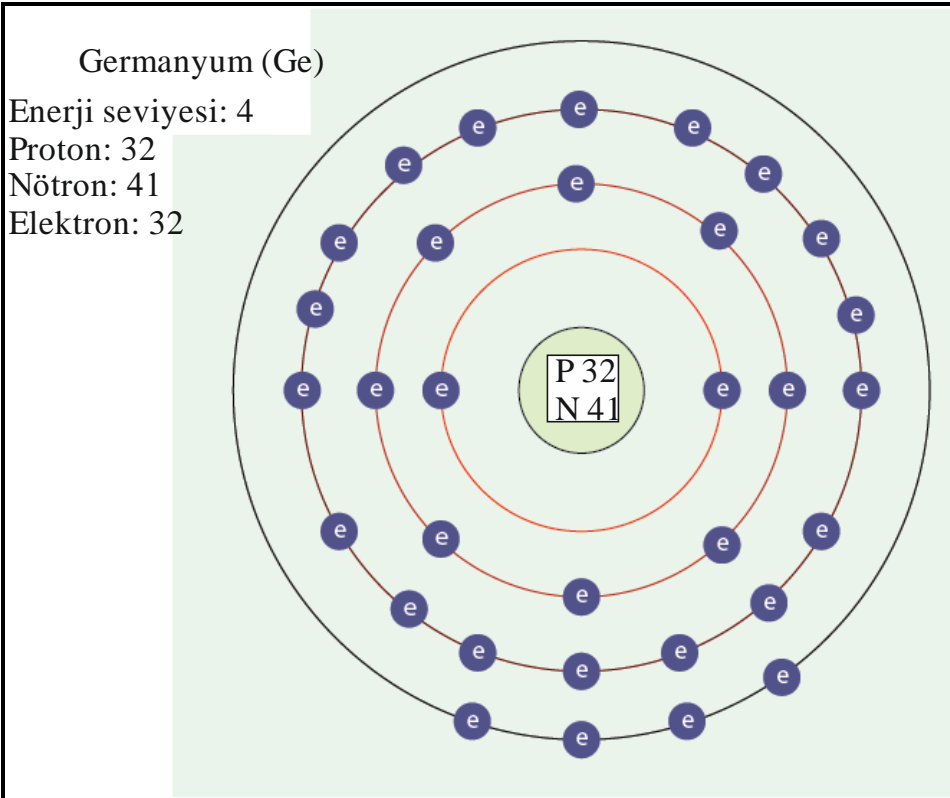
Germanyumun kimyasal özellikleri, fiziksel özelliklerinde olduğu gibi, silikona benzemektedir. Bir metaloit olan germanyum havada ve suda duraylıdır. Atomları 32 elektron, 32 proton ve dış kabukta 4 değerli elektrona sahiptir [4]. Germanyumun atom yapısının görünümü Şekil 3’te verilmiştir [5]. Kütle numaraları 70 ile 76 arasında değişen 5 adet kararlı, yine kütleleri 65 ile 78 arasında değişen ve yarılanma süreleri nispeten kısa olan 9 adet radyoaktif izotopu vardır (Tablo 2) [6]. En yaygın olanı Germanyum-74’tür. Yapay izotopları da bulunmaktadır. $600-700^\circ\text{C}$ ’de havada oksitlenir.



Şekil 1. 2x3 cm boyutlarında ve 12 gr ağırlığındaki saf germanyumun (a) ve en büyüğü 5 cm uzunluğunda olan germanyum kristallerinin görünümleri [1].



Şekil 2. Germanyumun kristal yapısı [2].



Şekil 3. Germanyumun atom yapısı [5].

Organik formları zehirli değildir. Ancak inorganik formları zehir içerir. Bu sebeple sağlık alanında organik formları kullanılabilir. Halojenlerle şiddetli reaksiyonlara girer. Nitrik asit ve derişik sülfürik asit içerisinde çözünür. Su, klorür asidi, seyreltik alkalilerle çözünmez.

Tablo 1. Germanyumun temel özellikleri [3].

Temel özellikleri		Fiziksel özellikleri	
Atom numarası	32	Maddenin hâli	Katı
Element serisi	Metaloitler	Yoğunluk	5,323 g/cm ³
Grup, periyot, blok	14, 4, p	Sıvı haldeki yoğunluğu	5,60 g/cm ³
Görünüş	Gümüş grisi	Ergime noktası	938,25 °C
Kütle numarası	72,59 g/mol	Kaynama noktası	2.833 °C
Elektron dizilimi	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	Ergime ısısı	36,94 kJ/mol
Enerji seviyesi başına	2, 8, 18, 4	Buharlaşma ısısı	334 kJ/mol
Elektronlar	CAS kayıt numarası	Isı kapasitesi	23,222 J/(molK)
Atom özellikleri		Diğer özellikleri	
Kristal yapısı	Elmas yapı	Elektrik direnci	nΩ·m (20°C'de)
Yükseltgenme seviyeleri		Isıl iletkenlik	60,2 W/(mK)
Elektronegatifliği	Pauling ölçeği	Isıl genleşme	6 µm/(mK) (25°C'de)
İyonlaşma enerjisi	762 kJ/mol	Ses hızı	5.400 m/s ('de)
Atom yarıçapı	125 pm	Mohs sertliği	6
Atom yarıçapı (hes.)	125 pm	Vickers sertliği	MPa
Kovalent yarıçapı	122 pm	Brinell sertliği	MPa
Van der Waals yarıçapı	pm		

Tablo 2. Germanyumun izotopları [6].

Germanyum izotopları				
İzotop	Doğada bulunma miktarı (%)	Yarılanma ömrü	Yarılanma çeşidi	Yarılanma ürünü
⁶⁸ Ge	Yapay	270,8g	ε	⁶⁸ Ga
⁷⁰ Ge	%21,23	Kararlı		
⁷¹ Ge	Yapay	11,26g	ε	⁷¹ Ga
⁷² Ge	%27,66	Kararlı		
⁷³ Ge	%7,73	Kararlı		
⁷⁴ Ge	%34,94	Kararlı		
⁷⁶ Ge	%7,44	1,78×10 ²¹ y	β-β-	⁷⁶ Se

g: gün, y: yıl

Germanyumun iki önemli bileşiği germanyum tetraklorür (GeCl₄) ve germanyum oksittir. GeCl₄, germanyumun klor gazı ile yakılmasından elde edilir. Karbon tetraklorüre benzeyen bir sıvıdır. Germanyum dioksit (GeO₂) ve germanyum monoksit (GeO) olarak isimlendirilen iki adet germanyum oksidi bilinmektedir. GeO₂, germanyum disülfidin (GeS₂) kavrulmasıyla elde edilebilen ve suda çok az çözünen, ancak almanatlar oluşturmak için alkalilerle reaksiyona giren beyaz bir tozdur. Germanyum monoksit, GeO₂'in Ge metali ile yüksek sıcaklıkta reaksiyona girmesi sonucunda elde edilebilir. Germanyumun birçok organik bileşikleri de yapılmıştır. Germanyumun basit bileşenleri ve bunların mineral isimleri Tablo 3'te sunulmuştur [6].

1.2. Germanyumun Tarihçesi

Germanyum, 130 yıldır bilinen bir elementtir [7]. Dimitri Mendeleev, 1871 yılında element tablosundaki boşluklardan hareket ederek varlığını tahmin ettiği germanyumun ilk olarak "ekokardiyum" olabileceğini belirtmiştir. Daha sonra bu elementin silikona benzerliği dikkate alınarak "ekasilikon" olduğu görüşleri ileri sürülmüştür.

Tablo 3. Germanyumun basit bileşikleri ve mineral isimleri [6].

Germanyumun basit bileşikleri ve mineral isimleri			
Bileşikler	İsimler	Formül	Değerlik
Nitritler	Trigermanyum tetranitrit	Ge_3N_4	+4
	Germanyum sülfid	GeS	+2
Sülfidler	Germanyum disülfid	GeS_2	+4
	Germanyum selenit	GeSe	+2
Selenidler	Germanyum diselenit	GeSe_2	+4
	Germanyum tellurit	GeTe	+2
Telluridler	Germanyum tetrahidrit	GeH_4	+4
	Digermanyum hekzahidrit	Ge_2H_6	+3
Hidratlar	Germanyum diflorit	GeF_2	+2
	Germanyum tetraflorit	GeF_4	+4
Floridler	Germanyum diklorit	GeCl_2	+2
	Germanyum tetraklorit	GeCl_4	+4
Kloridler	Germanyum tetrabromit	GeBr_4	+4
	Germanyum diiyodit	GeI_2	+2
Iodidler	Germanyum tetraiyodit	GeI_4	+4
	Germanyum oksit	GeO	+2
Oksidler	Germanyum dioksit	GeO_2	+4

1886 yılında Alman kimyager Clemens Winkler, sülfütlü mineral olan argirodit üzerindeki deneyleri sırasında germanyumu keşfetmiştir. Winkler, argirodit üzerindeki analizlerinde birkaç ay boyunca mineral üzerinde saflaştırma teknikleri uygulamış ve germanyumu ayırıştırarak saf germanyum elde etmiştir. Winkler, keşfettiği metalin ismini doğduğu ülke olan Almanya'ya atfen Latince "Germania" sözcüğünden türeyen "germanyum" olarak belirlemiştir.

1930'ların sonlarına kadar zayıf iletken bir metal olduğu düşünülen germanyum, 1945 yılından sonra, yarı iletken özelliklerinin belirlenmesi üzerine ekonomik olarak önemli hale gelmiştir. İkinci Dünya Savaşı sırasında, çoğu diyot olmak üzere bazı özel elektronik cihazlarda az miktarda germanyum kullanılmıştır. Savaş sırasında radar dalgalarını tespit etmek için gerekli olan nokta temaslı Schottky diyotlarının üretiminde ise önemli ölçüde germanyum kullanılmıştır. İlk silikon-germanyum alaşımları 1955 yılında elde edilmiştir. 1945 yılından önce izabe tesislerinde her yıl yalnızca birkaç yüz kilogram üretilen germanyum, 1950'lerin sonunda dünya çapındaki yıllık üretimi 40 metrik tona ulaşmıştır. 1960'ların sonlarına doğru elektronik cihazlarda kullanılmaya başlanan germanyum, son yıllarda hayatımızın birer parçası olmayı başarmıştır. Germanyum ve bileşikleri 1970'lerden itibaren beslenmede ve sağlık alanlarında çeşitli şekillerde kullanılmaktadır [8].

Keşfedilmesinin ardından 1940'lı yıllara kadar önemi pek bilinmeyen germanyum elementi, tarihsel süreç içerisinde incelendiğinde özellikle 1945 yılından itibaren oldukça büyük önem kazanmaya başlamıştır. Gelişmiş elektronik ve optikte kullanımından dolayı, germanyum teknolojik açıdan günümüzde kritik bir unsur olarak kabul edilir. Küresel germanyum üretiminin %60'ını kontrol eden Çin, dünyanın tedarik zincirleri üzerinde hakim bir konuma sahiptir. 3 Temmuz 2023 tarihinde, aniden germanyum ihracatına kısıtlamalar getirerek batılı müttefikleri ile ticari gerilimleri tırmandırmıştır.

1.3. Germanyumun Kullanım Alanları

Piyasada bulunan ilk germanyum diyot ve bipolar transistörlerin üretimi için, bu alanlarda silikonla yer değiştirene kadar, yarı iletken olan tek kristal formdaki germanyum elektronik malzeme üretimi için ihtiyaç duyulan önemli bir malzeme olmuştur [9]. Günümüzde, yüksek frekans teknolojisinde (örneğin silikon germanyum bileşik yarı iletken) ve detektör teknolojisinde (örneğin bir X ışını detektörü olarak) yaygın olarak kullanılır. Galyum arsenitli (GaA'lar) güneş pilleri bazen germanyum gofretlerden yapılırlar.

Polikristal veya monokristal germanyumdan yapılmış camlar, mercek sistemleri ve kızılötesi geçirgenliği olan kalkologid camları olarak adlandırılan optik camlar şeklindeki kızılötesi optik uygulamalar germanyumun ikinci ana uygulama alanını oluşturmaktadır.

Uygulamalar askeri ve sivil gece görüş cihazlarının yanı sıra termal görüntüleme kameralarını içerir.

Diğer önemli kullanımlar, optik fiberlerin ve polyester fiberlerin üretimindedir. Germanyum ve germanyum oksit, kızılötesi spektroskoplarda ve son derece hassas kızılötesi detektörler dahil diğer optik ekipmanlarda kullanılır. Ayrıca geniş açılı kamera lensleri ve mikroskop objektiflerinin yapımında ihtiyaç duyulur. Nükleer tıp ve nükleer teknoloji alanlarında gereksinim duyulan bir hammaddedir.

Hastalığın seyri üzerindeki olumlu etkileri henüz bilimsel olarak kanıtlanamamasına rağmen, bikarboksietil germanyum seskioksit (Ge-132) maddesi kanser, kronik yorgunluk sendromu, bağışıklık zayıflığı, AIDS, hipertansiyon, artrit ve gıda alerjileri dahil olmak üzere birçok hastalıkta bir diyet takviyesi olarak kullanılmaktadır. Ancak, Almanya ve Avusturya gibi birçok AB ülkesinde, diyet takviyelerine mineral kaynağı olarak germanyum eklenmesine izin verilmemektedir.

Germanyum dioksit ayrıca polietilen tereftalat (PET) üretiminde polimerizasyon için kullanılır. Yüksek parlaklığa sahip olması nedeniyle bu polyester, özellikle Japonya'da tercih edilmektedir. Amerika Birleşik Devletleri'nde (ABD) polimerizasyon katalizörleri olarak kullanılmamaktadır [3]. Son yıllarda germanyum, değerli metal alaşımlarında oldukça fazla miktarlarda kullanılmaktadır. Örneğin, som gümüş alaşımlarında kararma direncini artırır ve çökelme sertleşmesini iyileştirir. Argentium isimli kararmaz bir gümüş alaşımı %1,2 oranında germanyum içerir. Tek kristalli yüksek saflıktaki germanyumdan yapılan yarı iletken detektörler, havaalanı güvenliğinde radyasyon kaynaklarını kesin olarak tanımlayabilmektedir. Yansıtma, nötron ve yüksek enerjili X-ışını uygulamalarında silikona göre daha avantajlıdır. Gama spektroskopisi ve karanlık madde arama detektörlerinde yüksek saflıktaki germanyum kristalleri kullanılır. Germanyum kristalleri ayrıca X-ışını spektrometrelerinde fosfor, klor ve kükürt tayininde kullanılır.

Avrupa Komisyonu germanyumunu yalnızca yüksek ekonomik önemi nedeniyle değil, aynı zamanda endüstriyel üretiminin az olması nedeniyle Avrupa Birliği (AB) üyeleri için kritik öneme sahip hammaddeler listesine dahil etmiştir.

2. GERMANYUM YATAKLARININ OLUŞUMU

Germanyum, doğada serbest bir metal olarak bulunmaz. Oksitlenmiş ve sülfürlü metalik yataklarda, kömür yakıldıktan sonra ortaya çıkan yan ürünlerde ve çeşitli kayalarda eser miktarda bulunur [10].

Germanyum Missisipi Valley-Tip (MVT) yataklarda, Volcano sedimanter tip yataklarda (VHMS), linyit yataklarında, gossan-tip Cu-Zn-Pb sülfid yataklarında ve az da olsa damar-tip Au-Ag cevherleşmeleriyle birlikte bulunmaktadır. Kömür yataklarında genellikle 8-200 ppm arasında, sfaleritlerde 100 ppm'den daha fazla miktarlarda bulunmaktadır. Damar-tip yataklarda genellikle yapısal kontrollü epijenetik kökenli cevherleşmeler olarak karşımıza çıkmaktadır. Missisipi-Tip yataklarda genellikle kireçtaşı, dolomit ve diğer karbonatça zengin çökeller içerisinde tespit edilmişlerdir. Denizaltı ortamlarında sinjenetik ve/veya diyajenetik olarak oluşmuş volkano-sedimanter tip yataklar içerisindeki volkanik ve klastik çökellerde bulunmaktadır [11]. Tablo 4'te germanyum içeren yatakların jenetik tipleri verilmiştir [12].

Germanyum, barındırıldığı jeolojik ortama bağlı olarak siderofil, litofil, kalkofil ve/veya organofil davranış sergileyebilir. Fe_2O_3 ve Fe_3O_4 gibi demir oksitlerin bünyelerinde yüksek miktarda germanyum bulundurmaları, bu elementin siderofil bir davranış gösterdiğine işaret etmektedir. Germanyumun kıta kabuğunda okyanus kabuğu ve üst mantoya göre az da olsa daha fazla miktarda zenginleşmesi, litofil davranışı sergilemektedir. Germanyumun kalkofilik özelliği, Zn ve Cu açısından zengin sülfid hidrotermal sistemlerde görülmektedir. Kömür ve linyit yataklarında germanyumun zenginleşmesi, germanyumun organofil özellik taşıdığını göstermektedir. Değişik kaynaklardan derlenmiş farklı magmatik kaya türlerinin içerdiği germanyum miktarları Tablo 5'te verilmiştir [13]. Kayaç ve cevherlerin içerisinde bulunan germanyum miktarının grafiksel görünümü Şekil 4'te sunulmuştur [14].

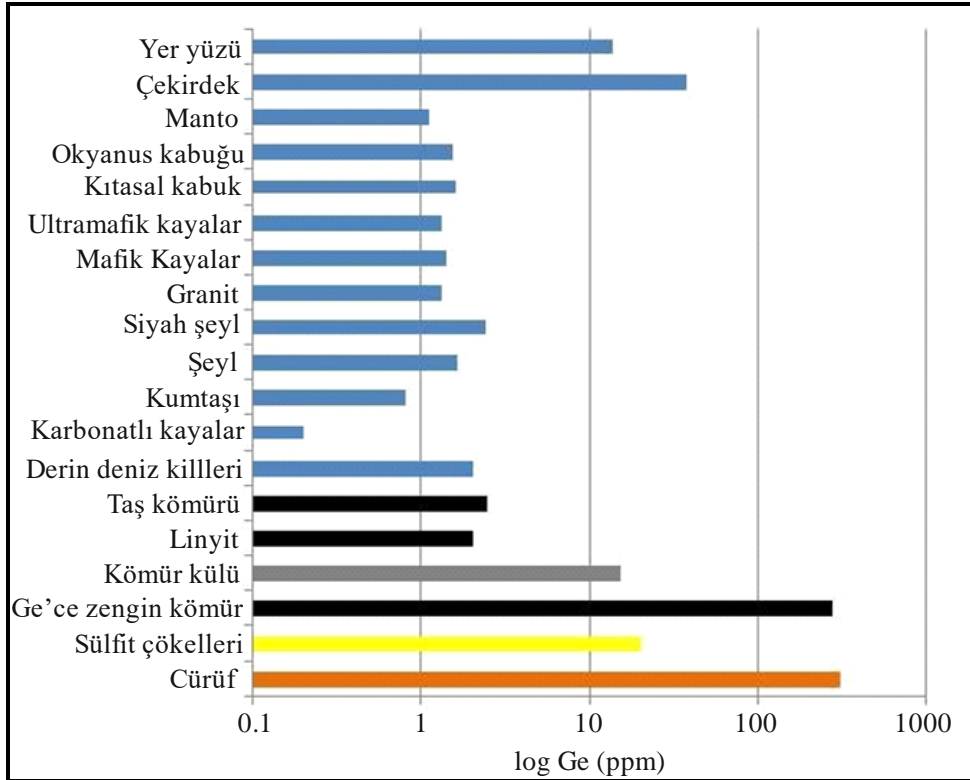
Tablo 4. Germanyum içeren yatakların jenetik tipleri [12].

Mineralizasyon işlemi	Jenetik tipler
I. Pegmatitik	1. Nadir metal pegmatitleri
II. Pnömatolitik-hidrotermal	2. Grayzenler (kalay-beril ve florit içerenler) 3. Skarnlar (Cu, Cu-Mo, polimetalik, Fe ve Au yatakları)
III. Hidrotermal	4. Kasiterit-demir-silikat formasyonları 5. Kasiterit-sülfür formasyonları 6. Cu-Mo formasyonları 7. Pirit formasyonları (sülfür-, bakır-, pirit-, polimetalik) 8. Arsenik-bakır-polimetalik formasyonlar 9. Polimetalik formasyonlar 10. Karbonatlı kayalar içindeki Pb-Zn yatakları (Mississippi vadisi tipi) 11. Subvolkanik intrüzyonlarla ilişkili Sn-Ag yatakları
IV. Sedimanter	12. Fosil kömürler ve karbonlu formasyonlar 13. Demir cevherleri (metamorfize olmuş sedimanter ve volkanosedimanter kayalar) 14. Bakır içeren şeyller ve kumtaşları

Tablo 5. Değişik araştırmacılar tarafından gerçekleştirilen çalışmalardan derlenmiş farklı mağmatik kayaç türlerinin germanyum içerikleri (ppm) [13].

Kaya türü	Germanyum miktarı (ppm)	Kaynak
Yeryüzü	1.4	Webelement*
Kondirit	33	Anders & Grevesse (1989)
Havai bazaltı	1.1–1.5	Argollo & Schilling (1978)
Granit	1–3	Wedepohl et al. (1972)
Alkali kayalar	1–3	Wedepohl et al. (1972)
Riyolitik cam	2.2–3.9	Webelement*
Granit	0.5–4.0	Anders & Grevesse (1989)

*: www.webelements.com



Şekil 4. Bazı kayaç türlerinin ve cevherlerin germanyum içerikleri [14].

3. GERMANYUMUN REZERV VE KAYNAK DURUMU

3.1. Dünya Rezervleri ve Kaynakları

Germanyum, çinko veya bakır-çinko cevherlerinin bir yan ürünü olarak elde edilmektedir. Dünya’da işletilen ve işletilmeye hazır çinko cevherlerinin germanyum içerikleri tam olarak bilinmediği için, toplam dünya rezervi hakkında kesin bilgi verilememektedir. Bunlara ilaveten, kömürün yakılması sırasında baca tozlarına karışan germanyum da büyük bir potansiyel oluşturmaktadır [12]. ABD Maden Bürosu (The US Bureau of Mines) Kanada, ABD, Avrupa ve Afrika’da bulunan toplam germanyum rezervlerinin 2.150 ton civarında olduğunu tahmin etmektedir. Bu miktarın 450 tonu ABD’de, 200 tonu is Zaire’de bulunmaktadır [15].

Çoğunlukla sülfidler olmak üzere, yaklaşık 30 mineralin germanyum içerdiği bilinmektedir. Bu minerallerin isimleri, germanyum içerikleri (%), kimyasal formülleri ve moleküler ağırlıkları Tablo 6’da verilmiştir [16]. Germanyum, Zn-sülfid yapılarında (3.000 ppm’ye kadar) ve Cu sülfürlerde (5.000 ppm’ye kadar) ikame edici bir elementtir. Ayrıca oksitlerde (7.000 ppm’ye kadar), hidroksitlerde (5.310 ppm’ye kadar), fosfatlarda, arsenatlarda, vanadatlarda, tungstatlarda ve sülfatlarla ikame edici bir element olarak bulunur. Germanyum ayrıca argyrodit, germanit, renierit veya briartit gibi nadir minerallerde de oluşabilir. Bu minerallerin görünüşleri Şekil 5’te sunulmuştur [6].

Bir önceki bölümde de belirttiği gibi, germanyum içeren cevherler, Cu ve Zn’nin yanı sıra Au, Pb ve Ag içeren çeşitli yataklarda bulunmaktadır. Önemli miktarlarda Ge içeren yatak türleri arasında volkanojenik masif sülfür (VMS), sedimanter ekshalatif (SEDEX), Mississippi Vadisi tipi (MVT), Pb-Zn (İrlanda tipi Zn-Pb yatakları dahil) ve Kipushi tipi Zn yatakları bulunur. Karbonat kayaçlarında, polimetallik Zn-Sn damarında ve kömür yataklarında germanyum mevcuttur. Dünyadaki germanyum içeren yatak türlerinin ve maden işletmelerinin dağılımı Şekil 6’da verilmiştir [17].

VMS yatakları önemli Zn, Cu, Pb, Ag, Au ve Ge kaynaklarıdır. Denizaltı volkanik ortamlarında deniz tabanında veya deniz tabanına yakın bir yerde polimetallik masif sülfür mercekleri olarak oluşurlar. Bazı metal içeriği, Au içeriği veya ana kaya litolojisine göre sınıflandırılırlar. Kanada’da 350’ye yakın, dünya çapında ise 800’den fazla bilinen VMS yatakları bulunmaktadır. Tüm VMS yatak türleri arasındaki en yaygın benzerlik hem okyanus deniz tabanı yayılımını hem de yay ortamlarını içeren genişlemeli tektonik ortamlarda oluşmuş olmalarıdır. Tortul-ekshalatif (SEDEX) yatakları, tabakalı mineralizasyon içeren tabular Zn-Pb-Ag yatakları olarak meydana gelirler. Şeyl, karbonat veya organik açıdan zengin kırıntılı kayalarda içerebilir. Genellikle kumtaşı ve konglomera bakımından

zengindir. SEDEX yataklarının çoğu ya amfibolit-granülit fasiyesinde metamorfizmaya uğrayan iki modlu volkanik ve kırıntılı tortul katmanlarda, ya da çoğunlukla karbonlu çört, şeyl ve silt taşlarından oluşan havzadaki denizel, ince taneli tortul kayaçlarda bulunur. SEDEX yatakları sülfütlü, karbonatlı, baritli ve kuvarslı içerir. En yaygın sülfütlü minerali pirittir. Ancak, ana cevher mineralleri her zaman sfalerit ve galendir. SEDEX yatakları Pb ve Zn rezervlerinin %50'sini ve bu metallerin küresel üretiminin yaklaşık %25'ini oluşturmaktadır. Küresel ölçekte bilinen tenör ve tonaj rakamlarına sahip 120'den fazla SEDEX yatağı bulunmaktadır.

Mississippi Vadisi tipi (MVT) yatakları Tennessee'deki Gordonsville-Elmwood Zn-Pb bölgesinde bulunur. Bu yataklardaki Zn konsantrasyonları ortalama 400 ppm germanyum içermektedir. ABD'deki diğer MVT yataklarındaki sfaleritler içerisinde ortalama 50 ppm germanyum bulunmaktadır. Çin'de (Yunnan Eyaleti) bulunan Huize MVT yatağı, Çin'deki en büyük MVT yatağıdır. Kayda değer miktarda germanyum içeren önemli karbonatlı Zn-Pb-Cu yatakları Demokratik Kongo Cumhuriyeti'nde bulunmaktadır.

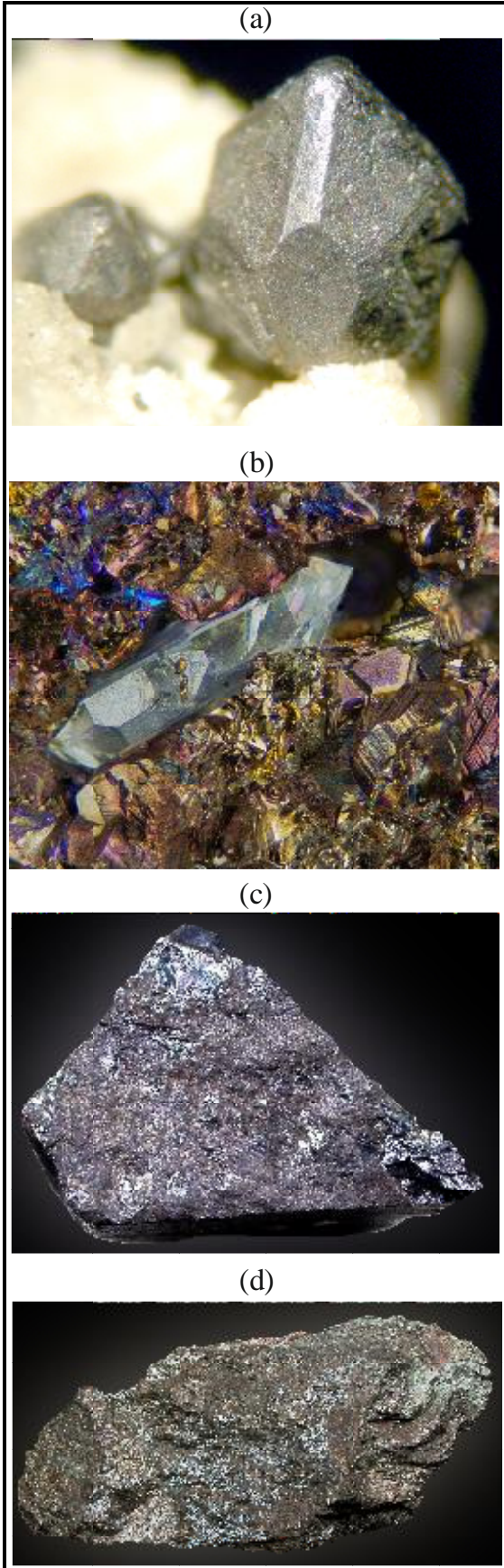
Kömür ve linyit yatakları da önemli bir germanyum kaynağıdır. Lincang linyit madeni (Yunnan Eyaleti), yılda 16 metrik ton yüksek kaliteli GeO_2 üretmekte ve bunun %90'ını ihraç etmektedir. Fay zonları boyunca sıcak su kaynakları olarak Miyosen havzalarına boşalan hidrotermal akışkanlar, ortamda bulunan germanyumu linyit damarları içerisinde zenginleştirerek bu yatakları meydana getirmişlerdir.

Germanyum içeren kömürlerin yanması ve/veya gazlaştırılmasından sonra arta kalan yan ürünler ve kalıntılar da germanyum kaynakları olarak değerlendirilir. Bazı kömürlerin yanma ve gazlaştırma işlemleri sonucu oluşan uçucu külleri önemli miktarlarda germanyum içerebilir (Tablo 7) [16]. Aynı şekilde germanyum, sülfütlü cevherlerinin bir yan ürünü olarak elde edilir. Cevher işleme sonrası elde edilen kalıntılar (örneğin, eritme bacası tozu) da potansiyel bir germanyum kaynağıdır.

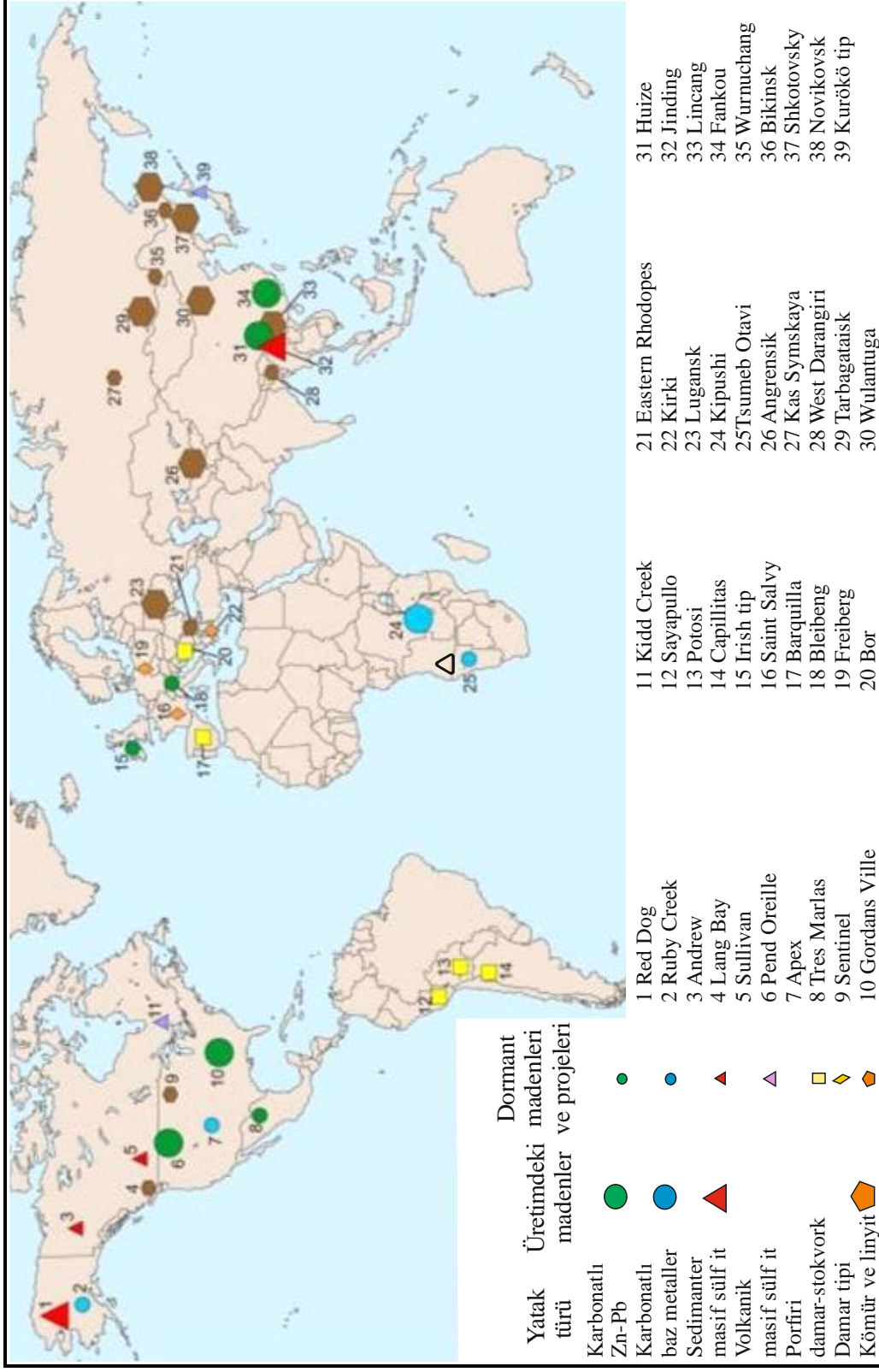
Tablo 6. Germanyum içeren minerallerin isimleri, germanyum içerikleri (%), kimyasal formülleri ve moleküler ağırlıkları [16].

Ge (%)	Mineral adı	Kimyasal formül	MA
%69,41 Ge	Argutit	GeO ₂	104,61
%53,91 Ge	Eyselit	Fe ⁺⁺⁺ Ge ⁺⁺⁺⁺ ₃ O ₇ (OH)	401,40
%45,27 Ge	Otjisumeit	PbGe ₄ O ₉	641,63
%35,78 Ge	Bartelkeit	PbFe ⁺⁺ Ge ₃ O ₈	608,87
%31,50 Ge	Stottit	Fe ⁺⁺ Ge(OH) ₆	230,50
%24,49 Ge	Karboirit-III	Fe ⁺⁺ Al ₁₂ GeO ₅ (OH) ₂	296,43
%23,59 Ge	Krieselit	(Al,Ga) ₂ (Ge,C)O ₄ (OH) ₂	230,81
%22,36 Ge	Karboirit-VIII	Fe ⁺⁺ (Al,Ge) ₂ O[(Ge,Si)O ₄](OH) ₂	292,20
%22,31 Ge	Brunogeierit	(Ge ⁺⁺ ,Fe ⁺⁺)Fe ⁺⁺⁺ ₂ O ₄	244,11
%18,57 Ge	Briartit	Cu ₂ (Zn, Fe)GeS ₄	390,97
%16,49 Ge	Barkulit	Cu ₂ CdGeS ₄	440,38
%13,42 Ge	Schaurteit	Ca ₃ Ge ⁺⁺⁺⁺ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ •3.(H ₂ O)	541,06
%10,83 Ge	Karrarait	Ca ₃ Ge(OH) ₆ (SO ₄)(CO ₃)•12H ₂ O	670,75
%10,79 Ge	Maikainit	Cu ₂₀ (Fe,Cu) ₆ Mo ₂ Ge ₆ S ₃₂	3.296,63
%10,15 Ge	Germanokolusit	Cu ₁₃ V(Ge,As) ₃ S ₁₆	1.609,66
%10,03 Ge	Polkovisit	(FePb) ₃ (GeFe) _{1-x} S ₄	470,48
%9,86 Ge	Ovamboit	Cu ₂₀ (Fe,Cu,Zn) ₆ W ₂ Ge ₆ S ₃₂	3.470,24
%9,78 Ge	Morozeviçzit	(Pb,Fe) ₃ Ge _{1-x} S ₄	705,33
%9,10 Ge	Germanit	Cu ₂₆ Fe ₄ Ge ₄ S ₃₂	3.192,14
%7,89 Ge	Katamarkait	Cu ₆ GeWS ₈	902,31
%7,76 Ge	Putzit	(Cu _{4,7} Ag _{3,3})GeS ₆	925,86
%7,62 Ge	İtoit	Pb ₃ [GeO ₂ (OH) ₂](SO ₄) ₂	952,35
%7,21 Ge	Fleisherit	Pb ₃ Ge(SO ₄) ₂ (OH) ₆ •3(H ₂ O)	1.006,40
%6,58 Ge	Renierit	(Cu,Zn) ₁₁ (Ge,As) ₂ Fe ₄ S ₁₆	1.655,51
%6,44 Ge	Argyrodit	Ag ₈ GeS ₆	1.127,95
%5,60 Ge	Kalvertit	Cu ₅ Ge _{0,5} S ₄	495,06
%2,90 Ge	Tsumgallit	GaO(OH)	100,05
%2,71 Ge	Mathewrogersite	Pb ₇ (Fe,Cu)Al ₃ GeSi ₁₂ O ₃₆ •(OH,H ₂ O) ₆	2.678,79
%1,30 Ge	Koluzit	Cu ₁₂₋₁₃ V(As,Sb,Sn,Ge) ₃ S ₁₆	1.673,29
%0,32 Ge	Kadmoindit	CdIn ₂ S ₄	-

MA: moleküler ağırlık (birimleri olmayan saf bir sayıdır).



Şekil 5. Ge içeren mineraller: argyrodit (a), reniyerit (b), germanit (c), briartit (d) [6].



Şekil 6. Dünyadaki Ge içeren yatak türleri ve maden işletmelerinin dağılımı [17].

Tablo 7. Germanyumun geri kazanımı için gerekli olan kalıntılar ve yan ürünler [16].

Ge taşıyan kalıntılar/yan ürünler.	Ge mineral fazları *	Ge içeriği (mg/kg)
Zn rafinerisi artığı	TE	3.620
Cu-kek	TE	700
Kömür uçucu külü	GeO ₂	4.986
Uçucu külün gazlaştırılması	GeO ₂ , GeS ₂ , GeSnS ₃	<500
Cu eritme baca tozu	TE	417
Atık optik fiberler	RE	1.100

*: X-ışını kırınımı yoluyla elde edilen mineral fazlar, TE: Tespit Edilmedi, RE: Rapor Edilmedi

3.2. Türkiye Rezervleri ve Kaynakları

Türkiye'nin germanyum rezervleri bilinmemektedir [12] [18].

4. GERMANYUMUN ÜRETİM DURUMU

4.1. Dünyada Üretim Miktarı

Dünyadaki yıllık toplam germanyum üretimi 135 bin ton civarındadır. Germanyum üretiminin yüzde 70'ini oluşturan Çin ilk sırada yer almaktadır. Rusya %4, ABD %2,5 ve diğer ülkeler %23 oranında üretim yaparak Çin'i takip etmektedir [11].

4.2. Türkiye'de Üretim Miktarı

Ülkemizde ticari anlamda germanyum üretimi yapılmamaktadır [12]. Yapılan çalışmalarda az miktarlarda üretilen germanyumun ekonomik değeri bulunmamaktadır.

4.3. Dünyada Üretim Yapan Şirketler

10 farklı ülkede bulunan 24 tanınmış germanyum üreticisi Tablo 8'de verilmiştir [19]. Bu şirketlerden bazılarına ait bilgiler aşağıda sunulmuştur.

NV Umicore SA: 1805 yılında Belçika'da kurulan şirket malzeme bilimi, kimya ve metalürji alanlarındaki uygulamalara yönelik gelişmiş malzemeler üretmektedir. Ürün yelpazesi katalizörleri, metal alaşımlarını, bileşikleri ve çinko ürünlerini kapsamaktadır. Ayrıca kuruluş, geri dönüşüm işlemleri gerçekleştirmektedir. Metallerinin önemli bir kısmı geri dönüştürülmüş kaynaklardan, üretim hurdalarından, müşterilerden ve çeşitli sektörlerden gelen artıklardan ve kendi operasyonlarından çıkan malzemelerden gelmektedir.

Teck Cominco: Teck Cominco, germanyumunu Alaska'daki Red Dog madeninde üretilen çinko konsantresinden elde etmektedir. Malzeme, yan ürünler olarak germanyum ve indiyumun geri kazanılması için Kanada'da işlenir. Bu şirket, konsantreyi işlemek ve germanyumun geri kazanılması için 2004 yılında işletmelerine hammadde sağlayacak olan Pend Oreille Pb/Zn yatağını geliştirmiştir. Bakır ve çinko gibi birincil ürünlerin yanı sıra, Kanada'da yalnızca iki firma şu anda çinko işleme faaliyetlerinden germanyum ve indiyum gibi yan ürünler üretmektedir.

Demir Dışı Metaller Genel Araştırma Enstitüsü, Çin: 1952 yılında kurulan Demir Dışı Metaller Genel Araştırma Enstitüsü Çin'deki demir dışı metal endüstrisinde güçlü temel yetkinliğe sahip büyük bir Ar-Ge organizasyonu ve yüksek teknoloji merkezidir. Yüksek teknoloji şirketleri, yatırım şirketleri, yayıncılık ve hizmet şirketleri dahil olmak üzere 40'tan fazla kurumsal üyesi vardır. Çin genelinde Pekin, Hebei, Shandong, Şangay, Anhui, Sichuan, Chongqing, Fujian'ın yanı sıra İngiltere ve Kanada'da da Ar-Ge ve üretim üslerine sahiptir.

Metaleurop SA: Metaleurop SA, kurşun ve çinko eritme, geri dönüşüm ve ilgili ürün ve yan ürünlere odaklanan, dünya lideri bir metalürji şirkettir. Şirket, başta Fransa ve

Almanya’da olmak üzere İspanya, Fas ve Belçika’da da yedi adet birincil ve ikincil (geri dönüşüm) izabe tesisi ve dökümhane işletmektedir. Metaleurop’un 1996 yılında dört birincil ve ikincil eritme tesisi aracılığıyla 252.000 ton çinko üretmiştir.

PPM Saf Metaller GmbH: PPM Saf Metaller GmbH elektronik, optoelektronik, fotovoltaik ve PET endüstrileri için yüksek saflıkta demir dışı metaller ve bunların bileşiklerini üretmektedir. Üretimleri arasında son derece saf metaller ve antimon, arsenik, kadmiyum, bakır, galyum, germanyum, indiyum, kurşun, tellür ve kalay elementlerinin bileşikleri de bulunmaktadır.

Krasnoyarsk Demir Dışı Metaller: Krasnoyarsk Demir Dışı Metaller isimli şirket dünyanın en büyük platin grubu, altın ve gümüş rafine metal üreticisidir. Krasnoyarsk, endüstriyel ölçekte tüm değerli metalleri çıkarır, mineral ve ikincil hammaddeleri işler. Krasnoyarsk’ın rafine etme bölümü külçe, granül, toz ve kimyasal bileşikler formunda değerli metaller üretir.

Tablo 8. Küresel ölçekte germanyum ticareti yapan kuruluşlar [19].

Ülke	Şirket ismi	Ürün
Belçika	NV Umicore SA (eski adıyla Union Miniere)	Germanyum metali
Kanada	Argento Plata Metals Ltd. (AÇIK)	Germanyum metali
	Teck Cominco Metals Ltd. (BC)	Germanyum dioksit
Çin (Devlete ait)	Pekin Transistor Malzeme İşleri	Metal ve dioksit
	Emei Yarı İletken Malzeme Fabrikası	Metal ve dioksit
	Demir Dışı Metaller Genel Araştırma Enstitüsü	Germanyum
	Huidong Kurşun-Çinko Madeni	Germanyum metali
	Şanghay Bakır ve Kurşun Rafinerisi	Germanyum metali
	Şanghay İzabe Tesisi	Germanyum metali
	Shaoguan İzabe Tesisi	Germanyum metali
	Tianjin Yarı İletken Malzeme Fabrikası	Metal ve dioksit
	Yunnan Huize Kurşun-Çinko Madeni	Germanyum metali
Fransa	Metaleurop SA	Germanyum

Tablo 8 (devamı). Küresel ölçekte germanyum ticareti yapan kuruluşlar [19].

Ülke	Şirket ismi	Ürün
Almanya	Metaleurop GmbH	Germanyum metali
	PPM Saf Metaller GmbH	Metal ve dioksit
	Rhur-Zink GmbH	Germanyum metali
Rusya	Krasnoyarsk Demir Dışı Tesisi	Germanyum metali
	Mednogorsk Bakır ve Kükürt Fabrikaları	Almanya konsantre
İspanya	Asturiana de Zinc SA (ana şirket—Xstrata plc)	Germanyum dioksit
Ukrayna	Zaporozhye Titanyum ve Magnezyum İşleri	Metal ve dioksit
Birleşik Krallık	Meldform Metaller Ltd.	Metal ve dioksit
ABD	Eagle-Picher Endüstrileri (OH)	Germanyum metali
	Germanium Corp. Amerika (ana şirket—Indium Corp.)	Germanyum metali
	Alloys & Metals Inc. (MI)	Germanyum metali

Kaynak: Dünya Demir Dışı Metal İşleri (Metal Bülteni), Roskill Yayınları.

Eagle-Picher: Merkezi Joplin, Missouri’de bulunan Eagle-Picher, en ileri teknolojiyi ve yenilikçi süreçleri kullanarak piller üreten, ABD’ye ait bir pil teknolojisi şirkettir. 1843 yılında madencilik ve kurşun işletmesi olarak kurulan şirket, 1922 yılında akü pazarına girmiştir.

Germanium (Indium) Corporation: Bu şirket rafine edilmiş germanyumun yanı sıra, germanyum tetraklorür ve germanyum oksit gibi germanyum bileşikleri de satmaktadır.

4.4. Türkiye’de Üretim Yapan Şirketler

TÜBİTAK tarafından desteklenen bir proje kapsamında yapılan çalışmalar sonucunda tek kristal germanyum külçelerinin geliştirilmesi başarılmıştır (Şekil 7) [20]. Bu kapsamda, görüntüleme sistemlerinde mercekle olarak kullanılmak üzere, ilk pilot üretim tamamen yerli olarak gerçekleştirilmiştir.

Son yıllarda Orta Doğu Teknik Üniversitesi (ODTÜ) tarafından ÇİNKUR işletme atıkları üzerinde yapılan bir çalışmada, atıklarda Cu, Zn ve Cd ile birlikte 1.000 ppm kadar germanyum olduğu belirlenmiştir. Yapılan liç işlemleri sonucu germanyumun %90 verimle

çözeltiye alınabileceği görülmüştür. Çözültiden kazanma yöntemleri uygulanarak germanyum kazanılabileceği saptanmıştır [12].

Kayseri'deki bir çinko tesisinde bazı cevherlerden germanyum içeriğinin çıkarılmasına yönelik başarılı çalışmalar yapılmıştır [18].



Şekil 7. Tek kristal germanyum külçeleri [20].

4.5. Uluslararası Birlikler (Kuruluşlar)

Global Civil Society Database (Küresel Sivil Toplum Veri tabanı)-UIA: UIA, uluslararası kar amacı gütmeyen kuruluşlar hakkında önde gelen bilgi sağlayıcısıdır [21]. Açık Yıllığın (Open Yearbook) amacı, uluslararası sivil toplum kuruluşlarının (International Non-Governmental Organizations-INGO'lar) ve hükümetler arası kuruluşların (Intergovernmental Organizations-IGO'lar) faaliyetlerini teşvik etmektir.

Germanium Reach Consortium: Kimyasalların kayıt değerlendirilmesi ve yetkilendirilmesi anlamına gelen "Reach", mevcut maddelere ilişkin Avrupa mevzuatının (93/793/EC) yerine geçer [22]. Merkezi Helsinki'de bulunan AB Kimyasallar Ajansı (The EU Chemicals Agency-ECHA) tüm programı denetleyip yönetmektedir.

The Minor Metals Trade Association (MMTA): MMTA, nadir bulan metaller sektörünün her alanında aktif olarak yer alan şirketleri kapsayan, üyeliklerinin çıkarlarına fayda sağlamaya ve bunları geliştirmeye hizmet eden, kar amacı gütmeyen uluslararası bir kuruluştur [23]. 1973 yılında kurulan birlik, günümüzde 49 adet metal üzerinde çalışmalarını sürdürmektedir.

The Royal Society of Chemistry: Periyodik tabloda bulunan elementlere ait bilgiler sunan ve konuyla ilgili gelişmeler hakkında toplumu bilgilendiren bir internet sitesidir [24].

OEC World: Galyum, germanyum, hafniyum, indiyum, niyobyum, renyum ve vanadyumun en son ticari verilerini içeren bir internet sayfasıdır [25].

The Critical Raw Materials Alliance (CRM Alliance)-Kritik Hammaddeler İttifakı (CRM İttifakı): Avrupa ekonomisi için kritik hammaddelerin önemini savunmak ve güçlü bir politika oluşturmak amacıyla kurulmuştur [26]. Önemli üreticilerin, tüccarların ve CRM birliklerinin temsil organıdır.

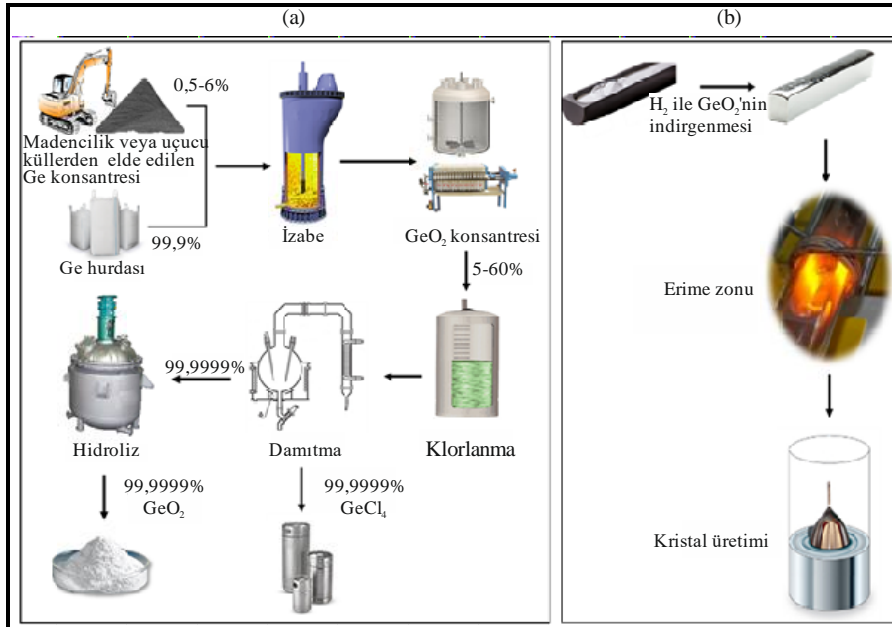
5. GERMANYUMUN ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Germanyum üretiminde en çok kullanılan mineraller germanit ve renierittir. Bu mineraller kovellin, galen veya arsenikli cevherler ile birlikte bulunurlar. Bu cevherlerin yüzdürme işlemi sırasında germanit ve renierit Cu-Pb konsantresine geçer. Bunlardan ferromanyetik olan renierit, manyetik ayırma işlemi ile zenginleştirilebilir. Üretim yöntemlerinin tamamında en önemli problemi arseniğin ayrıştırılması oluşturmaktadır. Cevher hazırlama işlemine tabi tutulmuş germanyum içeren cevherlere asidik, bazik çözündürme veya pirometalurjik yöntemlerden bir tanesi uygulanır.

Asitte Çözündürme: Konsantre önce HNO_3 veya $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ karışımına eklenir. Daha sonra, elde edilen artık HCl içinde çözündürülür. Bu reaksiyon sonucunda oluşan GeCl_4 , Cl_2 gazı ile damıtılır.

Alkali Çözündürme: Cevherler konsantre KOH veya NaOH içinde çözündürülür. Ge ile birlikte çözeltilmeye geçen As ve Ga, düşük pH değerlerinde çöktürülür. İşlem sonunda germanyum da GeO_2 olarak çöker.

Pirometalurjik Yöntem: İki şekilde uygulanmaktadır. Birincisi, cevher 350°C 'de kuru klor gazı ile işleme sokularak GeCl_4 elde edilir. Diğeri, indirgeyici bir atmosferde mono sülfür veya monoksit olarak arsen bileşikleri ile yoğunlaştırılan germanyum, $500-700^\circ\text{C}$ 'de hava ile kavrularak As_2O_3 'den ayrılır. Oluşan artığın HCl+ Cl_2 ile reaksiyona sokulması sonucunda GeCl_4 elde edilir. Şekil 8'de, mineral konsantresinden kristal büyümesine kadar olan germanyumun üretim aşamalarına genel bir bakış görülmektedir [27].

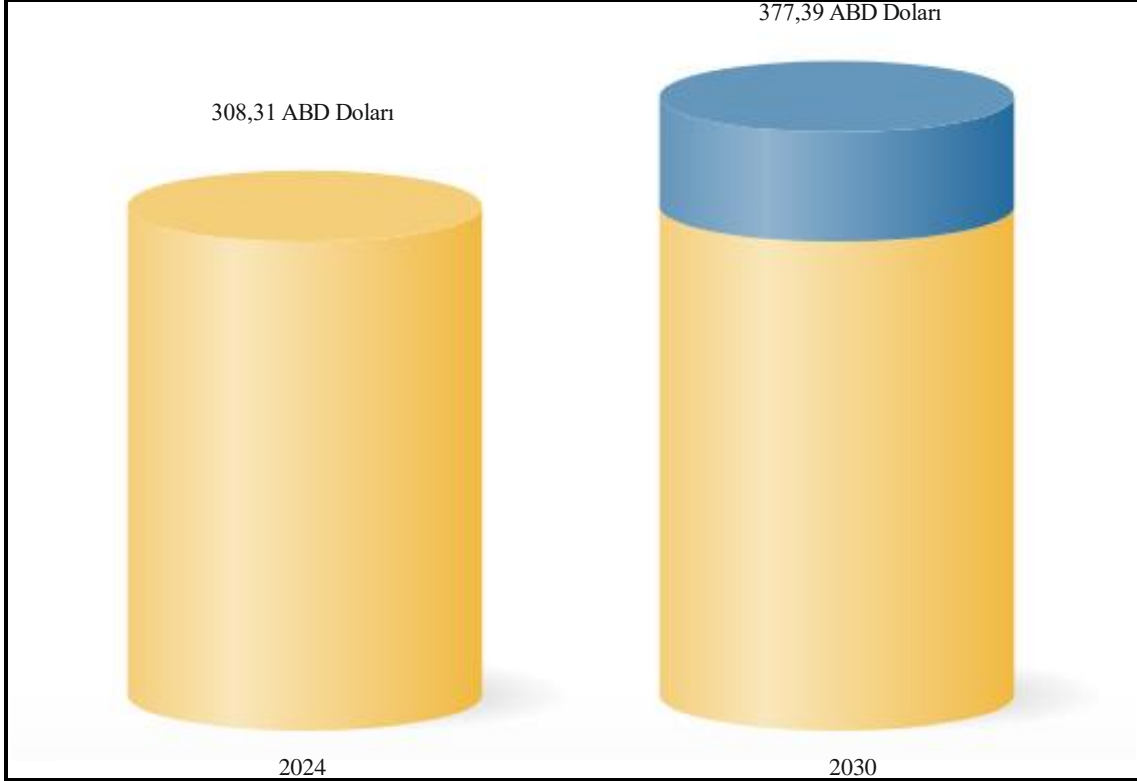


Şekil 8. Pirometalurjik yolla (a) konsantreden dioksit ve tetraکلörüre, dioksitten ultra saf metalik germanyuma (b) kadar üretim akışının örneği [27].

6. GERMANYUM TİCARETİ

6.1. Pazar/Piyasa ve Fiyat Durumu

2023 yılında germanyumun pazar büyüklüğü 298,41 milyon ABD dolarıydı. Bu pazarın 2024 yılı sonunda 308,31 milyon ABD doları civarında olacağı tahmin edilmektedir. 2030 yılına kadar %3,41'lik bir bileşik büyüme oranıyla 377,39 milyon ABD dolarına ulaşması beklenmektedir (Şekil 9) [28]. 2030 yılına kadar talebin arzdan 6 ila 9 kat daha yüksek olacağı tahmin edilmektedir [29].

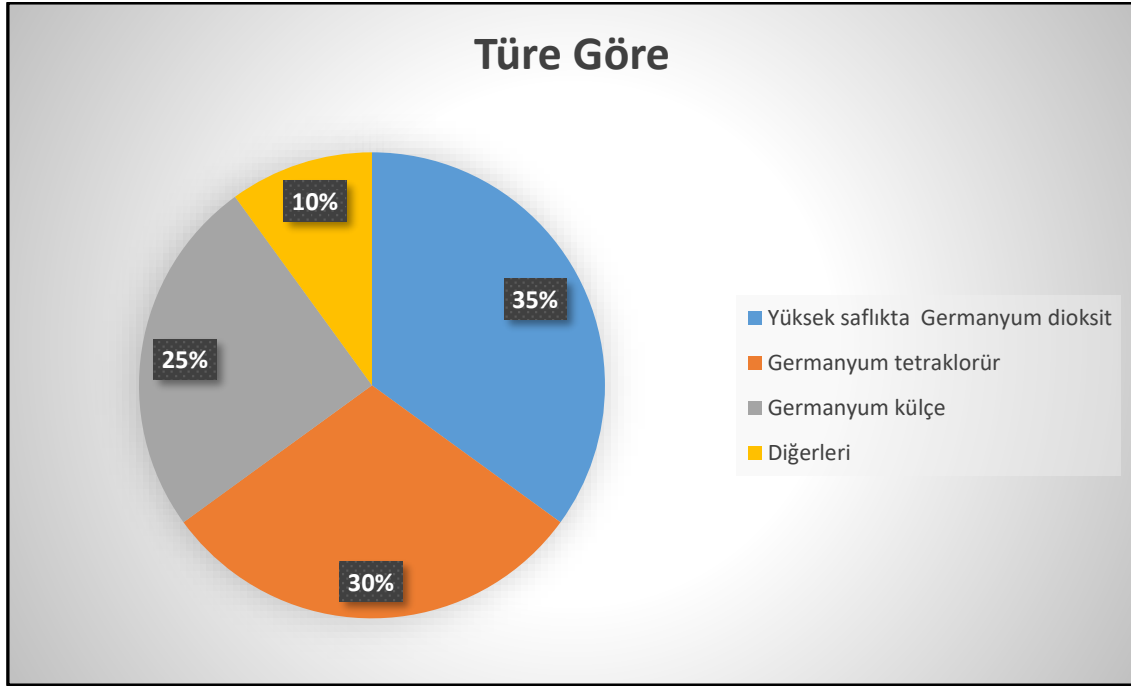


Şekil 9. 2030 yılında germanyum pazarının ulaşacağı pazar büyüklüğü [28].

Büyüyen elektronik ve güneş enerjisi endüstrilerinin öngörülen dönemde germanyum pazarının genişlemesine olanak sağlayacağı düşünülmektedir [30]. Germanyum, çoğunlukla çinko cevherinin işlenmesinin bir yan ürünü olarak elde edilmektedir. Bu nedenle çinko talebindeki ve fiyatındaki değişiklikler, tahmin dönemi boyunca germanyum endüstrisinin büyümesi üzerinde kısıtlayıcı bir faktör olarak değerlendirilebilir. Germanyum üretiminin büyük bir bölümünü elinde bulunduran Çin, koyduğu ihracat kotaları nedeniyle germanyum arzını etkilemektedir [29]. Germanyum tetraflorürün insan sağlığı üzerindeki tehlikeli etkileri nedeniyle, bu malzemenin kullanımına getirilebilecek kısıtlamalar, tahmin dönemi boyunca pazarın büyümesini engelleyebilir.

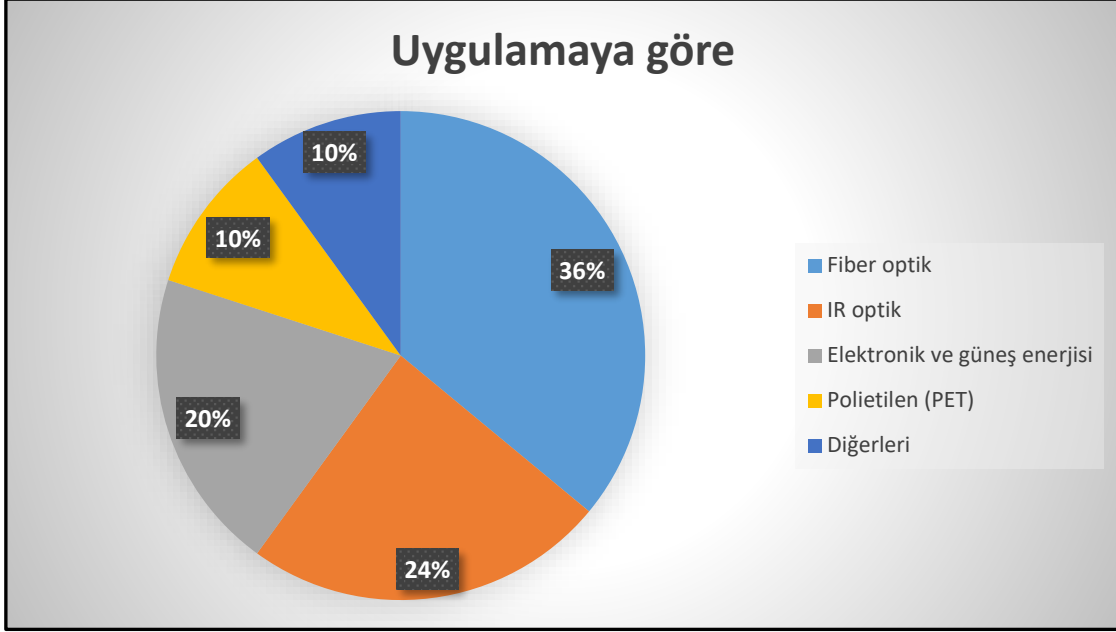
Küresel germanyum endüstrisi türe, uygulamaya ve bölgeye göre bölümlere ayrılmıştır. Türe bağlı olarak küresel pazar, yüksek saflıkta GeO₂, germanyum tetraklorür, germanyum

külçe ve diğerleri olarak dört bölüme ayrılmıştır. 2022 yılı itibarı ile bu bölümlerin pazardaki büyüklükleri Şekil 10’da verilmiştir [31]. Germanyum tetraklorür bölümünün tahmin dönemi boyunca önemli bir pazar payına sahip olması beklenmektedir. Germanyum tetraklorür asidik bir kokuya sahip, renksiz, dumanlı bir sıvıdır. Saf germanyum metalinin sentezinde aracı olarak kullanılır. Fiber optik üretiminde reaktif olarak kullanılması nedeniyle, $GeCl_4$ tüketimi son yıllarda önemli ölçüde artmıştır. Ayrıca, transistör ve diyot gibi elektronik cihazlarda yarı iletken malzeme olarak kullanılan germanyum metalinin üretiminde de germanyum tetraklorür kullanılmaktadır.



Şekil 10. Germanyum pazarın 2022 yılında türe göre yapılan sınıflandırmasında yer alan bölümlerin pazar büyüklükleri [31].

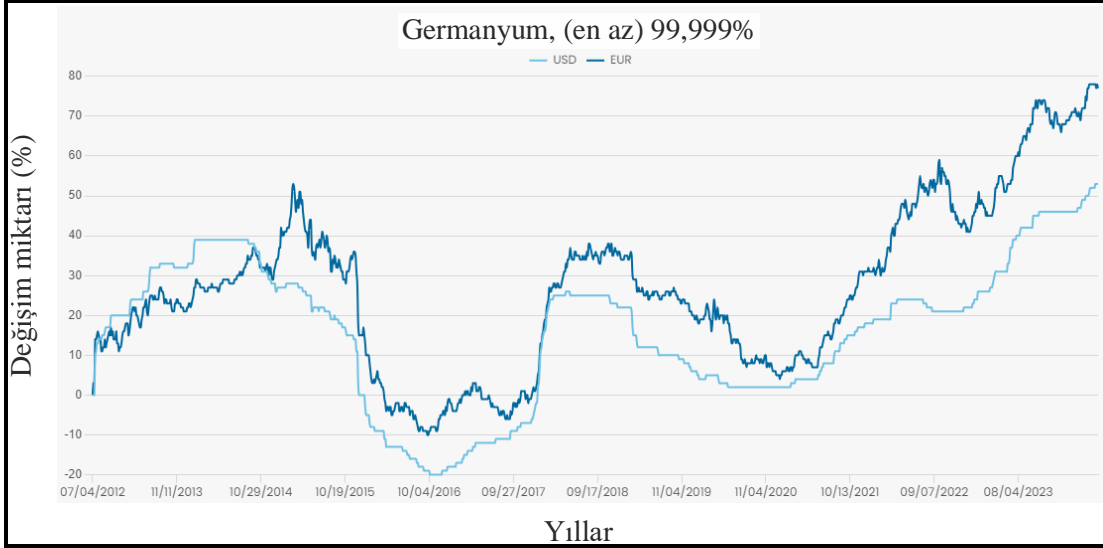
Uygulamaya bağlı olarak, küresel germanyum endüstrisi fiber optik, IR optik, elektronik ve güneş enerjisi, polietilen (PET) ve diğerleri olarak bölümlendirilmiştir. Bunların pazardaki büyüklükleri Şekil 11’de sunulmuştur [31]. Tahmin dönemi boyunca elektronik ve güneş enerjisinin pazara hakim olması beklenmektedir. Bölümlerin büyümesi, büyüyen elektronik ve güneş enerjisi sektörlerine bağlanmaktadır.



Şekil 11. Germanyum pazarının 2022 yılında uygulamaya göre yapılan sınıflandırmasında yer alan bölümlerin pazar büyüklükleri [31].

Germanyum pazarı bölgelere göre Kuzey Amerika (ABD, Kanada, Avrupa, Fransa, Birleşik Krallık, İspanya, Almanya, İtalya, Avrupa'nın geri kalanı), Asya Pasifik (Çin, Japonya, Hindistan, Güney Kore, Güneydoğu Asya, Asya Pasifik'in geri kalanı), Latin Amerika (Brezilya, Meksika, Latin Amerika'nın geri kalanı) ve Orta Doğu ve Afrika (GCC, Güney Afrika, Orta Doğu ve Afrika'nın geri kalanı) olarak sınıflandırılmıştır. Bu sınıflandırma dikkate alındığında, Asya Pasifik bölümünün tahmin dönemi boyunca küresel germanyum pazarına hakim olması beklenmektedir. Bölgedeki büyüme, giderek gelişen elektronik ve güneş enerjisi endüstrisine bağlanmaktadır.

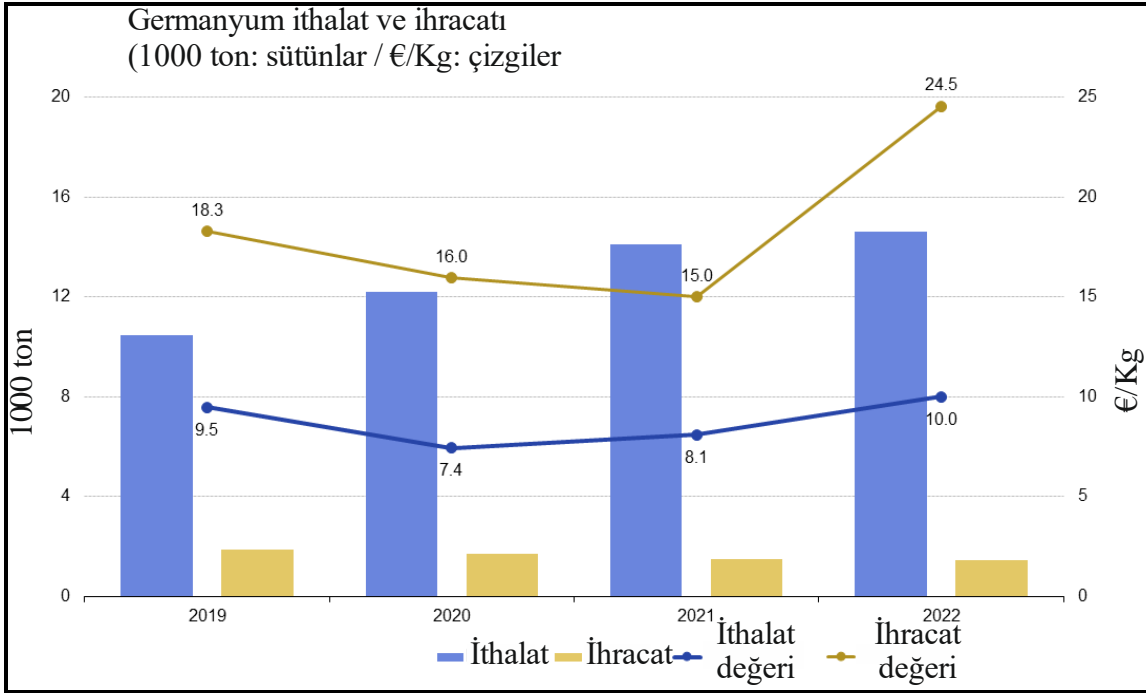
Bugünkü germanyumun kg başına 2.972,00 ABD doları (\$) olan maliyeti, 1 Ocak 2024 tarihindeki kg başına 2.839,40 ABD doları olan maliyeti ile karşılaştırıldığında aradaki artışın %4,67 olduğu görülür. Geçen yılın ocak ayıyla karşılaştırıldığında, bu artış %26,77 oranındadır. Ocak 2020'den (2.045,09\$/kg) günümüze değin gelen artış miktarı %45,32'dir. 1 Ocak 2018 tarihinde 1.845,17 ABD doları olan germanyumun kg başına maliyet fiyatını günümüz fiyatları ile karşılaştırıldığında, fiyatların %61,07 oranında arttığı görülebilir. 2012-2024 yılları arasındaki germanyumun fiyat değişimleri aşağıdaki grafikte sunulmuştur (Şekil 12) [29].



Şekil 12. Germanyumun 2012-2024 yılları arasındaki fiyat değişimleri [29].

6.2. Dünyada İthalat ve İhracat

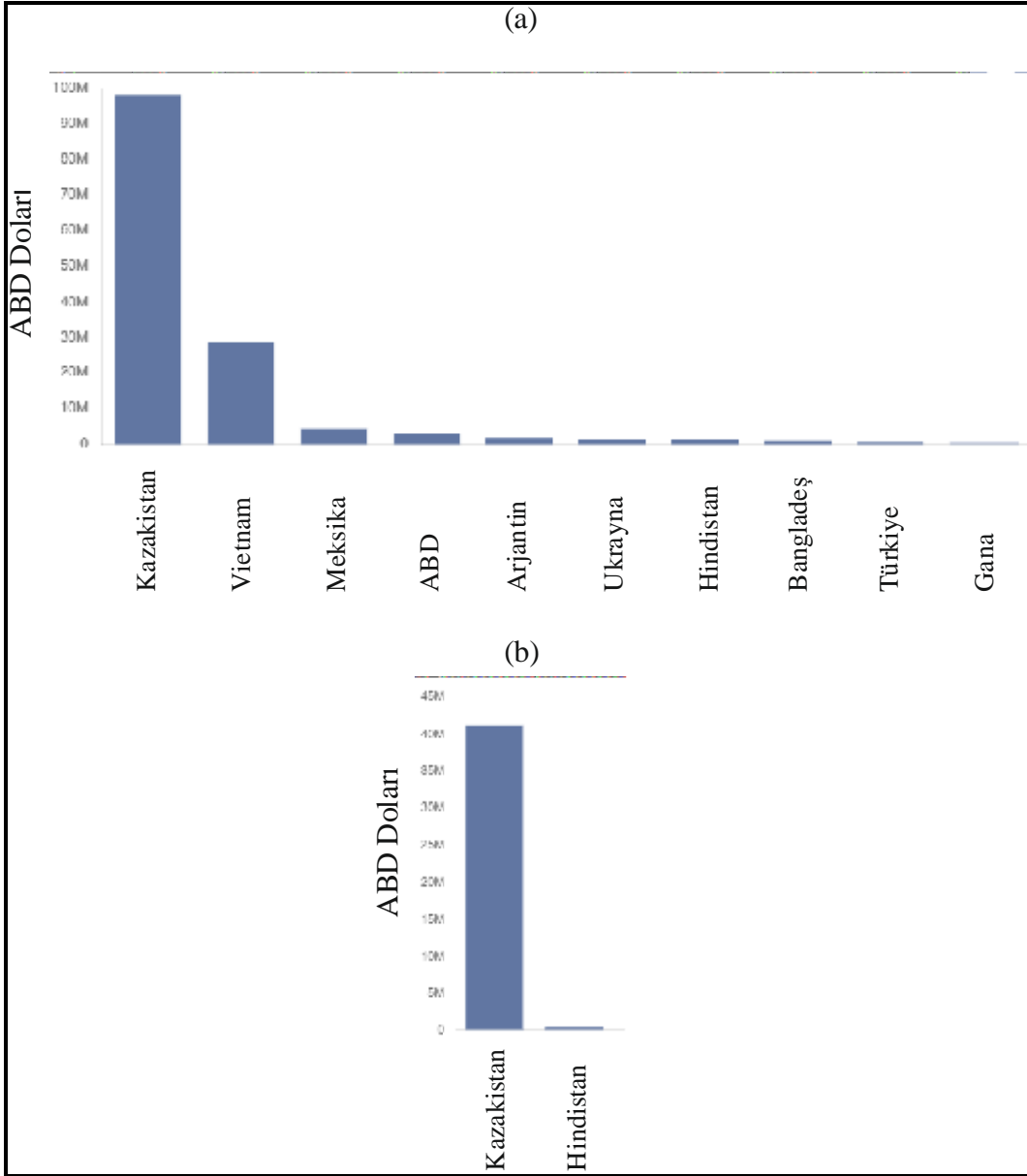
Germanyum ithalatı 2019 ile 2022 yılları arasında önemli ölçüde artmıştır. Değer olarak bu artış yaklaşık %50, miktar olarak ise %40 civarındadır (Şekil 13) [32]. Germanyum ihracatı 2019-2022 yılları arasında önemli değişiklikler göstermemiştir. Germanyum ithalatının üçte ikisinden biraz fazlası Çin tarafından karşılanmaktadır. Japonya (%11) ve Avustralya (%9) bu ülkeyi takip eden ülkelerdir. Bu üç ülkenin toplam olarak yaptığı ihracat tüm AB ithalatının %87'sini oluşturmaktadır.



Şekil 13. Küresel ölçekteki germanyum ithalat ve ihracatı [32].

2024 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada ithalatta ilk sıraları Kazakistan (98.018.761 ABD doları), Vietnam (28.575.090 ABD doları), Meksika (4.173.386 ABD doları), ABD

(3.146.278 ABD doları), Arjantin (1.771.498 ABD doları), Ukrayna (1.384.856 ABD doları), Hindistan (1.170.098 ABD doları), Bangladeş (941.180 ABD doları), Türkiye (408.779 ABD doları) ve Gana'nın (269.890 ABD doları) oluşturduğu belirtilmiştir [33]. İhracat sıralamasının en üst basamaklarında Kazakistan (41.106.454 ABD doları) ve Hindistan (327.506 ABD doları) bulunmaktadır (Şekil 14).



Şekil 14. Küresel ölçekte ilk sıraları oluşturan ülkelerin 2024 yılında yaptıkları germanyum elementine ait ithalat (a) ve ihracat (b) miktarları [33].

6.3. Türkiye’de İthalat ve İhracat

Ülkemiz 2024 yılında 408.779 ABD doları değerinde germanyum ithalatı yapmıştır [33]. Bu miktarın bir bölümünün ASELSAN Elektronik Sanayi ve Tic. A.Ş. ve Şahinler Kimya Bilgisayar ve Teks. Koz. San. Tic. Ltd. Şti. tarafından yapıldığı [34] [35] bilgisine ulaşılabilmektedir. Yapılan ihracat miktarı ile ilgili bir bilgiye ulaşılamamıştır.

7. GERMANYUMUN ÇEVRE VE İNSAN SAĞLIĞINA ETKİLERİ

Germanyumun sadece organik formları faydalıdır. İnorganik formları çok zehirli olduğu için sağlık sektöründe kullanılmaz. İnsan vücudu üzerindeki faydalı etkileri aşağıda sunulmuştur [36]:

Görme: Çeşitli göz hastalıklarını iyileştirir. Göz lens dokularında çapraz bağlanmayı engelleyerek kataraktın ilerlemesini geciktirir. Göz tansiyonunu iyileştirir. Göz retinasına kan getiren damarları gençleştirir. Ge-132 formu hücre zarlarını onarır.

Bağışıklık sistemi: AIDS'i oluşturan HIV virüsünün kopyalanmasını engeller. Vücudun interferon ve makrofaj üretimini artırır. Alerjileri önlemeye yardım eder ve iyileştirir. Kolon kanseri hastalarının hayatta kalma sürelerini uzatır. Löseminin bazı formlarını iyileştirmede etkindir. Karaciğer kanseri hastalarının ömrünü uzatır. Akciğer kanserinin gelişimini önemli ölçüde engeller. Bazı zararlı küflerin büyümesini engeller. Bütün organik germanyum bileşikleri bağışıklık sistemini kuvvetli bir şekilde uyarır.

İskelet kas sistemi: Ge-132 formu kemik yoğunluğunun düşmesini önler ve artırır, gastritleri iyileştirir.

Kalp dolaşım sistemi: Gerekli tedavi dozları verildiğinde anginayı (göğüs ağrısı) iyileştirir. Damar sağlığını geliştirir. Hipertansiyon hastalarında kan basıncını düşürür. Raynaud hastalığının önlenmesinde yardımcı olur.

Metabolizma: Antioksidan özelliklere sahiptir. Toplam kolesterol seviyelerini düşürür. Kronik hepatiti iyileştirir. Vücudun oksijenden yararlanmasını geliştirir. Karbon monoksit boğulmasına karşı koruyucu etki yapar. Organların tüketimi için gerekli oksijen ihtiyacını azaltır. Oksijen yetersizliklerinde ömrü uzatır.

Sinir sistemi: Geçici olarak epilepsiyi iyileştirir. Ağrı hafifletmede çok etkindir. Parkinson hastalığı belirtilerini hafifletir.

Bunların yanında gastritleri iyileştirir, yaşlanma sürecini geciktirir. Organik formları kolayca emilir ve vücuttan atılır.

Germanyumun uzun süreli tüketimi iştahsızlık, kusma, ishal gibi ciddi olumsuz etkilere neden olabilir [37]. Kilo kaybı, tükenmişlik, baş ağrıları, böbrek hasarı ve yetmezliği, kas ve sinir sistemi hasarı ve birçok organın fonksiyon bozukluğu diğer olumsuz etkiler arasında sayılabilir. Kronik doz aşımı, germanyumun kesilmesi ve uygun destekleyici bakım ile tedavi edilebilir.

Germanyumun kullanımı önlem gerektirmezken, germanyumun yapay olarak üretilen bazı bileşikler oldukça reaktiftir ve maruz kalındığında insan sağlığı için tehlike arz eder. Örneğin, germanyum klorür ve germanyum tetrahidrit (GeH₄) sırasıyla gözleri, cildi,

akciğerleri ve boğazı tahriş edebilen bir sıvı ve gazdır [38], akut zehirlenmeye neden olabilir [39]. Germanyum hidrit ve germanyum tetrahidrit, havayla karıştırıldığında son derece yanıcı ve hatta patlayıcıdır [40].

Germanyum bileşiklerinin düşük düzeyde çevresel tehlike oluşturduğuna inanılmaktadır, ancak bu konuda çok az belge bulunmaktadır. Etilen glikolün organizmalar için nispeten düşük bir zehirlenme seviyesine sahip olduğu bilinmektedir. Önemli asit içeriği ve düşük pH'ı nedeniyle tehlikelidir [41]. Zehirli germanyum kirleticileri taşıyan atık suların ekosisteme zarar verebileceği belirtilmiştir [42].

Germanyumun üretimi ve kullanımını sırasındaki temel önlemler, havanın toz veya dumanla kirlenmesini önlemeyi amaçlamalıdır [39]. Metalik germanyum tozunun, dioksin veya konsantrenin dağıldığı alanlarda yeterli havalandırma sağlanmalıdır. Yarı iletkenlerin imalatı sırasında fırınların yakınında havalandırma sistemleri kurulmalıdır. Germanyum kristallerinin kuru kesilmesi ve öğütülmesi gibi işlemlerde havalandırma şarttır. Havalandırma aynı zamanda germanyum tetraklorürün klorlanması, düzeltilmesi ve hidrolizi için de önemlidir. Bu tesislerdeki cihazlar, bağlantılar ve bağlantı parçaları korozyona dayanıklı malzemeden yapılmalıdır. Bu ortamlarda çalışan kişiler aside dayanıklı kıyafet ve ayakkabı giymelidir. Cihazların temizliği sırasında solunum cihazı takılmalıdır. Konsantre hidroklorik asit, germanyum hidrit, germanyum klorür ve bunların hidroliz ürünlerine maruz kalan kişiler düzenli tıbbi muayenelerden geçmelidir.

Germanyumun çıkarılması zordur ve çoğunlukla çinko madenciliğinin bir yan ürünü olarak üretilir. İçerisinde germanyum içeren mineralleri barındıran eski atık madencilik yığınlarının bozunması sonucunda oluşan germanyum konsantrasyonlarının yüzey sularının etkisiyle çevreye yayılması mümkündür [43]. İleride germanyum kaynağı olarak işlenebilecek bu yığınlar, aynı zamanda insanlar ve ekosistemler için potansiyel olarak bir sağlık riski de oluşturabilir.

8. DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER

Germanyum; yer kabuğunda nadir bulunan ve geleceğin stratejik madenleri arasında yer alan bir elementtir. Keşfedilmesinin hemen ardından önemi pek bilinmeyen bu element, tarihsel süreç içerisinde incelendiğinde oldukça büyük önem kazanmaya başlamıştır. Yarı metalik, yani metal ile ametaller arasında özellikler gösteren germanyum, aynı zamanda bir yarı iletkenidir. Önemi ve kullanım alanları her geçen gün artmaktadır. Özellikle nanoteknoloji gibi bilim dalları başta olmak üzere, pek çok bilim dalı için oldukça önemli ve değerlidir.

Germanyum doğada serbest bir metal olarak bulunmaz. Oksitlenmiş ve sülfürlü metalik yataklarda, kömür yakıldıktan sonra ortaya çıkan yan ürünlerde ve çeşitli kayaçlarda eser miktarda bulunur [10]. Genellikle, çinko veya bakır-çinko cevherlerinin bir yan ürünü olarak elde edilmektedir. Dünya’da işletilen ve işletilmeye hazır çinko cevherlerinin germanyum içerikleri kesin olarak bilinmediği için, toplam dünya rezervi bilinmemektedir. Kanada, ABD, Avrupa ve Afrika’da bulunan germanyum rezervlerinin toplam 2.150 ton olduğu tahmin edilmektedir.

Teck Cominco, Demir Dışı Metaller Genel Araştırma Enstitüsü Metaleurop SA, PPM Saf Metaller, Krasnoyarsk Demir Dışı Metaller ve Eagle-Picher isimli şirketler, küresel ölçekte tanınmış germanyum üreticisi şirketlerdir. Global Civil Society Database, Germanium Reach Consortium, The Minor Metals Trade Association, The Royal Society of Chemistry, OEC World ve The Critical Raw Materials Alliance önemli uluslararası birliklerdir.

Germanyum içeren konsantrelerden germanyum elde etmek için asidik çözündürme, bazik çözündürme ve pirometalurjik yöntemler uygulanır. Germanyum, taş kömürü küllerinde ve baca tozlarında da %0,3’e kadar zenginleşebilir. Bunlardan germanyum, ya konsantre HCl veya Cl₂ yardımıyla gerçekleştirilen kuru klorlama yoluyla, ya da NaOH ile yıkama yöntemi ile kazanılır. Yüksek saflıkta germanyum elde edilmek istenildiğinde, sırasıyla, GeCl₄ distilasyon yöntemleri ile safsızlıklarından arındırılır, Ge(OH)₂ olarak çöktürülür ve ısıtılarak GeO₂ elde edilir. Daha sonra, germanyum dioksit (GeO₂) 650-700°C’de hidrojen ile indirgenerek germanyum elde edilir.

Germanyum pazarının 2024 yılı sonunda 308,31 milyon ABD Doları civarında olacağı tahmin edilmektedir. 2030 yılına kadar %3,41’lik bir bileşik büyüme oranıyla 377,39 milyon ABD Dolarına ulaşması beklenmektedir. Bu tahmin dönemi süresince ileri teknoloji üretimi içindeki öneminden dolayı, germanyuma karşı bir talep artışı öngörülmektedir. Bu artış, saf germanyumun da kullanıldığı son teknolojilere giriş yapmak isteyen üreticilerden de kaynaklanmaktadır. Çinko talebindeki ve fiyatındaki değişiklikler, tahmin dönemi boyunca

germanyum endüstrisinin büyümesi üzerinde kısıtlayıcı bir faktör olarak değerlendirilmektedir. Germanyum üretiminin büyük bir bölümünü elinde bulunduran Çin, koyduğu ihracat kotaları nedeniyle germanyum arzını etkilemektedir [29]. Germanyum tetraflorürün insan sağlığı üzerindeki tehlikeli etkileri nedeniyle, bu malzemenin kullanımına getirilebilecek kısıtlamalar, tahmin dönemi boyunca pazarın büyümesini engelleyebilir.

Germanyumun sadece organik formları faydalıdır. Yapay olarak üretilen bazı germanyum bileşikler oldukça reaktiftir ve maruz kalındığında insan sağlığı için ani bir tehlike arz eder. Germanyumun uzun süreli tüketimi insan vücudu üzerinde olumsuz etkilere neden olabilir [37]. Germanyum bileşiklerinin düşük düzeyde çevresel tehlike oluşturduğuna inanılmaktadır, ancak bu konuda çok az belge bulunmaktadır. Germanyumun üretimi ve kullanımındaki temel önlemler, havanın toz veya dumanla kirlenmesini önlemeyi amaçlamaktadır [38]. Eski maden atıklarının oluşturduğu yığınlar içerisinde bulunan bazı germanyum içeren minerallerin bozunması sonucu ortaya çıkan germanyum konsantrasyonlarının, yüzey sularının etkisiyle çevreye yayılması mümkündür. İleride germanyum kaynağı olarak işlenebilecek bu yığınlar, aynı zamanda insanlar ve ekosistemler için potansiyel olarak bir sağlık riski de oluşturabilir.

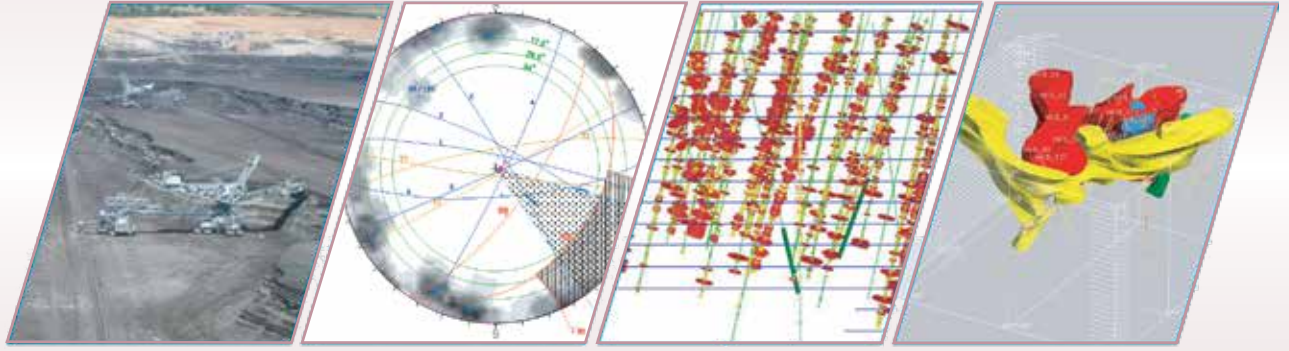
Türkiye'nin germanyum rezervleri tam olarak bilinmemektedir. Germanyum üretimi konusunda bazı araştırmalar yapılmaktadır. Germanyumun stratejik önemi, fiyatlarının yüksekliği ve kullanım alanlarının çok önemli olması nedeniyle, ilk aşamada germanyum potansiyelimizin ortaya konması gerekmektedir. Bu belirlemeden sonra, konuyla ilgili çalışmalar yoğunlaştırılarak ülkemiz ekonomisine katkı sağlayacak üretim gerçekleştirilmelidir.

KAYNAKLAR

- [1] <https://images-of-elements.com/germanium.php>, 16 April 2024.
- [2] https://www.webelements.com/germanium/crystal_structure.html, 17 April 2024.
- [3] <https://tr.wikipedia.org/wiki/Germanyum>, 16 April 2024.
- [4] <https://evrimagaci.org/germanyum-9904>, 17 April 2024.
- [5] <https://socratic.org/questions/what-is-the-atomic-structure-of-germanium>, 17 April 2024.
- [6] <https://www.mindat.org/>, 16 April 2024.
- [7] <https://www.makaleler.com/germanyum-nedir>, 15 April 2024.
- [8] Pat, Z. "Organik Alt Taşlar Üzerine Depolanmış Germanyum Nano Tabakasının Yüzey Ve Antibakteriyel Özelliklerinin İncelenmesi". Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi Cilt 21 No. 2 (Temmuz 2016): 73-84s. 10.17482/uujfe.89294, 15 Nisan 2024.
- [9] <https://tr.institut-seltene-erden.de/seltene-erden-und-metalle/strategische-metalle-2/germanium/>, 17 April 2024.
- [10] Zheng, K., Benedetti, M., Hullebusch, E. "Recovery technologies for indium, gallium, and germanium from end-of-life". Journal of Environmental Management products (electronic waste) – A review Cilt 347 (December 2023): 26p. 10.1016/j.jenvman.2023.119043, 25 Nisan 2024.
- [11] <https://www.mta.gov.tr/v3.0/metalik-madenler/germanyum#:~:text=Germanyum%3B%20yerkabu%C4%9Funda%20nadir%20bulunan%20stratejik,g%C3%B6zle%20ba%C4%9Flant%C4%B1%C4%B1%20%C3%BCr%C3%BCnlerde%20de%20kullan%C4%B1lmaktad%C4%B1r>, 17 April 2024.
- [12] Arsan, İ., Yiğit, E., Özel, P. Madencilik Özel İhtisas Komisyon Raporu, ISBN 975 – 19 – 2860 – 5; 2001, 25 Nisan 2024.
- [13] Breiter, K., Gardenova, N., Kanický, V., Vaculović, T. "Gallium and germanium geochemistry during magmatic fractionation and post-magmatic alteration in different types of granitoids: a case study from the Bohemian Massif (Czech Republic)". Geologica Carpathica Cilt 64 No. 3 (June 2013): pp. 171-180. 10.2478/geoca-2013-0018, 17 April 2024.

- [14] Melcher, F., Buchholz, P. "Current and future Germanium availability from primary sources". Minor Metals Conference (April 2012):30 p. 18 April 2024.
- [15] Crowson, P. Germanium. Palgrave Macmillan; 1996, 25 April 2024.
- [16] Ruiz, A., Sola, P., Palmerola, N. "Germanium: Current and Novel Recovery Processes". Advanced Material and Device Applications with Germanium (October 2018): pp. 9-29. 10.5772/intechopen.77997, 25 April 2024.
- [17] Melcher, F., Buchholz, P. "Current and future Germanium availability from primary sources". Minor Metals Conference (April 2012):30 p. 18 April 2024.
- [18] <https://avesis.yildiz.edu.tr/resume/downloadfile/bcorbaci?key=9d75b0a2-fa21-4619-ac2a-c38f2e3544b9>, 25 April 2024.
- [19] Moskalyk, R. "Review of germanium processing worldwide". Minerals Engineering Cilt 17 No. 3 (March 2004): pp. 393-402. 10.1016/j.mineng.2003.11.014, 19 April 2024.
- [20] <https://fotonik.gazi.edu.tr/view/news/176548/tek-kristal-germanyum-uretimi>, 25 April 2024.
- [21] <https://uia.org/s/or/en/1122284257>, 28 May 2024.
- [22] <https://www.reach-germanium.eu/disclaimer>, 28 May 2024.
- [23] <https://mmta.co.uk/tag/germanium/>, 28 May 2024.
- [24] <https://www.rsc.org/periodic-table/element/32/germanium>, 28 May 2024.
- [25] <https://oec.world/en/profile/hs/gallium-germanium-hafnium-indium-niobium-columbium-rhenium-and-vanadium-articles-thereof-unwrought-including-waste-and-scrap-powders>, 28 May 2024.
- [26] <https://www.crmalliance.eu/germanium>, 28 May 2024.
- [27] Curtoloordid, D., Friedrich S., Friedrich., B. "High Purity Germanium, a Review on Principle Theories and Technical Production Methodologies". Journal of Crystallization Process and Technology Cilt 7 No. 4 (October 2017): pp. 65-84. 10.4236/jcpt.2017.74005, 29 May 2024.
- [28] <https://www.researchandmarkets.com/reports/5454857/global-germanium-market-by-type-germanium>, 29 May 2024.
- [29] <https://strategicmetalsinvest.com/germanium-prices/>, 30 May 2024.
- [30] <https://www.zionmarketresearch.com/report/germanium-market>, 29 May 2024.

- [31] <https://exactitudeconsultancy.com/reports/31499/germanium-market/>, 29 May 2024.
- [32] https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=International_trade_in_critical_raw_materials, 30 May 2024.
- [33] <https://www.thetradevision.com/global/rubidium-import-export-data>, 07 June 2024.
- [34] <https://www.exportgenius.in/turkey-importers-of-germanium>, 30 May 2024.
- [35] <https://eximtradedata.com/search/country-turkey/type-import/product-germanium/hscode-28>, 30 May 2024.
- [36] <http://www.dreminkaya.com/germanyum-elementi/germanyum-elementi-devami/>, 31 May 2024.
- [37] <https://www.medicinenet.com/germanium/article.htm>, 03 June 2024].
- [38] <https://tr.wikipedia.org/wiki/Germanyum>, 31 May 2024.
- [39] <https://www.iloencyclopaedia.org/part-ix-21851/metals-chemical-properties-and-toxicity/item/138-germanium>, 31 May 2024.
- [40] <https://evrimagaci.org/germanyum-9904>, 31 May 2024.
- [41] https://www.teck.com/media/Germanium_Dioxide_Solution_TGO_SDS.pdf, 31 May 2024.
- [42] Chen, T., Lin, C. "Germanium: Environmental Pollution and Health Effects". Encyclopedia of Environmental Health (March 2011): pp. 927-933. 10.1016/B978-0-444-52272-6.00477-3, 31/May/2024.
- [43] White, S., Piatak, N., McAleer, R., Hayes, S., Seal, R., Schaidler, L., Shine, J. "Germanium redistribution during weathering of Zn mine wastes: Implications for environmental mobility and recovery of a critical mineral". Applied Geochemistry Cilt 143 (August 2022): 12 p. 10.1016/j.apgeochem.2022.105341, 03 June 2024.



Fizibilite Etütleri Dairesi Başkanlığı



Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü

Çukurambar Mahallesi Dumlupınar Bulvarı No:11 06530 Çankaya / ANKARA

☎ +90 312 210 10 00 PbxII 📠 +90 312 287 91 88II ✉ mta@mta.gov.tr II 🌐 http://www.mta.gov.tr