

**T.C.
KAFKAS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**KARS KAĞIZMAN BÖLGESİNDE ÇIKARILAN KAYA TUZU
ÖRNEKLERİNDEKİ BAZI ESER METALLERİN ICP-MS İLE ANALİZİ**

Yakup AKSEL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**DANIŞMAN
Doç Dr. Fikret AKDENİZ**

EYLÜL 2014

KARS

**T.C.
KAFKAS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**KARS KAĞIZMAN BÖLGESİNDE ÇIKARILAN KAYA TUZU
ÖRNEKLERİNDEKİ BAZI ESER METALLERİN ICP-MS İLE ANALİZİ**

Yakup AKSEL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**DANIŞMAN
Doç Dr. Fikret AKDENİZ**

**EYLÜL – 2014
KARS**

T.C. Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü KİMYA Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Yakup AKSEL'in Doç. Dr. Fikret AKDENİZ'in danışmanlığında yüksek lisans tezi olarak hazırladığı “**Kars/Kağızman Yöresinden Çıkarılan Kaya Tuzu Örneklerindeki Bazı Eser Metallerin ICP-MS ile Analizi**” adlı bu çalışma, yapılan tez savunması sınavı sonunda jüri tarafından Lisansüstü Eğitim Yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek oy **BİRLİĞİ** ile kabul edilmiştir.

19 / 09 /2014

Adı ve Soyadı

Başkan : Doç.Dr.Fikret AKDENİZ
Üye : Yrd.Doç.Dr. Ahmet Turan TEKEŞ
Üye : Yrd.Doç.Dr.Vedat ADIGÜZEL

İmza



Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun/....../2014 gün ve/
..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

.....
Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu çalışma Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında yüksek lisans tezi olarak hazırlanmıştır.

Kars İli Tuzluca Tuz yataklarında üretilen kaya tuzları, yatak içindeki kırma eleme yöntemi ile yalnızca fiziksel işlemlere tabi tutularak satışa sunulmaktadır. Bu ürünlerin işlenmemiz halinin satışa sunulması sağlık açısından önem arz etmektedir. Bu nedenle, çalışmanın saha kısmını oluşturan numune toplama işlemlerinde sonra ICP-MS analizleri ile bazı eser elementlerin tayini ve ilgili standartlarla karşılaştırılması yapılmıştır.

Çalışmalarında desteğini ve bilgisini benimle paylaşan, tezimin tüm aşamalarıyla ilgilenen ve inceleyen hocam, Doç. Dr. Fikret AKDENİZ'e, meslektaşım eşim Anıl AKSEL'e ve desteklerinden dolayı değerli dostum Özgür TOPAL'a teşekkürlerimi sunarım.

Eylül 2014

Yakup AKSEL

İÇİNDEKİLER

ÖZET	viii
ABSTRACT	iv
SİMGELER VE KISATMALAR DİZİNİ	x-xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
RESİMLER DİZİNİ	xiii
TABLOLAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1. Tuz ve Tuz Kullanımının Tarihsel	2
2.1.1. Dünyada Tuz Üretimi	3
2.1.2. Türkiye'de Tuz Üretimi	4
2.2. Canlılar Açısından Tuzun Önemi	5
2.3. Genel Tuz Kaynakları ve Üretim Biçimleri	6
2.3.1. Deniz ve Göl Tuzu	7
2.3.2. Kaya Tuzu	8
2.4. Kaya Tuzu Oluşumlarının Genel Jeolojik Özellikleri	8
2.4.1. Kaya Tuzunun Elemental İçeriği	9
2.4.1.1. Yavun Elementler	9
2.4.1.2. Bivalemler	10
2.4.1.3. Esas Elementler	12
2.5. Tuz İçerisindeki Esas Elementlerin Sağlık Açısından Etkileri	13
2.5.1. Potansiyel Olarak Faydalı Elementler	13
2.5.1.1. Bakır (Cu)	14
2.5.1.2. Krom (Cr)	14
2.5.1.3. Demir (Fe)	15
2.5.1.4. Molibden (Mo)	16

2.5.1.5. Selenyum (Se)	16
2.5.1.6. Çinko (Zn)	17
2.5.1.7. Mangany (Mn)	17
2.5.2. POTANSİYEL OLARAK ZARARLI ELEMENTLER	18
2.5.2.1. Kurşun (Pb)	18
2.5.2.2. Cıva (Hg)	18
2.5.2.3. Kadmıyım (Cd)	19
2.5.2.4. Arsenık (As)	20
2.6. NÜMÜNLERDE ESER ELEMENT ANALİZİ İÇİN KULLANILAN BAZI ANALİZ TEKNİKLERİ	21
2.6.1. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRİSİ (AAS)	21
2.6.2. ATOMİK EMİSYON SPEKTROMETRİSİ (AES)	22
2.6.2.1. İNDÜKTİF EŞLEŞTİRİLMİŞ PLAZMA-ATOMİK OPTİK EMİSYON SPEKTROSKOPİSİ (ICP- AES/OES)	23
2.6.2.1. NÖTRON AKTİVASYON ANALİZİ (NAA)	24
2.6.4. İNDÜKTİF EŞLEŞTİRİLMİŞ PLAZMA-KÜTLE SPEKTROMETRİSİ (ICP-MS)	24
3. MATERYAL VE METOD	26
3.1. KAGIZMAN TUZLUÇASI MADEN BÖLGESİNİN JEOLOJİK KARAKTERİZASYONU	26
3.2. NÜMUNE TOPLAMA VE ANALİZ HAZIRLAMA	31
3.3. NÜMÜNLERİN ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ DENKLEMLERİ	33
3.4. TUZ NÜMÜNLERİNİN ICP-MS ANALİZLERİ	33
3.5. SONUÇLARIN İLGİLİ STANDARTLAR VE LİMİT DEĞERLERLE KARŞILAŞTIRILMASI	34
3.6. SONUÇLARIN İSTATİSTİKSEL DEĞERLENDİRİLMESİ	35
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	36
4.1. TUZ NÜMÜNLERİNİN ICP-MS ANALİZLERİNİN ELDE EDİLEN BULGULAR	36
4.1.1. NÜMÜNLERİN ÖN ANALİZ (ICP-MS) DENKLEMLERİNİN ELDE EDİLEN BULGULAR	36
4.1.2. NÜMÜNLERİN ANA ICP-MS ANALİZLERİNİN ELDE EDİLEN BULGULAR	38
4.2. TESPİT EDİLEN ELEMENTLERİN İLGİLİ STANDARTLAR VE LİMİT DEĞERLERLE KARŞILAŞTIRILMASI	42

2.5.1.5. Selenyum (Se)	16
2.5.1.6. Çinko (Zn)	17
2.5.1.7. Mangany (Mn)	17
2.5.2. POTANSİYEL OLARAK ZARARLI ELEMENTLER	18
2.5.2.1. Kurşun (Pb)	18
2.5.2.2. Cıva (Hg)	18
2.5.2.3. Kadmıyım (Cd)	19
2.5.2.4. Arsenık (As)	20
2.6. NÜMUNELERDE ESER ELEMENT ANALİZİ İÇİN KULLANILAN BAZI ANALİZ TEKNİKLERİ	21
2.6.1. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRİSİ (AAS)	21
2.6.2. ATOMİK EMİSYON SPEKTROMETRİSİ (AES)	22
2.6.2.1. İNDÜKTİF EŞLEŞTİRİLMİŞ PLAZMA-ATOMİK OPTİK EMİSYON SPEKTROSKOPİSİ (ICP- AES/OES)	23
2.6.2.1. NÖTRON AKTİVASYON ANALİZİ (NAA)	24
2.6.4. İNDÜKTİF EŞLEŞTİRİLMİŞ PLAZMA-KÜTLE SPEKTROMETRİSİ (ICP-MS)	24
3. MATERYAL VE METOD	26
3.1. KAGIZMAN TUZLUÇASI MADEN BÖLGESİNİN JEOLOJİK KARAKTERİZASYONU	26
3.2. NÜMUNE TOPLAMA VE ANALİZ HAZIRLAMA	31
3.3. NÜMUNELERİN ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ DENKLEMLERİ	33
3.4. TUZ NÜMUNELERİNİN ICP-MS ANALİZLERİ	33
3.5. SONUÇLARIN İLGİLİ STANDARTLAR VE LİMİT DEĞERLERLE KARŞILAŞTIRILMASI	34
3.6. SONUÇLARIN İSTATİSTİKSEL DEĞERLENDİRİLMESİ	35
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	36
4.1. TUZ NÜMUNELERİNİN ICP-MS ANALİZLERİNİN ELDE EDİLEN BULGULAR	36
4.1.1. NÜMUNELERİN ÖN ANALİZ (ICP-MS) DENKLEMLERİNİN ELDE EDİLEN BULGULAR	36
4.1.2. NÜMUNELERİN ANA ICP-MS ANALİZLERİNİN ELDE EDİLEN BULGULAR	38
4.2. TESPİT EDİLEN ELEMENTLERİN İLGİLİ STANDARTLAR VE LİMİT DEĞERLERLE KARŞILAŞTIRILMASI	42

ÖZET

Bu çalışma, Türkiye'nin Kars Kağızman bölgesinden elde edilen kaya tuzu numunelerindeki bazı eser metal düzeylerinin ICP-MS yöntemi ile tayinini ve ilgili standartlarla karşılaştırmasını içermektedir.

Bölgede gıda hazırlamada kullanılan tuz numunelerinin, dördü asit çözme işleminden sonra yapılan ICP-MS analizlerinde, hiçbir numunede Cd, Cr, Se, Hg tespit edilemedi. Bunun haricinde, vücut için gerekli olduğu düşünülen elementlerden Mo, Cu, Zn ve Mn, sağlık açısından zararlı olan elementlerden ise Pb ve As her iki numunede de tespit edildi.

Elde edilen bu sonuçlara göre, günlük ortalama 6 g kaya tuzu kullanımıyla vücut için gerekli olan elementlerin ne kadarının karşılandığı ve zararlı elementlerin de vücuda hangi oranlarda alındığı hesaplandı. Buna göre gerekli elementlerden Mo için % 1,20-1,73; Cu için % 2,81-4,11; Fe için % 22,5 (sadece T1 numunesi), Zn için % 0,02-0,06 ve Mn için ise % 0,65-0,78 karşılama oranları elde edildi. Zararlı elementler için vücuda alınan miktarların, Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Gıda ve Tarım Örgütü'nün (FAO) ortak komisyonlarınca belirlenen sınır değerlerin altında kaldığı tespit edildi (Pb ve As için geçici tolere edilebilen haftalık alım değerleri sırasıyla % 0,48-0,53 ve % 2,31-2,59 olarak elde edildi).

Elde edilen sonuçlar, Türkiye ve bazı komşu ülkelerde çıkarılan kaya tuzu numunelerinin analiz sonuçları ile de karşılaştırıldı. Kars Kağızman'dan elde edilen numunelerin bu numunelere göre daha yüksek oranda faydalı element ve daha düşük oranda (As hariç) zararlı element içeriğine sahip olduğu değerlendirildi.

2014, 68 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Kars Kağızman, Kaya Tuzu, Eser Metal, ICP-MS Analizi, Geçici Tolere Edilebilen Haftalık Alım

ABSTRACT

This study covers the determination of some trace metal contents present in the samples originated from Kars Kağızman rock salt mines by using ICP-MS analysis and comparison of the results with related standards and dietary reference intake values.

After the four-acid digestion, samples were subjected to ICP-MS analysis. It was found out that none of the samples analysed contained Cd, Cr, Se and Hg. On the other hand, among the essential and probably essential trace elements for the body, Mo, Cu, Zn and Mn determined in all samples. Only two of potentially toxic elements, Pb and As, determined in both T1 and T3 samples.

From the results of ICP-MS analyses, compensation ratios for essential trace elements and intake ratios for potentially toxic trace elements were also calculated considering the average daily salt intake as 6 g/day. According these calculations, compensation ratios for the essential trace elements such as Mo, Cu, Fe, Zn and Mn were as followings: 1.20-1.73 %; 2.81-4.11 %; 22.5 % (only for T1 samples); 0.02-0.06 % and 0.65-0.78 %, respectively. Calculated weekly intake values for the potentially toxic trace elements determined were far lower than the Provisional Tolerable Weekly Intake (PTWI) values which set by joint Food and Agriculture Organization (FAO)/World Health Organization (WHO) expert committees on food additives. These ratios for Pb and As were 0.48-0.53 % and 2.31-2.59 %, respectively.

The results were also compared with those of other similar research reports performed in Turkey and neighbouring counties. It was evaluated that, while essential trace metal contents of Kars KAğızman rock salt samples significantly higher than those of other samples, potentially toxic trace metal contents, on the contrary, were lower except As.

2014, 68 pp

Key Words: Kars Kağızman, Rock Salt, Trace Metal, ICP-MS Analysis, Provisional Tolerable Weekly Intake

SİMGELER VE KISATMALAR DİZİNİ

1. Simgeler

%	Yüzde
L	Litre
mEq	Milikivalent
kg	Kilogram
mg	Miligram
cm³	Santimetreküp
g	Gram
km	Kilometre
µm	Mikrometre
V	Hacim
ppm	Milyonda bir
ppb	Milyarda bir

2. Kısaltmalar

ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometrisi
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
FAO	Gıda ve Tarım Örgütü
HCL	Oyuk katot lambaları
EDL	Elektrotsuz boşalım lambaları
AAS	Atomik absorpsiyon spektrometrisi
AES	Atomik emisyon spektrometrisi
OES	Optik emisyon spektrometrisi
NAA	Nötron aktivasyon analizi
MTL	Metot tayin limiti
TE	Tayin edilmedi
DATEM	Diyetle alınması tavsiye edilen miktar
CODEX	Uluslararası besin standartları
GTEHA	Geçici tolere edilen haftalık alım
GTEAA	Geçici tolere edilen aylık alım
AUGM	Alınması uygun görülen miktar
YKO	Yüzde karışma oranı
ATEM	Analizle tayin edilen miktar
DAY	Diyetle Alınma Yüzdesi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Türkiye kaya tuzu yatakları haritası	5
Şekil 2.2. 60 Kg'lık insan bedenindeki mineraller	11
Şekil 2.3. Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin iki farklı dizaynı: a) Tek ışın yolluspektrofotometre, b) Çift ışın yollu spektrofotometre	22
Şekil 2.4. Ardışık Taramalı tipte bir ICP-OES cihazının yapısı	24
Şekil 2. 5. ICP-MS cihazının genel yapısı	25
Şekil 3.1. Çalışma alanı yer bulduru haritası	26
Şekil 3.2. Kağızman tuzlası jeolojik haritası	27
Şekil 3.3. Numunelerin toplandığı yerlerin lokasyon bilgilerini gösteren harita1	31
Şekil 3.4. Numunelerin toplandığı yerlerin lokasyon bilgileri harita2	32
Şekil 4.1. Kaya tuzu numunelerinin sağlık için gerekli elementler açısından karşılaştırmalı konsantrasyonları	37
Şekil 4.2. Kaya tuzu numunelerinin potansiyel zararlı elementler açısından karşılaştırmalı konsantrasyonları	38
Şekil 4.3. K1 Numunesinin karşılaştırmalı eser element içeriği grafiği	40
Şekil 4.4. K2 Numunesinin karşılaştırmalı eser element içeriği grafiği	40
Şekil 4.5. K1 kodlu numune için sağlık açısından potansiyel zararlı kabul edilen elementlerin konsantrasyonlarının karşılaştırmalı grafiği	41
Şekil 4.6. K2 Kodlu numune için sağlık açısından potansiyel zararlı kabul edilen elementlerin konsantrasyonlarının karşılaştırmalı grafiği	41
Şekil 4.7. Vücut için gerekli elementlerin diyetle tuz kullanımıyla karşılanma oranlarını gösteren karşılaştırma grafiği.	45
Şekil 4.8. Vücut için zararlı elementlerin diyetle tuz kullanımıyla alınma oranlarını gösteren karşılaştırma grafiği	46

RESİMLER

Resim 3.1. Kars Kağızman Tuz İşletmesi	28
Resim 3.2. Kars Kağızman tuz işletmesi eski galeri girişi	29
Resim 3.3. Kars Kağızman tuz işletmesi yeni galeri girişi.	29
Resim 3.4. Kars Kağızman kapalı tuz işletmesi görünüşü	30
Resim 3.5. Kars Kağızman tuz yataklarından toplanan numune örnekleri	31

TABLÖLAR

Tablo 2.1. Dünya Tuz Üretimi (Milyon Ton)	3
Tablo 2.2. Türkiye’de tuz üretimi	4
Tablo 2.3. Biyoelementlerin sınıflandırılması	10
Tablo 3.1. Toplanan numunelerin kodları, kullanım amaçları ve miktarları	31
Tablo 4.1. Ön analizde tespit edilen elementlerin ppm (veya %) olarak konsantrasyonları	36
Tablo 4.2. Ana ICP-MS analizlerinde tespit edilen elementlerin ppm (veya %) \pm standart sapma olarak konsantrasyonları	39
Tablo 4.3. Tuz numunelerinin gerekli eser element içerikleri ve ilgili DATEM ve AUGM değerleri	42
Tablo 4.4. Tuz numunelerinin potansiyel olarak zararlı kabul edilen eser element içerikleri ve ilgili CODEX, GTEHA ve GTEAA değerleri.	43
Tablo 4.5. Sağlık için gerekli elementlerin diyetle tuz kullanımıyla karşılanma oranları (YKO) (%)	44
Tablo 4.6. Sağlık için potansiyel olarak zararlı kabul elementlerin diyetle tuz kullanımıyla alınma yüzdeleri (DAY) (%)	46

1. GİRİŞ

Tuz, tarihsel süreçler geliştikçe kullanım alanı gelişen, insanlar için son derece önemli endüstriyel hammaddeler arasındadır. Tuz kaynaklarının bulunduğu ve ticaretinin yapıldığı ülkelerin geçmişte bu özellikleri ile güç kazanmış ve dini ritüellerde önemli bir yeri olmuştur. Günümüzde, insan metabolizmasındaki önemli görevleri, vazgeçilmez besin maddesi ve sanayinin birçok alanında yan madde olarak karşımıza çıkmaktadır.

Günümüzde sığ göllerden, denizlerden ve kaya tuzlarından elde edilmektedir. Çalışma alanı olan Kars-Kağızman ülkemiz kaya tuzu yataklarından biri olarak, başta insani tüketim amaçlı kullanımı yanında hayvan yemi, karayolları tuzlama çalışmaları gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Yatak içinde üretimi yapılarak direk kullanıma sunulan bu tuzların incelemesi sağlık açısından önemli bir yer tutmaktadır. Bu nedenle, bu çalışma; Türkiye'nin Kars/Kağızman bölgesinden elde edilen kaya tuzu numunelerindeki bazı eser metal düzeylerinin ICP-MS yöntemi ile tayinini ve ilgili standartlarla karşılaştırmasını amaçlanmıştır.

Çalışma alanından (Kars-Kağızman bölgesi) temin edilen tuz numunelerinin dördü asit çözme işleminden sonra, ICP-MS yöntemiyle içeriklerindeki eser metal düzeyleri belirlenmiş ve bu elementlerden sağlıkla ilişkilendirilen bazılarının, ilgili uluslararası standartlar çerçevesinde fayda-zarar durumları tartışılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Tuz ve Tuz Kullanımının Tarihçesi

Doğada tuz olarak bilinen Sodyum Klorür (NaCl), insanların ilk çağlarından bu yana yardımcı gıda maddesi ve tatlandırıcı olarak tüketilmekte olup, tuzun kullanım alanları çağımızda genişleyip, kimya sanayinin endüstriyel hammaddelerinden biri haline gelmiştir. İlk zamanlar yalnızca gıda maddesi olan tuz, bugün dünya tuz tüketiminin yaklaşık % 60-70'i oranında kimya sanayiinde hammadde olarak kullanılmaktadır. Bir asit ve bir bazın tepkimeye girmesi sonucu oluşan tuzun 14 binin üzerinde kullanım alanı olduğu bilinmektedir.

Tuz, kübik sistemde kristalleşen, bileşiminin % 39,34'ü Na, % 60,66 Cl olan suda kolay bir şekilde çözünen, saf hali renksiz olan bir maddedir. Tuzun oluştuğu yatağın mineral karakterine göre gri, kırmızı ve mavi renk formlarıyla da ortaya çıkmaktadır. Yüksek basınç altında plastik özellik gösteren tuzun sertliği 2,5 olup, yoğunluğu 2,1-2,55 g/cm³ arasında değişir. Erime noktası 800,8 °C, kaynama noktası ise 1412 °C'dir.

Madencilik ve benzeri faaliyetlerin teknoloji ile beraber yürütülmediği zamanlarda tuz, elde edilmesi zor olmasından dolayı geçmişte çok değerli hale gelmiştir. Bu durumun bir sonucu olarak, tuz uğruna tarihte tuz savaşları yapıldığı ve askerlerin, işçilerin maaşlarının tuz ile karşılandığı bilinmektedir [1].

Tuz üzerine İ.Ö. 800'lü yıllara ait Çin'de yazılmış yazılı kaynaklarda Xia Hanedanlığı sırasında bin yıl öncesindeki deniz tuzu üretimi ve ticaretinden söz edildiği bilinmesinin yanında, Mısır mezarlarında tuzlanmış balık ve kuş etinin bulunması tuzun besinlerin saklanmasıdaki keşfinin çok eski tarihlere dayandığını ortaya koymaktadır. Tuzun insan sağlığı açısından önemi yanında besinlerin saklanmasıdaki rolünün keşfi ile insanların beslenme alışkanlıkları değişmiştir. Tuz üzerine yapılan araştırmalarda, tuz üzerine kurulu şehirlerin varlığı, dini törenlerde tuzun koruyucu olarak kullanılması, tuzun takas usulünde para yerine kullanılması tarihsel bir gelişim gösterdiğini ortaya koymaktadır [1]. Bunun yanında, tuz ticaretinde dönemin şartlarına göre değerinin kimi

zamanlarda çok yüksek olması, tuzun insanlar için bir çok alanda önemli bir yeri olduğunu göstermektedir [2].

Tüm dünyada olduğu gibi, Anadolu'da da tuz önemli bir madde idi. Osmanlı İmparatorluğunda tuz yiyeceklerin uzun süre saklanması ve tüketiminde çok fazla ihtiyaç duyulan maddelerdendi. Tuz kaynaklarına yakın kurulan devlet görevlilerinin maaşları arasında tuz bulunmaktaydı [3]. Osmanlı İmparatorluğunda her alanda olduğu gibi, İstanbul tuz ticaretinin merkezi haline gelmiş ve tuzun diğer yerlere dağıtılarak satışı kontrol altına alınmıştır [4].

2.1.1. Dünyada Tuz Üretimi

Günümüzde tuz ihtiyacı konusunda sorun yaşayan ülke bulunmamakla birlikte 120 ülkede tuz üretimi gerçekleştirilmektedir. Bu ülkelerden en çok üretim yapanlar Tablo 2.1'de görüldüğü gibi Çin ve ikinci sırada ABD bulunmaktadır. Tuzun, yılda yaklaşık 280 milyon ton üretimi yapılmakta ve yüzlerce kullanım alanı bulunmaktadır [5]. Kimya, uzay ve petrol sanayisi, tarım ve hayvancılık, konservecilik, ilaç üretimi gibi önemli sektörlerde kullanılması ülkelerin gelişmişlik düzeyi ile ilişkilendirilebilmekte ve gelişmiş ülkelerde tuz ihtiyacının daha fazla olmasına neden olmaktadır [5].

Dünya tuz üretiminde başı çeken ülkeler, dünya tuz tüketiminde de başı çekmektedirler. Batı Avrupa ülkelerinin bir bölümü, İskandinav ülkeleri ve Japonya gibi sanayisi gelişmiş ülkeler ise tuz gereksinimlerinin hemen hemen tümünü ithal etmekte ve belli başlı tuz tüketici ülkeler arasındadırlar. Kimya sanayilerine girdi olarak sundukları tuzdan elde ettikleri birincil ve ikincil ürünleri ihraç ederek önemli gelir sağlamaktadırlar. Bu nedenle soruna salt tuz üretimi açısından bakmak yeterli olmayıp, tuzun birincil ve ikincil ürünlerinin de önemli bir belirleyici olarak göz önünde bulundurulması gerekmektedir [6].

Tablo 2.1. Dünya Tuz Üretimi (Milyon Ton) [5]

ÜLKELER	1990	1999	2004	2008	2010	2011
ABD	34	41,4	45,1	47,3	43,3	44

ÇİN	18	31	34	59,5	62,7	65
ALMANYA	16	15,2	16	16,4	19,1	20
RUSYA	15	2	3	-	-	-
KANADA	10	13,4	13,3	14	10,5	11
İNGİLTERE	9	6,6	5,8	5,5	5,8	5,8
FRANSA	8	7,1	7	6	6,1	6
HİNDİSTAN	8	9,5	15	16	17	18
AVUSTRALYA	7	8,4	10	11	11,9	13
MEKSİKA	6	8,8	8	8,1	8,4	8,8
İTALYA	5	3,6	3,6	-	-	-
ROMANYA	5	-	-	-	-	-
POLONYA	4,5	4	2	4,4	3,5	4
BREZİLYA	4	5,7	6,1	6,9	7	7
İSPANYA	4	3,6	3,2	4,5	4,3	4,4
HOLLANDA	3,5	-	-	5	5	5
TÜRKİYE	1,5	2	2,5	3	4	4
DİĞERLERİ	27	37,2	40	42,6	36,2	39
TOPLAM	185,5	199,5	214,6	250,2	244,8	255

2.1.2. Türkiye’de Tuz Üretimi

Sanayi sektörünün gelişmesi ile birlikte Türkiye’de, Tablo 2.2 ‘de görüldüğü gibi, tuz üretimi artış göstermiştir [5]. Ülkemizde deniz, göl ve kaya tuzu gibi farklı tuz kaynaklarından tuz üretilmektedir. Bunun yanında çalışma alanını oluşturan kaya tuzu kaynakları Şekil 2.1’de görülmektedir.

Tablo 2.2. Türkiye’de tuz üretimi [5]

Yıllar	Kaya Tuzu	Göl Tuzu	Deniz Tuzu	Kaynak Tuzu	Toplam
1960	31,254	98,254	273,436	42,057	445,346
1970	38,007	200,915	359,064	50,792	648,778
1980	63,347	604,76	460,477	40,747	1.169,331
1990	76,340	1.268,696	504,160	39,766	1.888,692
2000	84,080	1.433,901	532,489	16,107	2.066,577

2005	-	-	-	-	3.000,000
2010	-	-	-	-	4.000,000



Şekil 2.1. Türkiye kaya tuzu yatakları haritası ([7] no'lu kaynaktan yararlanılarak çizilmiştir).

Dünya üzerinde yaşanan tektonik hareketler neticesinde iç denizlerin, zamanla sıkışması ve yaşanan iklimsel değişimler ile suların çekilmesi ve evaporasyon sonucu tuz yatakları oluşmuştur [8]. Ülkemizde Çorum, Yozgat, Sivas, Erzincan, Erzurum ve Iğdır gibi geniş kaynaklar mevcuttur. Ayrıca bu çalışmada konu edilen Kars-Kağızman bölgesinde de geniş yeraltı tuz oluşumları mevcuttur.

2.2. Canlılar Açısından Tuzun Önemi

Tuzun yaklaşık % 40'ına tekabül eden element olan Sodyum'un % 90'ı, doğrudan tuz sayesinde vücuda alınmakta olup, kendi bünyesinde doğal sodyum kaynağı olan besinler çok olduğundan, tuz diyet sırasında besinlerin yapım aşamasında eklenmektedir. [9]

İnsan vücudu için, hayati önemi olan sodyum yer kabuğunda en çok bulunan maddelerden olup, deniz suyunun mineral içeriğinin % 80'ini oluşturmaktadır. Suda çözünen katyon olan sodyum vücutta elektrolit dengesini sağlamaktadır [10].

Vücudumuzdaki sinirsel verilerin iletişimi, su ve asit-baz dengesi, besinlerin emilimi ve iletimi, kas kasılmalarının düzenlenmesi fonksiyonlarını sodyum sağlamaktadır [10]. Sodyum, yetersizliği halinde kusma, zihin bulanıklığı, kas yorgunluğu, ağrı ve kramp, iştah kaybı ve solunum yetersizliği meydana gelmektedir. İnsan bedenine normalden fazla tuz alınması (yüksek oranda sodyum alınması) yüksek tansiyon hastalıklarına neden olmaktadır. Vücuttaki sodyum seviyesinin esas düzenleyicisi böbreklerdir. Aşırı sodyum seviyeleri yüksek tansiyon ve diğer çeşitli hastalıklara yol açmaktadır.[11] Tuz, vücutta su tutulumunu artırarak ödeme neden olmaktadır. Diğer taraftan, eğer sodyum seviyesi çok düşük olursa, aldosteron hormonu salgılanır ve idrarla atılan sodyum miktarını azaltarak sodyumun vücutta kalmasını sağlar. Aşırı sodyum kaybı oldukça nadir görülür, ancak tedavi edilmemesi halinde, düşük sodyum seviyeleri vücut için tehlikeli olabilir. Vücuttaki tuz idrar, terleme, kusma ve ishal ile kaybedilir. Eğer tuz kaybı çok fazla ise, kandaki sıvı miktarı düşer. Hiponatremi (kandaki tuz dengesizliği) adı verilen bu durum, kandaki sodyum miktarının normal değerleri olan 135-145 mEq/L altına düşmesi halinde ortaya çıkar. Ciddi durumlarda, kaslarda kramp, mide bulantısı, kusma ve baş dönmesi görülür. Tuz eksikliği şok, koma ve hatta ölüme neden olabilir. Ciddi tuz kayıplarının gerçekleşmesi olası değildir, çünkü diyetle alınan tuz miktarları ihtiyaç duyulandan fazladır. Bu durumun gerçekleşebileceği haller, akut gastroenterit (kusma ve ishale neden olur), aşırı terleme ya da su zehirlenmesidir (aşırı su tüketimi nedeniyle) [12].

2.3. Genel Tuz Kaynakları ve Üretim Biçimleri

Tuzlar, kaya tuzları gibi katı veya deniz tuzları gibi çözelti olarak bulunurlar. Dünyanın büyük bir kısmının denizlerle kaplı olduğu gerçeği ile deniz sularından elde edilen tuz büyük bir rezerv taşımaktadır. Bunun yanında suyu az veya çok tuz içeren akarsular, kuyular, kaynaklar ve göller de vardır. Genel olarak bunların kaynağı da kaya tuzlarıdır.

Yeraltı sularının akıntıları bir kaya tuzu tabakasından geçerken, tuzların bir kısmını çözerek kendi bünyesine almakta, kaynak, kuyu ve derecikler halinde yeryüzüne çıkarmaktadır. Bu suların içerdiği NaCl oranı, tatlı suyun tuz tabakasıyla temas süresi ve şiddeti ile orantılı şekilde az veya çok olmaktadır.

Dünya üzerindeki kıta hareketleri, tektonik faaliyetler ve ani iklimsel değişimler ile birlikte katı haldeki tuz yataklarını oluşturan ve farklı derinliklerden elde edilen kaya tuzları oluşmaktadır.

2.3.1. Deniz ve Göl Tuzu

Dünyanın büyük bir kısmının denizlerle çevrili olduğu düşünüldüğünde en önemli tuz kaynağının deniz suları olduğu gerçeği yanında, tüm denizlerin aynı oranda tuz muhteva etmemesinden dolayı, ortalama olarak 1 kg deniz suyunda 35 g tuz bulunmaktadır. Ancak deniz tuzunda yalnızca NaCl değil, Kalsiyum karbonat, kalsiyum sülfat, potasyum ve magnezyum tuzları da denizlerin buharlaşması ile oluşmaktadır [13]. Üç tarafı denizlerle çevrili Türkiye’de, deniz tuzu üretim potansiyelinin fazla olması yanında; kapalı havzaların varlığı ile göl kaynaklı olarak da, Tuz Gölü’nde olduğu gibi önemli bir potansiyel yaşamaktadır.

Türkiye’nin üç tarafının denizlerle çevrili olması, deniz kökenli tuz üretimi için önemli bir potansiyele sahip olduğunu ortaya koymaktadır

Böylece 3,6 Bome derecesi olarak ölçülen 1 m³ deniz suyunda 32 kilo deniz tuzu, 8 kilogram da diğer tuzlar bulunur denilebilir.. Ancak, deniz suyundaki NaCl miktarı denizlere göre değişmektedir. Örneğin İzmir Çamaltı Tuzlasında NaCl oranı % 73,30 iken, Fransa Akdeniz sahillerinde bu oran % 79,10 dur. Bazı bölgelerde tuzluluk derecesi mevsimlere göre, hatta yılın her ayına göre değişiklik gösterir.

Deniz yataklarının geçmiş jeolojik zamanlarda havzaların kapanması ve yer altı sularının çöküntülerine birikmesi ile oluşan göl tuzlarının tuzluluk dereceleri suların bulunduğu ortamın kimyasal özelliklerine göre farklılık göstermektedir. Türkiye’de Tuz

Gölu gibi yüksek tuzluluk oranlarına sahip tuz yatakları yanında, Acı Göl gibi ekonomik değer taşımayan kaynaklar da mevcuttur. Bu kaynakların üretiminde kaynağın bulunduğu yerde buharlaştırma yöntemi kullanılarak üretim yapılmaktadır.

2.3.2. Kaya Tuzu

Dünya üzerinde ekonomik olarak en önemli katı tuz kaynağı olan kaya tuzları,” Halit” ismi ile de bilinmektedir. Halojenler grubuna giren kaya tuzlarının kristal yapısı kübiktir. Mükemmel dilinim göstermesi, düşük sertliği, suda kolay çözünmesi ve alevi sarı renge boyaması ve tadı ile kolaylıkla ayırt edilebilmektedir. Denizlerin ya da kapalı havzaların buharlaşma ortamına bağlı olarak içerisine farklı maddelerin girmesinden kaynaklı muhteviyatındaki yabancı madde oranından dolayı tuzun rengi gri, mavi, sarı gibi farklı renkler göstermektedir. Kaya tuzu endüstri, sanayi, tekstil ve yiyecek sektörü gibi bir çok alanda kullanılmaktadır.

2.4. Kaya Tuzu Oluşumlarının Genel Jeolojik Özellikleri

Tuz denilince akla gelen buharlaşma ve buharlaşma süreçleri, kaya tuzlarının oluşumunun ana etkenidir. Bu süreçlerin, 545 milyon yıl öncesine dayanan paleozoik zamanlara kadar ulaşmış olduğu düşünölmektedir. Katı tuz kaynağı olan kaya tuzları oluşum süreçlerinde başka tuzlar ile birlikte görölmektedir [13]. Tuzların oluşumunda ana fikir yer altı sularının ya da kapalı havzaların zamanla evaporasyon ile tuz yataklarını oluşturduğu üzerinedir. Ancak yatak oluşumlarında yaş ve oluşum teorisi için belirlenen fosil, manyetik yön, tabaka kalınlığı ve konumu gibi çalışmalar sonucunda belirli bir alanda sıkışan ve zamanla buharlaşma ile çökelen tuzların kaya tuzunu oluşturmasında, dünya üzerinde çok büyük alana yayılan ve çok kalın yataklar için yeterli açıklama getirilememektedir.

2.4.1. Kaya Tuzunun Elementel İçeriği

Sedimentasyon süreçleri ve sıvı kaynakların bulunduğu yerlerin kimyasal özellikleri her kayada olduğu gibi kaya tuzlarının da içinde farklı elementlerin olmasına neden olmaktadır. Kaya tuzlarının oluşumunun genel süreçleri göz önüne alındığında, elementel içeriği farklılıklar göstermektedir. Bu farklılıklardan dolayı, kayaların içinde en yoğun bulunan elemente göre isim almalarından dolayı kaya tuzları “halit” ismi ile anılmaktadır [13]. Özellikle yer altı sularının sıkışma öncesinde içinden geçtiği kayaları çözerek içeriğinin değişmesinden kaynaklı, fiziksel işlemlerden sonra doğrudan sofraya konulan tuzun içeriğinin iyi bilinmesi önemlidir. Çünkü faydalı elementler ile oluşabilecek kayaç, zararlı elementlerle de çökelerek oluşmuş olabilmektedir.

2.4.1.1. Yaygın Elementler

Elementler yeryuvarındaki bolluk derecelerine göre değişik isimler alırlar. Doğal oluşumlar içerisindeki bolluk derecesi % 1 veya daha fazla olan elementler *ana elementler (birincil elementler)* olarak adlandırılır. Bunlara “yaygın elementler” de denir. Bu tür elementler kayaç yapıcı elementler olarak da bilinirler. Si, O, Al, Ti, Fe, Mg, Ca, Na, K ve H ana elementlerdir. Bolluk derecesi % 1 ile % 0,1 arasında bulunan elementler (Ti, P, H, C gibi) *tali (minör) elementlerdir* [14].

Birincil elementlerin yapılan analiz sonuçları genellikle % oksit cinsinden ifade edilir. Bu şekilde üç değerli elementleri daima iki değerli element olan oksijen takip etmiş olur. Fe ve Mg genellikle Ca ile birlikte ferromagnezyen kayaları oluştururlar. Ca, Na ve K ile çoğunlukla feldispatları meydana getirirler. Sonuç olarak bu elementlerin genellikle tüm kayaların % 95’inden fazlasını meydana getirdiği ve makrokimyasal metotlarla tayin edildiği söylenebilir [14].

İkincil elementler Litosferi teşkil eden kayalar içinde % 0,01-2 arasında bulunurlar. Fakat anormal hallerin dışında miktarca birincil elementlerden daha azdır; Ti, Mn, P gibi. Bu elementler de oksit halinde ifade edilmek istenirse; R_2O_3 , RO veya R_2O

şeklinde gösterilirler. Bu elementler genellikle mikrokimyasal metotlar yardımı ile tayin edilirler.

2.4.1.2. Biyoelementler

Organizmada mevcut minerallerin çoğu doğada da en yaygın olarak bulunan maddelerdir. Özellikle deniz suyu ile stoplazma arasındaki mineral bileşimi yönünden yakınlık, yaşamın denizlerde başlamasının bir kanıtı olarak kabul edilebilir. Canlı organizmada organik yapıya katılan C, H, O, N ile birlikte, Ca, P, Mg, K, Na, Cl, S, Fe, Cu, Co, Zn, Mn, Cr, Mo, F, Se, I, B, As, Br, Si, Ni, Al gibi elementlerin bulunduğu değişik araştırmacılar tarafından bildirilmiştir. Ancak bunlardan Si, As, Br, Al, Ni, B gibi bazı elementlerin organizmada ne işe yaradıklarına dair bu güne kadar önemli bir kanıt bulunamamıştır. Onun içinde bu minerallerin araştırma yapılırken organizmada besinlerle alınmalarına bağlı olarak tesadüfen rastlandığı sanılmaktadır. Yukarıda ki elementlerden ilk yedisi yani, Ca, P, Mg, K, Na, Cl ve S diğerlerine göre daha büyük miktarlarda bulunurlar. Organizmada kanda % mg düzeyindedirler. Onun için bu elementlere Makro elementler (= Major elementler = plastik elementler) denir. Daha sonra gelen, Fe, Cu, Co, Zn, Mn, Mo, F, Se ve I diğerlerine nazaran daha az miktarlarda bulunurlar. Kandaki konsantrasyonları % µg düzeyindedir. Bu elementlere de “İz Elementler” (= Minor elementler = oligoelementler = katalitik elementler) adı verilir. Bunlar daha çok enzim, hormon ve vitaminlere bağlı olarak görev yaparlar [15] Biyoelementlerin sınıflandırılması Tablo 2.3’de verilmiştir.

Tablo 2.3. Biyoelementlerin sınıflandırılması [15]

Biyoelementler	
Makro Elementler (G)	Mikro (Eser, İz) Elementler (Mg, µg)
Na, K, Ca, Mg, P, Cl, S	Fe, Cu, Co, Zn, Mn, Mo, Se, Cd, Cr, Br, F, I

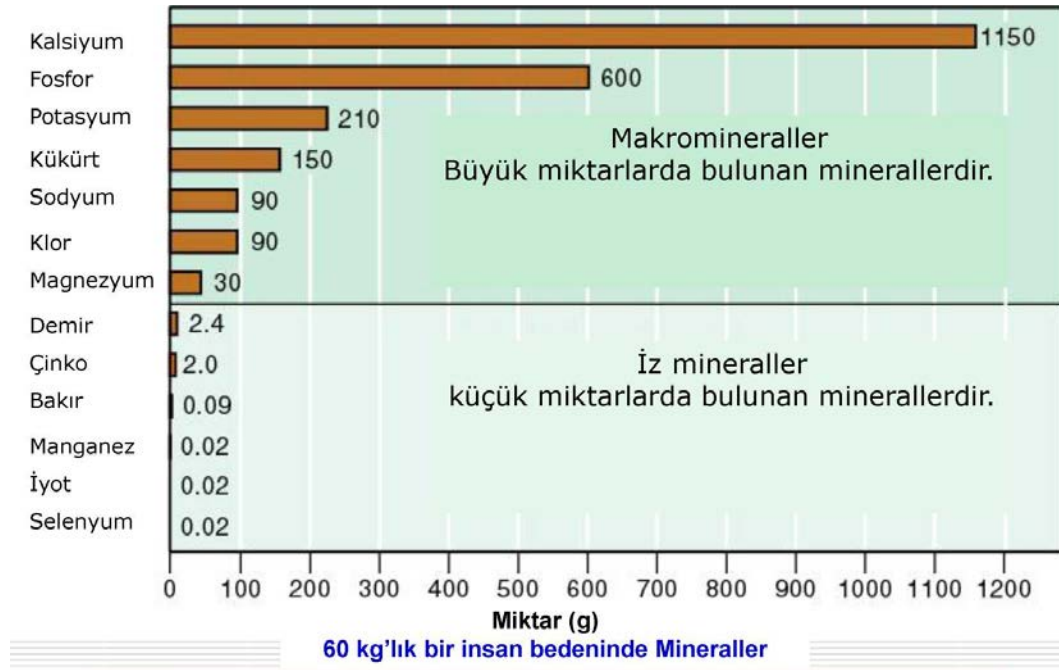
Organizmada görevleri pek fazla anlaşılmamış, biyolojik bileşiklerin yapısında yer alan elementlere de (Ultra-İz-elementler) rastlanmaktadır.

Genellikle μg ve nanogram (ng) düzeyinde bulunurlar. Başlıcaları: Ag, Al, As Au, Ba, Ce, Li, Ni, Pb, Si, Sn, Sr, Ti, V

İnsan ve hayvan organizmasında varlığı tespit edilebilen çok sayıda kimyasal elementten yaklaşık 26'sının hayat için önemli olduğu kabul edilmekte ve henüz fizyolojik fonksiyonları tam olarak bilinmese de her geçen gün bunlara yenileri eklenmektedir. Bunlardan dördü (C,H,O ve N) temel elementler olup canlı organizmaların kuruluşuna iştirak eder ve mineral madde olarak dikkate alınmazlar.

Kalsiyum, fosfor, sodyum, potasyum, klor, magnezyum ve kükürt makroelementler olarak adlandırılırlar ve Şekil 2.2'de görüldüğü gibi ve C,H,O ve N ile birlikte canlı organizmaların % 99 undan fazlasını oluştururlar.

Demir, iyot, bakır, mangan, çinko, kobalt, molibden, selenyum ise mikroelementler (yada iz elementler) olarak sınıflandırılır. Toplam bu 15 mineral element besinsel olarak ruminant canlılar için gereklidir. Son yıllarda bunlara F, B, Cr, Si, Sn ve V eklenmiştir.



Şekil 2.2. 60 Kg'lık insan bedenindeki mineraller [16].

Arsenik, alüminyum, kadmiyum, civa ve kurşun **kontamine toksik elementler**; krom, vanadyum, nikel, kalay, silisyum, flor ve arsenik **yeni iz elementler** olarak sıralamada yerlerini alırlar [16].

2.4.1.3. Eser Elementler

Bu elementler kayaçlar içinde (litosferi teşkil eden) genellikle miktarca % 0,01'den az bulunurlar. Normalin dışında konsantrasyonlar meydana getirirler. Bazen bu konsantrasyonlar maden yatağı teşkil etme niteliği de taşırlar. Örneğin Cu, Co, Pb, Zn gibi. Özellikle aletsel ve mikroanaliz metotları kullanılarak tayin edilen iz elementlerin yer kabuğunu teşkil eden kayaçlar içindeki ortalama miktarları % ve ppm olarak ifade edilir.

Bolluk derecesi % 0,1 den az olan elementler (Zr, Nb, Hf, As, Au, Ag, vs) ise iz (eser) elementler olarak adlandırılır. Bu tür elementler madenlerin yapısında bulunan elementlerdir ve dolayısıyla büyük maddi değer oluşturabilirler.

İz elementler aşağıdaki şekillerde bulunabilirler:

1. İz element, esas mineral içinde son derece küçük mineral oluşturmuştur. Örneğin galen içinde oluşan metalik gümüş, pirit içinde görülen metalik altın minerallerinin normal mikroskopik boyutlardan çok daha küçük boyutlarda oluşmuş olması gibi. Bunların bir kısmı da elektron mikroskop çalışmaları ile ortaya çıkarılabilmektedir.
2. İz element iyi kristalleşmiş mineral içinde iyonik çapı kendine yakın bir başka elementin yerini almıştır. Bu yerini almış olduğu element çoğunlukla o minerali oluşturan esas elementtir. Örneğin plajiyoklaslar içinde Ca'un yerini Sr'un alması, alkali feldispatlar içinde K'un yerini Rb'un alması gibi. Hatta cevher mineralleri içinde, örneğin manyetit içinde Zn'nun bulunuşu, feldispatlar içinde Pb'un bulunuşu gibi.
3. Özellikle zayıf kristalize malzeme tarafından gerek çökeltme esnasında, gerekse herhangi bir fazda iz elementin adsorpsiyonu ile bu element, mineral bünyesi içinde yer alır. Yüzeysel koşullarda meydana gelen bu olaya en iyi örnekler Co veya Cu'ın

Fe-Mn oksit veya hidroksitleri tarafından, özellikle Zn'nun da montmorillonitik killeri tarafından oktaedrlere kuvvetle bağlanmasıdır. Civa ve uranyumda organik bileşikler tarafından bu şekilde bağlanmaktadır.

4. İz element adsorbe olmuştur. Bu lateral bağlanma halinde de gerçekleşebilir ve iyon değişimi şeklinde belirir. Yalnız bağlanma genelde içinde bulunduğu ortamın koşulları ile olayda farklı bir durum kazanabilir.

2.5. Tuz İçeriğindeki Eser Elementlerin Sağlık Açısından Etkileri

Tuz insanların ilk bulduğu ve kullandığı maden/minerallerden (doğal kaynak) biridir. Eski çağlardan beri besinleri saklamakta ve tatlandırmakta yaygın olarak kullanılmaktadır. İnsanlar vücutları için besinlerden yeteri kadar mineralleri alamayınca, günlük beslenmede çoğu insan daha fazla tuz kullanır. Tuz arzusu zaman zaman şiddetli olabilir. Bunun nedeni insan vücudunun 82 eksik elemente/minerale olan isteğidir. Bu 82 elementin çoğu iz elementler olup, vücuda çok az miktar gerekir, ancak eksiklikleri bugün bir çok hastalıklara yol açabilmektedir. İnsanlar mineral ihtiyaçlarını iki kaynaktan temin edebilirler: bitkiler ve tuz [17].

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Gıda Tarım Örgütü (FAO) çalışmalarında, gerekli eser elementler, muhtemelen gerekli eser elementler ve toksik elementler olarak sınıflandırılan tuz içindeki elementlere, bu çalışma kapsamında insan sağlığı açısından zararlı ve faydalı olarak değerlendirilmiş olup bunlara dair bilgiler aşağıda verilmiştir [18].

2.5.1. Potansiyel Olarak Faydalı Elementler

İnsan vücudu için potansiyel olarak faydalı elementlerin başında Cu, Cr, Fe, Mo, Se, Zn ve Mn gelmektedir. Ancak bu elementlerin belirli oranlarda vücuda alınmasının fayda sağlayacağı düşünüldüğünde, aksine fazla alındığında da tuzun kendisi gibi sağlık için zararlı etkiler gösterebilecekleri de unutulmamalıdır.

2.5.1.1. Bakır (Cu)

Bakır, atom numarası 29, atom ağırlığı ise 63,546 g/mol olan bir geçiş elementidir. Yoğunluğu 8,96 g/cm³, sertliği ise 2,5–3'tür [19]. Dünyanın birçok yerinde bulunması nedeniyle geniş ölçüde üretiminin yapılabilmesi, elektriği diğer bütün metaller içinde gümüşten sonra en iyi ileten metal olması, pirinç (çinkoyla yaptığı alaşım), bronz (çinko ve demir dışı metallerle yaptığı alaşım) gibi alaşımlar yapabilmesi, ısı iletkenliğinin yüksek olması, aşınmaya ve korozyona karşı olan direnci, çekilebilme ve dövülebilme özelliklerine sahip olması, bakırın endüstri ve çeşitli alanlarda kullanımda tercih edilmesini sağlamıştır [20]. Bakır; otomotivde, basınçlı sistemlerde, boru ve vana imalatında, elektrik santralleri, elektrik ve elektronik uygulamalarında kullanılmaktadır. Kıbrıs'ın adı da zengin bakır yataklarından dolayı bu elementten gelmektedir (Lat.:Cuprus). Bakır, canlılar için mutlak gerekli bir elementtir. Doğaya, maden atıkları, boya, ahşap koruyucular, tesisatlar ve pestisidler gibi yollarla karışmaktadır. Volkanik patlamalar ve yerdeki tozun havalanması gibi doğal nedenlerle de havaya yayılmaktadır. İşlenmiş ahşap ürünler, yüksek oranda bakır içermektedir. İnsanlarda bakır; aminoasitler, yağ asitleri ve vitaminlerin normal koşullarda metabolizmadaki reaksiyonlarının vazgeçilmez ögesidir. Birçok enzim ve proteinin yapısında bulunan bakır, demirin fonksiyonlarını yerine getirmede aktivatör görevi üstlenir. Bakır, karaciğerde depolanan önemli minerallerden biridir. Vücut dokusunun yeniden oluşması için gerekli enzimlerin hayati bileşenidir. Hemoglobine bağlı demirin korunması ve C vitamininin kullanımı için gereklidir. Beyin, sinirler ve bağ dokusu için de bakır alınması önemlidir. Yetişkinlerin, günde 2,0 mg bakıra ihtiyaç duyduğu tahmin edilmektedir. Vücuda fazla miktarda alınırsa, mukoza iltihaplanması, damar hastalıkları, karaciğer ve böbrek hastalıkları ve depresyonla seyreden merkezi sinir sistemi irritasyonları görülebilir [20].

2.5.1.2. Krom (Cr)

Periyodik çizelgenin IV B grubunda yer alan, gümüş beyazı renkte sert ancak kolay kırılabilen geçiş elementleri arasında bulunan krom, 7,19 g/cm³ yüksek yoğunluğu,

51,996 g/mol'lük atom kütlesi, 24 atom numarasına sahiptir. Havadaki oksijene karşı dayanımı nedeniyle paslanma sorunu yaşanan diğer madenler ile beraber kullanılmaktadır. Erime noktası 1857 °C olan krom endüstride bir çok kullanım alanına sahiptir. Ayrıca kandaki şekerin hücrelere aktarılmasını sağlayan Cr elementi, insan vücudu için önemli elementlerdendir.

Canlı metabolizmasında kromun toksik hali olan Cr^{+6} formu böbrek ve ciğerde hasara, ayrıca depresyon gelişimine neden olmaktadır [18]. Daha çok Cr^{+3} formunda bulunan krom, şeker hastalığından korunmak, aminoasitlerin kullanımı, kolesterolün azaltılması, diyetin kontrolü, kandaki şekerin hücrelere iletilmesine yardımcı olmaktadır. Krom elementi vücuda fazla alındığında ise, kanser, obezite, sinir sistemi bozukluğu, damar sertliği ve krom zehirlenmesi gibi sağlık sorunlarına neden olmaktadır.

2.5.1.3. Demir (Fe)

Yerkabuğunda en çok rastlanan elementlerden olan ve litosferin % 5'ini oluşturan demirin, atom numarası 26, yoğunluğu 7,8 g/cm³'tür. Toprak ve kayalarda oksit ve hidroksit bileşikleri şeklinde bulunan ve yeryüzünde en çok bulunan metal olan demir, magmatik, metamorfik ve sedimanter kayalardaki birçok mineralde, toprakta ve alglerin yapısında yaygın olarak bulunur [10].

Demir dünyada en çok bulunan 4. elementtir. Yaşam için vazgeçilmezdir. Canlılardaki solunum, fotosentez, azot bağlama, DNA'daki genlerin kontrolü, DNA sentezi gibi çok çeşitli biyolojik faaliyetlerde kullanılır. Ancak demir bu önemli görevleri yerine getirirken bulunduğu yere son derece hassas bir şekilde yerleştirilmek zorundadır. Çünkü serbest demir iyonları kimyasal reaksiyonlar yoluyla hücreye büyük zararlar verebilir .

Organizmada demir, başlıca dokularda, hemoglobin, miyogloblin ve sitokromlarda bulunur ve kaslarda oksijenin tutulması, kanın rengi gibi önemli görevleri vardır. Karaciğer, dalak, bağırsak mukozası ve kemik iliğinde depo edilmektedir .

Vücuda alındıktan sonra ince bağırsaktan emilir ve dışa atılımı az ve yavaş olmasından dolayı, demir eksikliği yavaş meydana gelir. Ani olarak gelişen kanamalı durumlarda

demir yetersizliği meydana gelir. Aşırı eksik olması çocuklarda zekâ geriliğine neden olur. Yüksek oranda bulunduğunda ise siroz, kalp ve şeker hastalığına neden olmaktadır [10].

2.5.1.4. Molibden (Mo)

Bütün geçiş elementlerinde ortak görülen özellik olan yüksek sertlik molibden için de geçerli bir özelliktir. Kurşun ile benzerlik gösterir aynı zamanda 10,28 g/cm³ yoğunluğu ile kroma benzer özellikler gösterir. 42 Atom numarasına sahip molibden zehirlenmelerde, vücutta oluşun atıkların atılmasında görev almaktadır.

Vücudumuzda enzimler için kofaktör olarak görev alarak, farklı bileşiklerin hidoksilasyonunda bulunurlar [10]. Aşırı molibden alımında Ksantin oksidaz aktivitesinde artış sonucu Gut hastalığı oluşabilir. Eksikliği ile ilgili tespit edilmiş bir bulgu yoktur.

2.5.1.5. Selenyum (Se)

Selenyum ilk olarak 1878 yılında Jons Jacob Berzelius tarafından keşfedilmiştir. Ametaller grubuna giren selenyum, atom numarası 34, kütle numarası 78.96 olan, periyodik cetvelin 4. Periyodunda, 6A grubunun 3. elementidir. Çocuklarda büyüme hızını etkiler ve eksikliğinde kas yapısında zayıflık, kas ve damarların esneme kabiliyetinin azalması görülmektedir.

Selenyum protein ve DNA sentezine katkıda bulunur. Selenyum vücutta bazı proteinlerin yapısına girer ve bunlara selenoprotein denir. Bunlar antioksidan özelliği olan proteinlerdir ve hücreyi hasardan korurlar. Selenyum bağışıklık sistemini kuvvetlendirir, troid bezinin iyi çalışmasını sağlar. Virüs üremesini engellediği için HIV tedavisi için araştırılmaktadır. Selenyum eksikliği sadece damardan beslenen hastalarda görülebilir. Bazı hastalardaki kardiyomyopati denen kalp kası hastalığı ve kas fonksiyon bozukluğu selenyum eksikliğine bağlıdır. Eksikliğinde çocuklarda “keshan hastalığına”

neden olur ve büyüme hızını düşürerek kas yapısında zayıflık, kas ve damarlarda esneme sorunları ortaya çıkarır [10,21].

2.5.1.6. Çinko (Zn)

Çinko mavimsi açık gri renkte, kırılgan bir metaldir. Elementlerin periyodik tablosunda geçiş elementleri grubunda yer alır. Düşük kaynama sıcaklığı dikkat çekicidir. Bu değer özellikle pirometalurjik metal üretiminde çok belirleyici bir etmendir. Dökülmüş halde sert ve kırılgandır. 120 °C'de şekillendirilebilir. Elektrokimyasal potansiyel dizisinde demirden daha negatif değerdedir. Böylece çinko anot olarak katodik korozyon korumada önemli bir kullanım alanı bulur. Galvanizleme bu tür uygulamalardan biridir. Çinko doğada çok yaygın bir biçimde dağılmış olarak bulunur. Volkanik kayaların hemen tümünde demirle yer değiştirmiş olarak bir miktar çinkoya rastlanır. Yerkabuğunda bulunma oranı % 0,02 dolayındadır.

Bağışıklık sisteminin güçlenmesi, gelişme, metabolik işlemler, büyüme, gelişme, hücre çoğalması gibi önemli görevleri ile biyolojik yönden insan sağlığını olumlu etkileyen bir elementtir [22]. Ancak fazla miktarda alınması bağışıklık sisteminin bozulması, kolesterol yükselmesi, böbrek sorunları, uyuşukluk gibi sorunlar meydana getirmektedir. Yetişkinlerde; 1,8 g bulunmakta olup, günde yaklaşık 10-15 mg çinko besinler ile temin edilmektedir.

Çinkonun dünyada yıllık kullanım miktarına bakıldığında demir, alüminyum ve bakırdan sonra geldiği görülmektedir.

2.5.1.7. Mangan (Mn)

Geçiş elementlerinden olan ve atom numarası 25 olan mangan, 54,93 g/mol atom ağırlığı ile önemli metallere biridir. Endüstride birçok kullanım alanı olan mangan

genellikle demir ile birlikte bulunur. Manganın nehir, göl ve yer altı sularında doğal olarak bulunur [23].

Vücutta protein sentezlenmesinde, sindirimde ve besinlerden enerji üretilmesinde görev alan önemli minerallerin içinde bulunan etkili bir elementtir. Eksikliğinde sürekli yorgunluk, hafıza problemleri, kısırlık, kilo kaybı, özellikle çocuklarda ve bebeklerde büyüme geriliği gibi belirtiler görülür.

2.5.2. Potansiyel Olarak Zararlı Elementler

Besinler ve farklı yollarla insan vücuduna alınan ve potansiyel olarak zararlı kabul edilen elementler, vücutta ağır hasarlar oluşturabilmektedirler. Bunlardan en sık sözü edilenler kurşun, civa, kadmiyum ve arseniktir.

2.5.2.1. Kurşun (Pb)

Mavimsi ve gümüş renk arasında bir görünümü olan kurşun, atom numarası 82, atom ağırlığı 207,2 g/mol ve yoğunluğu 11,34 g/cm³ olan, doğal olarak bulunabilen, insanlığın kullandığı en eski metal elementlerden biridir [24]. İşlenebilme özelliğinden dolayı, çok eski çağlardan beri tarih pek çok yerde kullanılmasının yanında zehirlenme yapması nedeniyle, 1900 yıllarda kullanımı yasaklanmıştır. Yüksek tansiyon, börek hastalıkları, zeka geriliği gibi bir çok hastalığa neden olmaktadır [18].

2.5.2.2. Civa (Hg)

25 santigrad derece sıcaklığında sıvı halde olan, 14,06 g/cm³ yoğunluğu ile ağır metaller sınıfına giren ve bir geçiş elementi olan civa, günümüzde kullanımı yasaklanan elementler arasındadır.

Civanın organik ve inorganik bileşiklerine göre, beyin ve böbreklere ağır tahribatlar vermesi, vücutta konsantrasyonunun artması ile, kalp krizi, tansiyon, tene yararlar ve gözlerin zarar görmesine sebep olması mümkündür [18].

Beyin gelişiminin erken dönemlerinde sinir sisteminin hücrel büyüme ve bölünmesi için gerekli besinlerin sağlanması ve bu gelişimi olumsuz etkileyebilecek enfeksiyonların önlenmesi, nörotoksik maddelerin (kurşun, civa gibi ağır metallere maruz kalma) ortamdaki uzaklaştırılmaları sağlıklı bir gelişim için gereklidir .

2.5.2.3. Kadmiyum (Cd)

Kadmiyum elementinin atom numarası 48 olup , atom ağırlığı 112,40 g/mol, erime noktası 320 °C, kaynama noktası 765 °C'dir. Kadmiyum toprakta hareketli bir element olup, besin zincirine kolaylıkla girebilen, bitkiler vasıtasıyla, toprağa ve köklerle yer altı sularına karışabilen sağlığa zararlı elementler arasında yer alır.

Oda koşullarında (25°C, 298 K) gümüşü renkli katı bir d-blok metal elementi olan kadmiyum ve bileşikleri yüksek derecede zehirli maddeler sınıfındadırlar. Kadmiyum ilk kez 1817 yılında Almanya'da Friedrich Stromeyer tarafından keşfedilmiştir.

Kadmiyumun doğada tek başına bulunduğu minerali yoktur. Çinko mineralinde $CdCO_3$ veya CdS halinde çok az miktarda bulunur. Kadmiyum hemen hemen bütün çinko filizlerinde bulunduğu için çinko elde üretiminde yan ürün olarak kadmiyum elde edilir.

En önemli etkileri, akciğer ve prostat kanserine neden olmasıdır. Besin zinciri ile insan vücuduna alınmasında, baş ağrısı, baş dönmesi, astım, uykusuzluk gibi belirtiler vermektedir. Haftalık, 0,4-0,5 mg tolere edilebilir sınırı olan bu elementin, birikimi ve yarılanma ömrü uzun olması nedeniyle, etkilerinin bir çoğu ileriki yaşlarda görülmektedir [25] .

2.5.2.4. Arsenik (As)

Arsenik azot ailesinden metalloid özellik gösteren bir elementtir. Gri ve sarı kristaller halinde iki ayrı biçimde bulunan ve bileşikleri İ.Ö. 4. yüzyıldan beri bilinen arsenik, element olarak ancak 17. yüzyıldada tanımlanabilmiştir. Yazılı belgelere göre arseniği ilk kez serbest element halinde tanımlayan, 1649'da oksidini taş kömürü ile ısıtarak arsenik elde etmiş olan Alman Eczacı Johann Schroeder'dir. Arsenik bakır, kurşun gibi metallerin eritilmesi ile yan ürün olarak da oluşabilmektedir. Arseniğin bazı biçimleri metale benzemekle birlikte element olarak genellikle ametaller arasında sınıflandırılır. Yumuşak ve sarı arsenikten daha kararlı olan ve doğada daha bol bulunan gri ya da metalsi arsenik kolay kırılır, havada kararır ve hızla yüksek sıcaklıklara kadar ısıtıldığında süblimleşir; başka bir deyişle erimeksizin doğrudan buhar haline geçer, buhar soğutulduğunda sıvılaşmadan yeniden kristalsi katı biçimine döner. Arseniğin sarı ve griden başka biçimlerine de rastlanmıştır. Arsenik akut toksisitesi kimyasal formuna bağlıdır. Elementel, gaz (arsin), organik ve inorganik formlarda bulunur. Gaz formu en toksik formudur. Doğada en çok bulunan formu inorganik arseniklerden arsenik trioksittir. Arsenik ppm'den ppt'ye değişen konsantrasyonlarda toprakta, suda ve canlı organizmalarda bulunur.

Solunum yoluyla alınan arsenik % 80 sistemik absorpsiyonla sonuçlanır. Arseniğin cilt tarafından sistemik absorpsiyonu çok fazla değildir. Akut alımda en fazla dağılım karaciğer ve böbrekte olur, daha sonra beyindedir. Ağızdan alınan akut arsenikle zehirlenmenin başlıca belirtisi mide bulantısı, kusma, ağız ve boğazda yanma ve şiddetli karın ağrılarıdır. Bunu izleyen dolaşım ve kalp yetmezliği birkaç saat içinde ölüme neden olabilmektedir. Arsin gazıyla zehirlenmede en belirgin bozukluklar alyuvarların parçalanması ve böbrekte yıkımlardır [25].

İnsan vücudunda, günlük alınabilecek en yüksek arsenik miktarı 15 µg/kg olup, 60 mg/kg'nın ağız yolu ile alınması ölüme yol açması yanında; akciğer ve cilt kanserine başta olmak üzere kanserin diğer türlerine neden olduğu bilinmektedir [26].

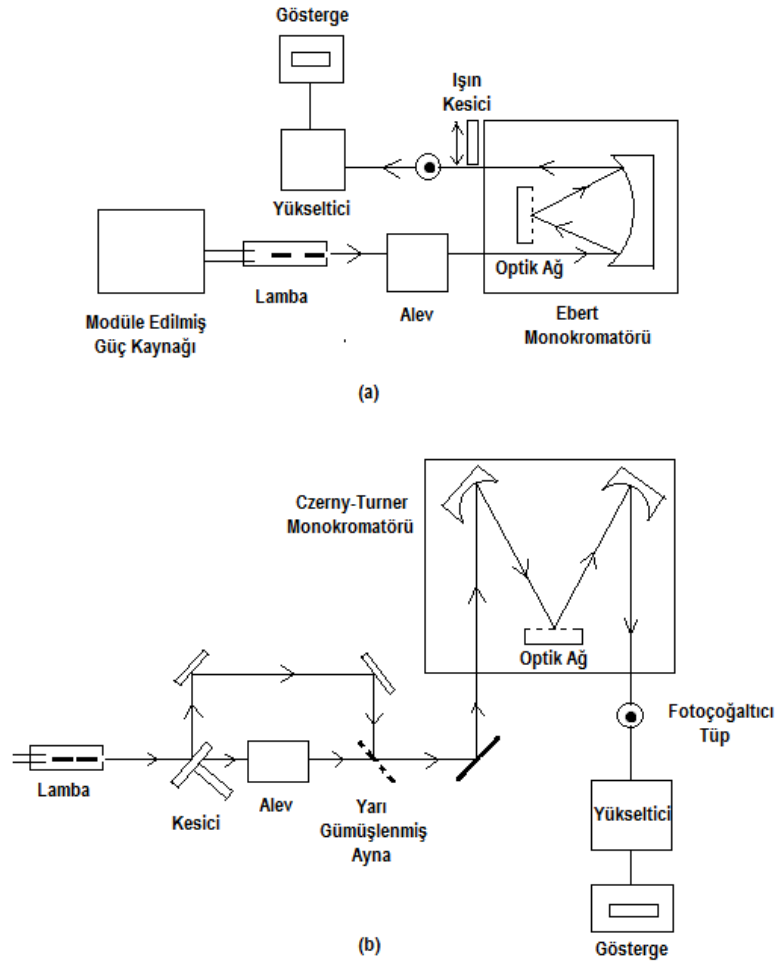
Kristal biçimi, genellikle masif, taneli, sarkıt şekilli, nadiren iğnemi, metalik parlaklığı olan, çekiçle vurulduğunda ya da ısıtıldığında sarımsak kokusu yayan bir formdadır. Bulunuşu, hidrotermal damarlarda, dolomitik kireçtaşlarında, tuz domlarının anhidritli kısımlarında oluşur. Kobalt ya da nikel cevherleriyle birlikte bulunabilir

2.6. Numunelerde Eser Element Analizi İçin Kullanılan Bazı Analiz Teknikleri

Kimyasal çalışmalarda eser element analiz tayini için kullanılan yöntemler bilimsel gelişmelere paralel olarak gelişmekte ve sonucun özelliklerine (karmaşıklık, hassasiyet vb.) ve ekonomik değerine göre kullanımı değişkenlik göstermektedir.

2.6.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (AAS)

Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (AAS), ışığın, numunenin gaz haline getirilmiş atomları tarafından absorpsiyonunun ölçülmesine dayalı bir yöntem olarak bilinir. Çözelti ve katı ortamlarda mevcut ağır metal varlığının ölçülmesi için kullanılmakta olup, numunenin atomlaştırılması için “Atomlaştırıcı” ya da “Atomizer” adı verilen bir kısım içerir. Bu kısım “Alevli” ve “Elektrotermal” atomlaştırıcı şeklinde olabilmektedir. Işık kaynağından gelen ışık, atomlaştırıcıda atom haline getirilmiş numune tarafından her elemente özgü olan belli dalga boylarında absorbe edilir. Hat şeklinde ortaya çıkan bu spektrumların nitel-nicel yorumuyla ilgili element ve konsantrasyonu tayin edilir. Cihazın her element için bir hassasiyet sınırı vardır. Bu yöntemde dar bant genişliğine sahip ışık kaynağı gerekli olduğundan; ışık kaynağı için oyuk katot lambaları (HCL), çok elementli lambalar, elektrotsuz boşalım lambaları (EDL), yüksek ışımalı lambalar kullanılmaktadır. Şekil 2.3.’de görüldüğü gibi AAS tek ışık yollu ve çift ışık yollu spektrofotometreler şeklinde dizayn edilebilmektedir [27].



Şekil 2.3. Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin iki farklı dizaynı: a) Tek ışın yollu spektrofotometre, b) Çift ışın yollu spektrofotometre ([27] no'lu kaynaktan uyarlanmıştır).

2.6.2. Atomik Emisyon Spektrometrisi (AES)

Ana elementlerin ve belli başlı iz elementlerin analizinde; atomların veya iyonların uyarılmış enerji düzeyine çıkmaları bunların UV-Görünür bölge ışınmasını absorplamaları dışında bir prosesle olmuş ise yayılan ışınmanın ölçülmesi yöntemine AES yöntemi adı verilir. Yüksek sıcaklık ortamında uyarılan atomların doğal hallerine dönerken yaydıkları ışınların saptanmasına dayanan metottur.

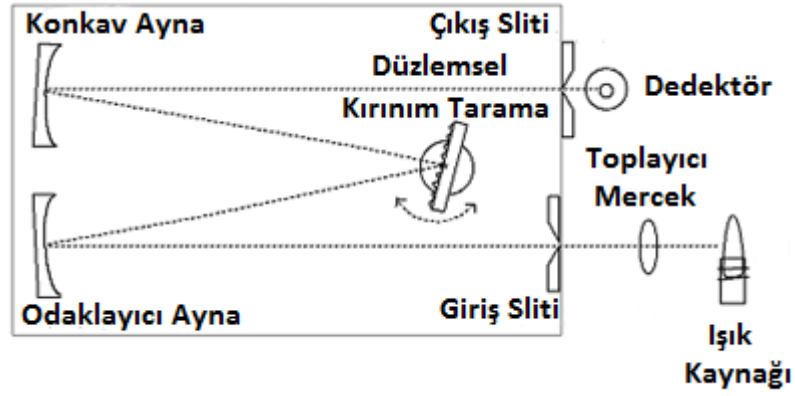
Bu yöntemin Atomik Absorpsiyon Spektrometrisine göre iki önemli üstünlüğünden söz edilebilir. Birincisi kullanılan atomlaştırıcıların sahip olduğu daha yüksek sıcaklıklar nedeniyle elementler arası girişimin daha az olmasıdır. İkinci üstünlük ise, Atomik Absorpsiyon Spektrometrisinin aksine bu yöntemde mümkün olan tüm elementlerin birbirinin yanında analizleri yapılabilmesidir [27,28].

2.6.2.1. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Atomik/Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-AES/OES)

Atomik emisyon spektroskopisi ilk geliştirildiğinde örnek atomlaştırması ve uyarılması alev, elektrik arkı ve kıvılcımına dayanmakta olup metalik elementlerin tayininde sıkça kullanılmaktaydı. Ancak, plazma kaynakları son yıllarda daha çok kullanılan kaynak haline gelmiştir ve ark ve kıvılcım emisyon spektrometrisine göre bazı üstünlükleri vardır. Bu yöntemde; yüksek sıcaklıkların doğrudan sonucu olarak, elementler arası girişimin daha düşüktür. Öte yandan; belirli uyarma koşullarında, birçok element için iyi emisyon spektrumları elde edilebilmekte ve bunun sonucunda düzinelere elementin spektrumu, aynı anda kaydedilebilmektedir. Ancak bu yöntemin kendine ait maliyetleri, karmaşıklığı nedeniyle halen diğer yöntemlerin terk edilmesini sağlamamıştır.

Plazma türü ICP (İndüklenmiş Eşleşmiş Plazma) olan yöntem, katyon ve elektron içeren elektriksel olarak iletken olan gaz halindeki iyon akımı olarak tanımlanabilir. Plazmanın argon gazından seçilmesinin nedeni kolay iyonlaşabilmesidir. Elektromanyetik olarak argon gazının indüksiyon sarımlarında bir radyo frekans jeneratörü ile etkileştirilmesiyle elde edilir.

Analizi yapılacak numunenin, çözelti haline getirilmesi ve yüksek sıcaklıkta plazmaya püskürtülmesi ile faz değiştirerek gaz haline geçen atomların, plazma içerisinde yaydıkları ışığın ölçülmesi ile miktarlarının belirlenmesine dayanan teknikte [29], dalga boylarının sırasıyla tarandığı ardışık tip ve hepsinin aynı anda tarandığı eş-zamanlı cihaz modelleri kullanılmaktadır [30]. Şekil 2.4 'de cihazın genel yapısı verilmiştir.



Şekil 2.4. Ardışık Taramalı tipte bir ICP-OES cihazının yapısı ([30] No'lu kaynaktan uyarlanmıştır)

2.6.2.1. Nötron Aktivasyon Analizi (NAA)

Yüksek akımlı nötron bombardımanı ile aktiveleştirildikten sonra yayılan enerji sönüm hızının ölçülmesine dayanan bir eser element analiz tekniği.

Örnek içinde tayini yapılmak istenilen elementlerin, izotoplarının nötron ile bombalanması sonucu, ortaya çıkan radyoaktif izotop yada izotopların yaydığı alfa, beta ve gama ışınlarının aktivitesinin sonunca tayin edilmesine dayanan bir metottur.

NAA yöntemlerinin, yüksek duyarlılık, numune hazırlamada basitlik ve kalibrasyon kolaylığı gibi bir çok avantajı vardır. Bu işlemler tahribatsız olması nedeniyle çoğu zaman sanat eserlerinin, paraların, adli ve arkeolojik numunelerin analizinde kullanılırlar [27].

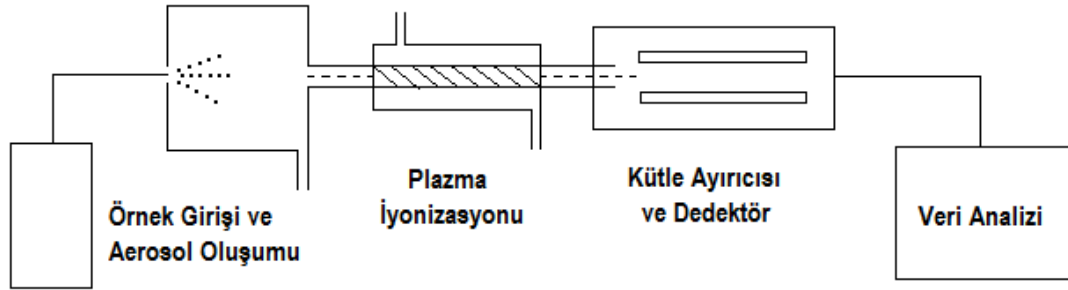
2.6.4. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometrisi (ICP-MS)

Temelde bir kütle spektrometrisi tekniğidir. Ancak numuneyi önce atomlaştırıp sonra iyonize etmek için yukarıda ICP-AES/OES tekniği için anlatılan argon gazıyla oluşturulan plazma kullanılır. ICP-AES/OES'ten farkı burada oluşturulan numune

atomlarının iyonize edilmesidir. Numune bir kütle ayırıcısında analiz edildiği için ışık kaynağı yoktur.

İyonizasyonda yüksek sıcaklıkta Argon Plazması (yaklaşık 7000 °C) kullanıldığından, numune dekompozisyonu ve elementlerin iyonizasyonu daha yüksek oranda gerçekleşir. Ayrıca analiz duyarlılığı da daha üst seviyeye çıkarılmış olur. Bu özellikleri sebebiyle ICP-MS analizi eser ve ultra-eser element analizi için eşsiz bir tekniktir. Ayrıca hem sulu hem de katı numunelerin analiz edilebildiği bir teknik olması da avantajdır.

ICP-MS Tekniği temelde dört ana aşama içerir: 1) Numune girişi ve aerosol oluşturma, 2) Argon plazma kaynağı ile iyonizasyon, 3) Kütle ayırımı ve iyonların dedektörle tespiti, 4) Veri analizi [31]. Bu aşamalar aşağıdaki Şekil 2.5'te gösterilmiştir.



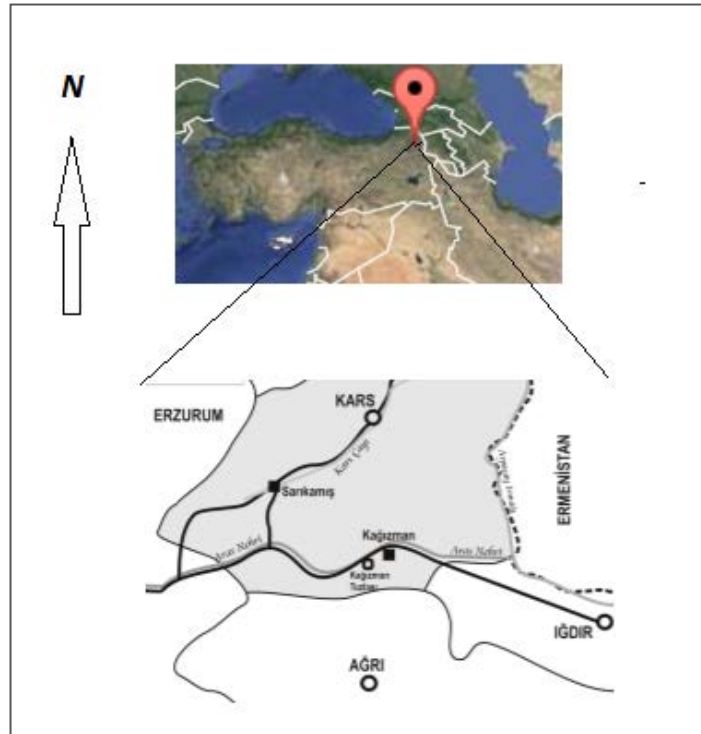
Şekil 2.5. ICP-MS cihazının genel yapısı ([31] No'lu kaynaktan uyarlanmıştır).

3. MATERYAL ve METOD

3.1. Kağızman Tuzlucası Maden Bölgesinin Jeolojik Karakterizasyonu

Evaporasyon süreçlerinin kapalı ortamlarda görüldüğü yerlerde katı sınıfına giren tuzlar olan kaya tuzları farklı derinliklerde yer altından çıkarılan tuzlardır. Oluşum süreçlerinin sonucu olarak yapısına giren farklı maddelerden dolayı saflıkları değişen bu tuz yatakları farklı renkler sergileyebilmektedir. Genellikle killerin renk verdiği bu tuzlar; gri, siyah renkte görülebilirler. Oluşum süreçlerinde aralarına giren boşluklar mavimsi bir görünümde verebilmektedir.

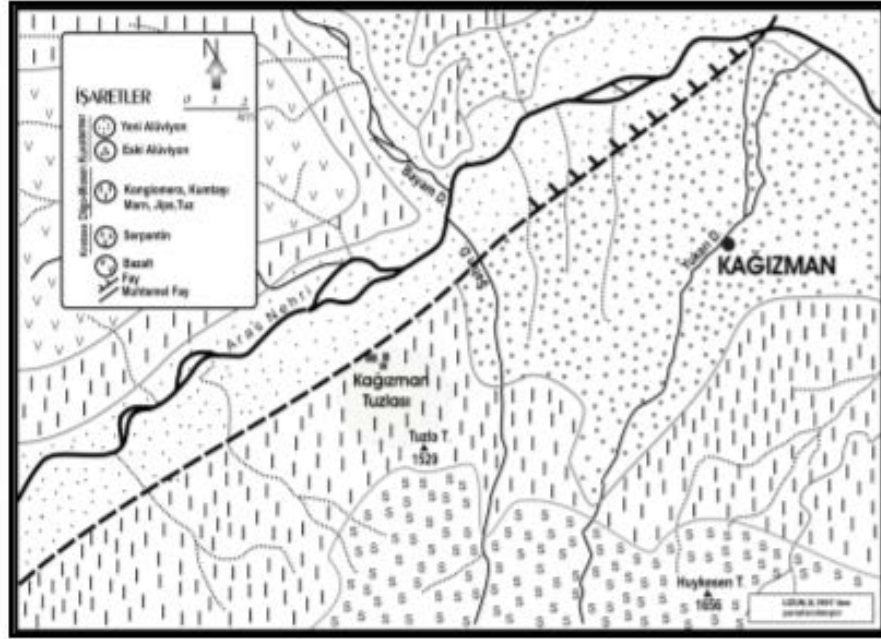
Çalışma alanı olan Kağızman tuzlası; çalışma sahasını oluşturan Kağızman kaya tuzu işletmesi Doğu Anadolu Bölgesi'nin Erzurum-Kars Bölümü'nde, Şekil 3.1 görüldüğü gibi Kars ili'nin Kağızman ilçesi sınırları içerisinde yer almaktadır. Tuzla ilçe merkezine 7 km uzaklıkta olup, denizden yüksekliği 1260 m'dir.



Şekil 3.1. Çalışma alanı yer bulduru haritası

Erzincan-Erzurum-Kağızman-Tuzluca ve Ağrı boyunca ve Ermenistan'a devam eden tuz damarlarının içerisinde yer alan çalışma alanı için 60 milyon ton ile 200 milyon ton arasında rezerv olduğu belirtilmektedir [32]. İlçe merkezinin doğusunda yer alan işletme; Aras nehrinin aktığı vadi tabanında yer almaktadır.

Tuzla ise Oligosen ve Miosen'e ait konglomera, kumtaşı, marn, jips ve tuzdan oluşan formasyon üzerinde bulunmaktadır. Formasyon içinde tam yaş belirleyici makro fosil varlığına rastlanmadığı için, Oligosen-Miosen yaşı verilmiştir [32]. Şekil 3.2 çalışma alanının jeolojik haritası verilmiş olup, tuz yataklarının yalnızca Aras Irmağı'nın güneyindeki depolarından ekonomik olarak yararlanılmaktadır.



Şekil 3.2. Kağızman tuzlası jeolojik haritası [32]

Çevrede; su ile çözünen yamaç akmaları ve yamaç molozları bulunan tuz domları bulunmaktadır [33]. Çalışma alanı olan Kağızman İlçe Merkezi, Aras Vadisi uzantısında yer alan, rakımı düşük sert karasal iklim özellikleri göstermeyerek daha ılıman özellik göstermekte ve yer altı işletmeciliği yapılmaktadır.

Araştırma alanı ve tuzların işletildiği yer 1260 metre rakımda yer almaktadır. Aras vadisi üzerinde olmasından dolayı tarihsel süreçlerde de ulaşım ağlarına bağlı olduğundan yataklar sürekli olarak işletilmiştir.

Yatakların tenörlerinin yüksek olması nedeniyle tuz ömrü yüksektir [34]. Oda topuk yöntemi ile işletilen işletme geçmişte TEKEL işletmeleri tarafından işletilmiş, şu an özel işletmeciler mevcuttur. Resim 3.1, Resim 3.2 ve Resim 3.3’de işletmenin ve sahanın görünüşleri verilmiştir.



Resim 3.1. Kars Kağızman Tuz İşletmesi



Resim 3.2. Kars Kağızman tuz işletmesi eski galeri girişi.



Resim 3.3. Kars Kağızman tuz işletmesi yeni galeri girişi.

Resim 3.4 görüldüğü gibi, işletmede üretim ocak içinde yapılmaktadır. Ocak içinden alınan numunelerden Resim 3.5’de görülen kaba taneli kırma yöntemi kullanılmaktadır.

İşletmede iki adet ana galeri mevcuttur. Bunlardan ikincisi 2000 yılında açılmıştır. İşletmede üretilen tuzlar, il içinde çevre illere satılmaktadır. Çıkarılan tuzlar yem sanayisi, karayolların tuzlanması, besin üretiminde kullanılmaktadır.



Resim 3.4. Kars Kağızman kapalı tuz işletmesi görünüşü



Resim 3.5. Kars Kağızman tuz yataklarından toplanan numune örnekleri

3.2. Numune Toplama ve Analize Hazırlama

Analiz edilecek numuneler, Haziran 2013'te Kars-Kağızman civarındaki ticari tuz satış noktalarından ve Kağızman tuz madenlerinden elde edildi. Toplanan numunelerin kodları ve genel kullanım amaçları ile miktarları aşağıdaki Tablo 3.1'de, lokasyon bilgileri ise Şekil 3.3 ve Şekil 3.4 'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Toplanan numunelerin kodları, kullanım amaçları ve miktarları

Numunenin Kodu	Numunenin Genel Kullanım Alanı	Numune Miktarı (Kg)
K1	Yöre halkının yemeklerde kullandığı öğütülmüş kaya tuzu numunesi	5
K2	K1 numunesinin öğütülmemiş hali	7
K3	Kara yollarında buzlanmayı önlemede kullanılır	10

Toplanan numuneler analize gönderilmeden önce, analizin yapılacağı laboratuvar'ın (Acme Analytical Laboratories Ltd, Vancouver, Kanada) Ankara irtibat bürosu laboratuvarlarında ilgili prosedürler uyarınca (Prosedür kodu: R200-250; Yenilenmiş kod: PRP70-250) küçük parçalar halinde kırılıp, 200 mesh (74 µm) elek aralığından geçecek şekilde öğütüldüler ve ICP-MS analizi için yapılacak çözündürme deneyleri için saklandılar.



Şekil 3.3. Numunelerin toplandığı yerlerin lokasyon bilgilerini gösteren harita-1



Şekil 3.4. Numunelerin toplandığı yerlerin lokasyon bilgileri harita-2

3.3. Numunelerin Çözündürülmesi Deneyleri

Öğütülen numunelerden alınan uygun miktarlar, Acme Analytical Laboratories Ltd'nin ilgili prosedürlerine göre (AcmeLabs Group 1T ve Group 1DX; Yenilenmiş kodlar: Group MA250 ve Group AQ200) (EK-1) çözündürme işlemine tabi tutuldular. Buna göre Hg haricindeki prosedür dahilinde olan 60 element için uygulanan dört asitli çözme işlemi şu şekildedir: 0,25 g'lık kısımlar halinde alınan öğütülmüş numune 2:2:1:1 hacim oranlarında karıştırılmış H₂O-HF-HClO₄-HNO₃ sisteminde çözülerek kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Daha sonra kalıntıya % 50'lik (v/v) HCl ilave edilerek bir ısıtıcı karıştırıcıda çözüldü. Çözelti soğutulduktan sonra test tüplerine alındı ve seyreltik HCl kullanılarak son seyreltme hacimlerine tamamlandı. Bu son çözülden alınan 0,25 g'lık kısımlar analiz için kullanıldı. Acme Analytical Laboratories Ltd, bu çözme metodunun bazı Cr ve Ba mineralleri ile Al, Hf, Mn, Sn, Ta ve Zr'un bazı oksitleri için kısmi olduğunu belirtmektedir. Ayrıca kuruluğa kadar buharlaştırma esnasında oluşabilecek uçucu türler dolayısıyla As, Sb ve Au için kayıplar oluşabileceğini de ifade etmektedir.

Hg için uygulanan çözme işleminde ise 0,5 g'lık öğütülmüş numuneler hafifçe modifiye edilmiş kral suyunda (1:1:1 hacim oranlarında karıştırılmış der. HNO₃, der. HCl ve De-iyonize su) bir mantolu ısıtıcı yardımıyla bir saat süreyle ısıtılarak çözüldü. Çözelti uygun hacme kadar sey. HCl ile tamamlandı. Bu çözülden alınan 0,50 g'lık kısımlar analiz için kullanıldı.

3.4. Tuz Numunelerinin ICP-MS Analizleri

Numunelerin eser element içeriklerini belirlemek için hem katı hem de sıvı numunelere uygulanabilen bir teknik olan ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) analizi uygulandı. ICP-MS tekniği doğal numunelerin eser element

içeriğini belirlemede kullanılan doğruluk ve kesinliği yüksek bir teknik olarak son zamanlarda ön plana çıkmaktadır [35]. Analiz iki aşamada uygulandı. Tüm tuz numunelerinin element içeriği hakkında bir genel fikir edinebilmek için bir “Ön Analiz” işlemi uygulandı. Bu işlemin ardından da özellikle besinsel amaçlarla kullanılması söz konusu olan tuz numuneleri için (K1 ve K2), ilgilenilen elementlerin (Cu, Cr, Fe, Mo, S, Zn, Mn, Pb, Hg, Cd ve As) kesin konsantrasyonlarının belirlenmesi için “Ana” ICP-MS analizleri gerçekleştirildi.

Ön analizde ve sonraki ICP-MS analizlerinde Perkin Elmer Elan 9000 model bir cihaz kullanıldı. Analiz sonuçlarının kalite kontrolleri, ön analiz için OREAS24P, OREAS45E, DS1 ve OREAS45EA, ana analizler için ise OREAS25A-4A, OREAS45E, DS1 ve OREAS45EA (Ore Research & Exploration Pty Ltd, Australia ve CCRMP Natural Resources Canada) standart referans maddeleri kullanılarak yapıldı.

Ön analiz için tek, detaylı analizler için dört paralel numune çalışıldı. Sonuçlar ana analizler için ortalama \pm standart sapma şeklinde ifade edildi.

3.5. Sonuçların İlgili Standartlar ve Limit Değerlerle Karşılaştırılması

Çalışmadan elde edilen sonuçlar, ilgili elementler açısından uluslararası kurum ve kuruluşlar tarafından yayınlanan referans değerler ve tavsiye edilen miktarlarla karşılaştırılarak (FAO, WHO, CODEX gibi) değerlendirildi. Bu amaçla WHO tarafından vücut için gerekli ve muhtemelen gerekli elementler listesine dahil edilen elementler için “Diyetle Alınması Tavsiye Edilen Miktar” (DATEM) ve “Alınması Uygun Görülen Miktar” (AUGM) değerleri ile, vücut için potansiyel zararlı kabul edilen elementler için CODEX değerleri, “Geçici Tolere Edilebilen Haftalık Alım” (GTEHA) ve “Geçici Tolere Edilebilen Aylık Alım” (GTEAA) değerleri kullanıldı [36-39].

3.6. Sonuçların İstatistiksel Değerlendirilmesi

Çalışılan numunelerde (K1 ve K2), gerekli ve muhtemelen gerekli elementler ile potansiyel zararlı elementler için ICP-MS analiziyle elde edilen ortalama konsantrasyon değerleri, her iki numune arasında ilgilenilen element konsantrasyonları açısından anlamlı bir fark olup olmadığını belirlemek amacıyla Student's t-Testi uygulanarak değerlendirmeye tabi tutuldu ve elde edilen sonuçlar yorumlandı.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Tuz Numunelerinin ICP-MS Analizlerinden Elde Edilen Bulgular

Tuz numunelerinin eser element profilinin tayini için yapılan ICP-MS analizleri daha önceden değinildiği gibi iki aşamada gerçekleştirildi. Öncelikle tuz numunelerinin hangi elementleri içerdiğine yönelik olarak bir “ön analiz”, sonrasında ilgilenilen elementlerin kesin konsantrasyonlarının belirlenmesi amacıyla “ana analiz” kısımları gerçekleştirildi.

4.1.1. Numunelerin Ön Analiz (ICP-MS) Deneylerinden Elde Edilen Bulgular

Numunelerin eser element profilini ortaya koymak için, Acme Analytical Laboratories Ltd'nin 61 elementi kapsayan standart prosedürlerinden ikisi (Group 1T ve Group 1DX, Bkz EK-1) uygulandı. Elde edilen sonuçlardan ilgilenilen ve tespit edilen ilave bazı elementlerin isimleri ve konsantrasyonları aşağıdaki Tablo 4.1 'de verildi.

Tablo 4.1. Ön analizde tespit edilen elementlerin ppm (veya %) olarak konsantrasyonları

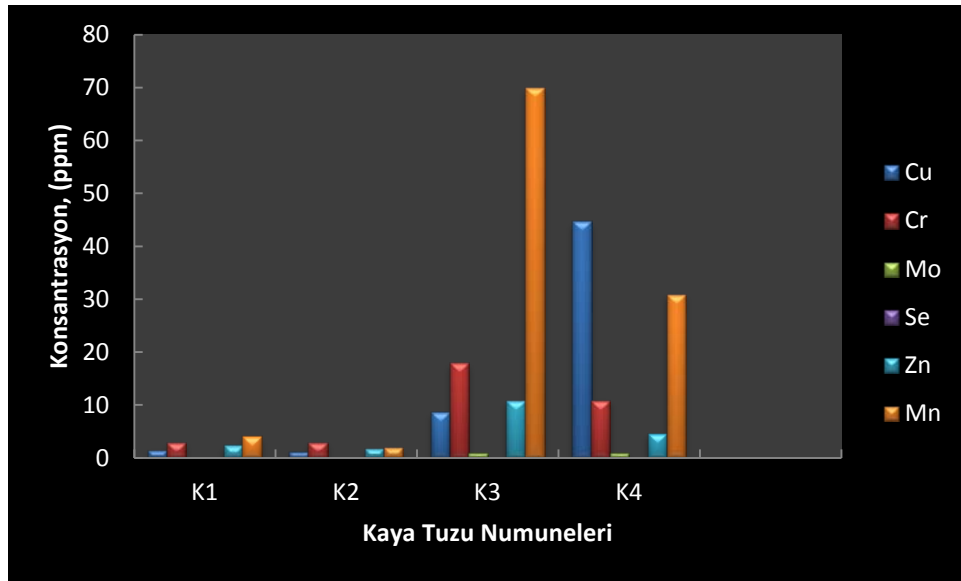
Metod	Analit	Birim	MTL*	Kaya Tuzu Numuneleri			
				K1	K2	K3	K4
1T	Mo	ppm	0,05	0,10	TE**	0,90	0,92
	Cu	ppm	0,02	1,53	1,13	8,64	4,65
	Pb	ppm	0,02	0,41	0,16	1,34	1,18
	Zn	ppm	0,20	2,30	1,80	10,90	4,70
	Ni	ppm	0,10	1,40	0,70	14,4	7,70
	Mn	ppm	2,00	4,00	2,00	70,00	31,00
	Fe	%	0,02	TE**	TE**	0,51	0,22
	As	ppm	0,20	TE**	TE**	0,70	0,30
	Cd	ppm	0,02	0,05	0,03	0,08	0,03
	V	ppm	1,00	TE**	TE**	17,00	6,00

	Cr	ppm	1,00	3,00	3,00	18,00	11,00
	Al	%	0,02	0,03	TE**	0,80	0,37
	Sn	ppm	0,10	TE**	TE**	TE**	TE**
	Mg	%	0,02	0,03	TE**	0,47	0,24
	Se	ppm	0,30	TE**	TE**	TE**	TE**
1DX	Hg	ppm	0,01	TE**	TE**	TE**	TE**

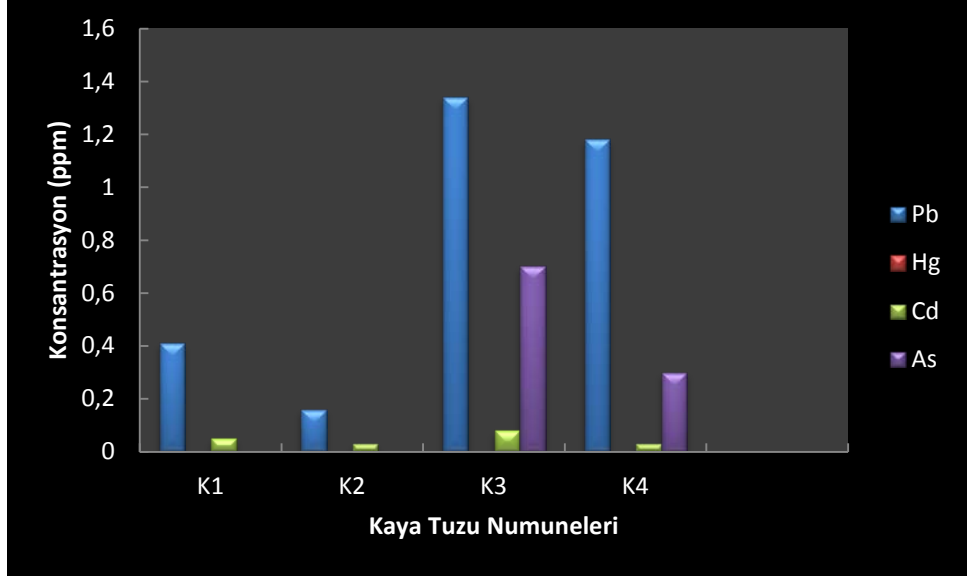
*MTL: Metod Tayin Limiti

**TE: Tayin Edilemedi

Dünya Sağlık Örgütü tarafından sağlık için gerekli ve muhtemelen gerekli elementler ile potansiyel zararlı kabul edilen elementlerin numunelere göre miktarlarını karşılaştırmalı olarak görebilmek için Tablo 4.1'deki değerlerden yararlanılarak Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'deki grafikler çizildi.



Şekil 4.1. Kaya tuzu numunelerinin sağlık için gerekli elementler açısından karşılaştırmalı konsantrasyonları (Fe'in konsantrasyonu % cinsinden olduğundan grafikte yer almamaktadır)



Şekil 4.2. Kaya tuzu numunelerinin potansiyel zararlı elementler açısından karşılaştırmalı konsantrasyonları

Tablo 4.1 Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'ye bakıldığında, Sn, Se ve Hg'nin tüm numunelerdeki konsantrasyonlarının metod tayin limitinin altında kalmış olması nedeniyle tespit edilemediği göze çarpmaktadır. Ayrıca K1 kodlu numunede Fe, As, V ve K2 kodlu numunede Mo, Fe, As, V, Al ve Mg tespit edilemedi. K3 numunesinde Cu, Cr, Zn ve Mn, K4 numunesinde ise Cu, Cr ve Mn diğer numunelere göre çok daha yüksek miktarlarda tespit edildi (sırasıyla 8,64 ppm, 18,00 ppm, 10,90 ppm ve 70,0 ppm ve 4,65 ppm, 11,00 ppm ve 31,00). Bu elementlerden başka bazı numunelerde Co, U, Th, Sr, Sb, Ca, P, La, Ba, Ti, Na (aşırı), K, Zr, Sc, Y, S, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Hf, Yb, Li, Rb, Nb, Cs, Ga, Te ve Tl gibi 33 element de tespit edildi (EK-2). Bu elementler daha ziyade, karayollarında buzla mücadelede ve hayvan yemi sanayiinde kullanılan K3 ve K4 kodlu numunelerde tespit edildi.

4.1.2. Numunelerin Ana ICP-MS Analizlerinden Elde Edilen Bulgular

Ön analizlerde elde edilen bulgulardan ve numunelerin kullanım alanları da dikkate alınarak, K1 ve K2 kodlu numunelerin içeriklerinde mevcut olan eser elementlerin kesin

konsantrasyonlarının belirlenmesi amacıyla hazırlanan tekrar numunelerinin (4 paralel) Acme Analytical Laboratories Ltd'nin 60 elementi kapsayan standart prosedürlerinden ikisi (Group MA250 ve Group AQ200- Eski Kodlar: Group 1T ve Group 1DX) uygulanarak ICP-MS analizleri gerçekleştirildi. Sonuçlar dört paralelin ortalaması \pm standart sapma olarak aşağıdaki Tablo 4.2'de verildi (tüm sonuçlar için bkz EK-3). Ayrıca karşılaştırma yapabilmek amacıyla bu tablodan yararlanarak Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'deki grafikler çizildi.

Tablo 4.2. Ana ICP-MS analizlerinde tespit edilen elementlerin ppm (veya %) \pm standart

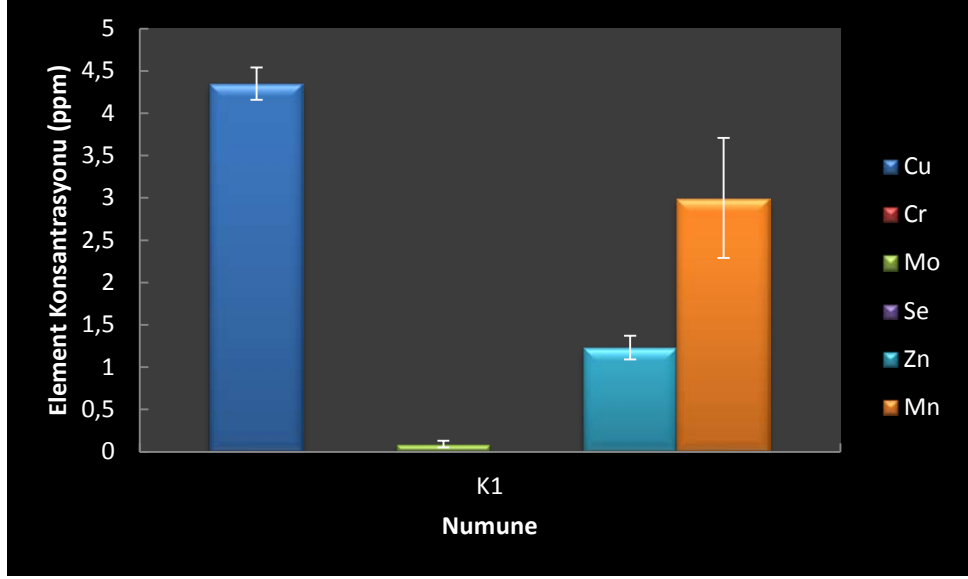
sapma olarak konsantrasyonları

Metod	Analit	Birim	MTL*	Kaya Tuzu Numuneleri		
				K1	K2	Açıklama***
MA250	Mo	ppm	0,05	0,09 \pm 0,04	TE**	K1: 3 paralelden
	Cu	ppm	0,02	4,35 \pm 0,19	3,87 \pm 0,22	
	Pb	ppm	0,02	0,52 \pm 0,03	0,11 \pm 0,03	
	Zn	ppm	0,20	1,23 \pm 0,14	1,20 \pm 0,99	K1: 3, K2: 2 paralelden
	Mn	ppm	2,00	3,00 \pm 0,71	TE**	
	Fe	%	0,02	0,03 \pm 0,01	TE**	K1: 2 paralelden
	As	ppm	0,20	0,40	0,70	K1 ve K2: tek paralelden
	Cd	ppm	0,02	0,03 \pm 0,00	TE**	K1: 3 paralelden
	Cr	ppm	1,00	TE**	TE**	
	Se	ppm	0,30	TE**	TE**	
AQ200	Hg	ppm	0,01	TE**	TE**	

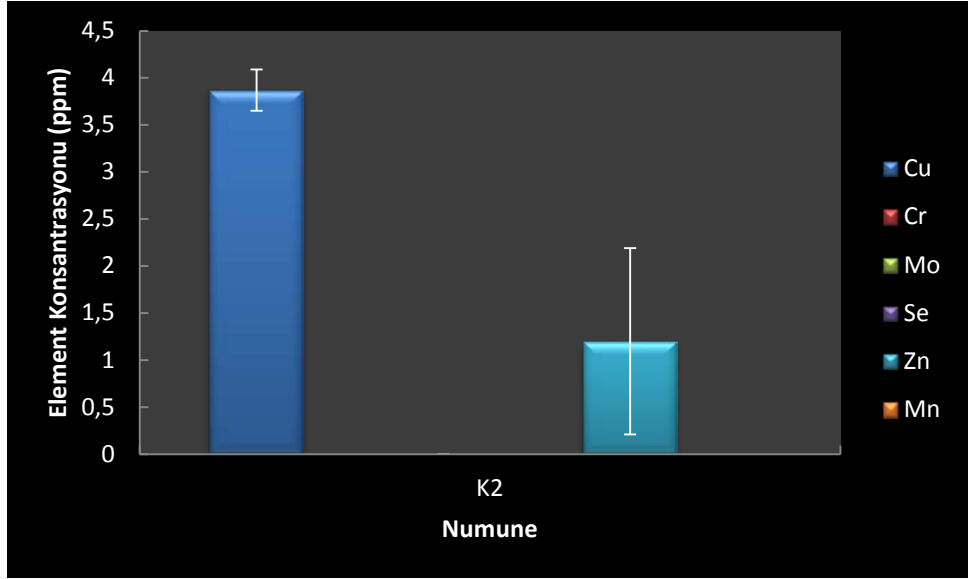
*MTL: Metod Tayin Limiti

**TE: Tayin Edilemedi

***Bazı elementlerin konsantrasyonlarının MTL'nin altında kalması, bazılarının da sapmalarının büyük olması nedeniyle ortalama ve standart sapmalarının kaç paralelin sonucundan hesaplandığı açıklama kısmında belirtilmiştir.

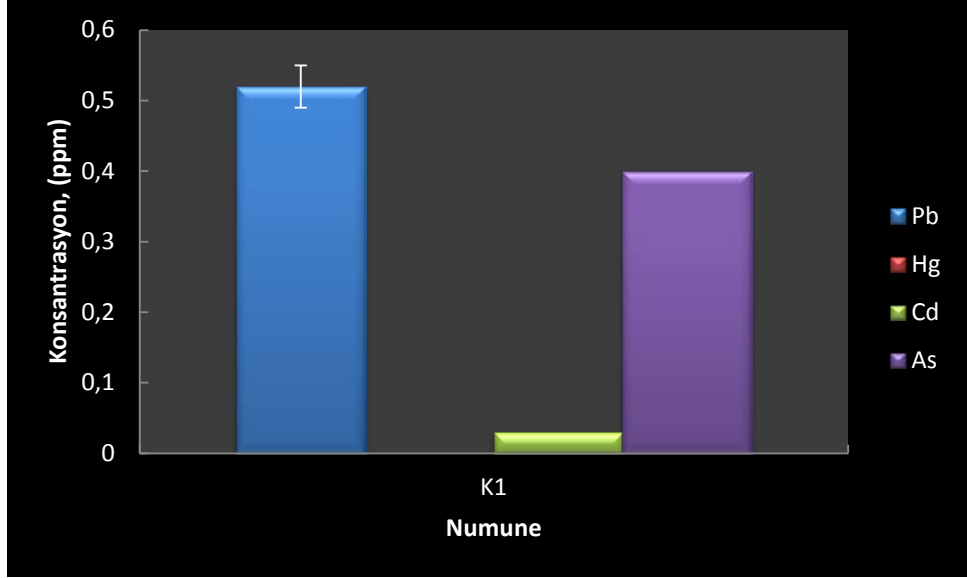


Şekil 4.3. K1 Numunesinin karşılaştırmalı eser element içeriği grafiği (Konsantrasyonu % cinsinden olan Fe gösterilmedi)

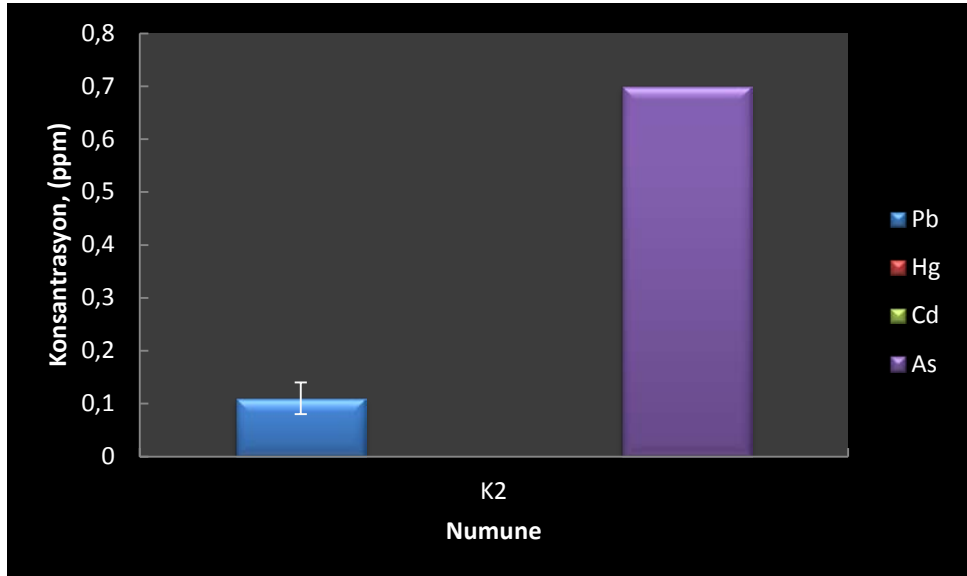


Şekil 4.4. K2 Numunesinin karşılaştırmalı eser element içeriği grafiği (Konsantrasyonu % cinsinden olan Fe gösterilmedi)

Sağlık açısından potansiyel olarak zararlı olduğu kabul edilen elementler için de benzer grafikler çizildi (Şekil 4.5 ve Şekil 4.6).



Şekil 4.5. K1 kodlu numune için sağlık açısından potansiyel zararlı kabul edilen elementlerin konsantrasyonlarının karşılaştırmalı grafiği



Şekil 4.6. K2 Kodlu numune için sağlık açısından potansiyel zararlı kabul edilen elementlerin konsantrasyonlarının karşılaştırmalı grafiği

Ön analizde tespiti yapılamayan Fe ve As elementlerinin ana ICP-MS analizlerinde tespit edilmiş olması (K1 için $0,03 \pm 0,01$ ppm Fe, 0,40 ppm As ve K2 için sadece 0,70

ppm As), tersine ön analizde tespit edilmiş olan Cr elementinin ise ana analizlerde tespit edilememiş olması, numunelerin homojenite kusurları ve elde edilen konsantrasyonların metod tayin limitine çok yakın olmasıyla açıklanabilir. Her iki numunede de Cu ve Mn diğer elementlere göre daha yüksek konsantrasyonlarda tespit edilmişlerdir (sırasıyla K1 için $4,35\pm 0,19$ ppm Cu ve $3,00\pm 0,71$ ppm Mn, K2 için sadece $3,87\pm 0,22$ ppm Cu).

4.2. Tespit Edilen Elementlerin İlgili Standartlar ve Limit Değerlerle

Karşılaştırılması

Kaya tuzu numunelerinde ICP-MS analizlerinde tespit edilen elementlerin, Dünya Sağlık Örgütü (WHO), Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) ve bunların ortaklaşa oluşturduğu CODEX komisyonlarınca tespit edilen “Diyetle Alınması Tavsiye Edilen Miktar” (DATEM), “Alınması Uygun Görülen Miktar” (AUGM) değerleri ile, vücut için potansiyel zararlı kabul edilen elementler için CODEX değerleri, “Geçici Tolere Edilebilen Haftalık Alım” (GTEHA) ve “Geçici Tolere Edilebilen Aylık Alım” (GTEAA) değerleri aşağıdaki Tablo 4.3 ile Tablo 4.4’de verilmiştir.

Tablo 4.3. Tuz numunelerinin gerekli eser element içerikleri ve ilgili DATEM ve AUGM

değerleri

	Element İçeriği (Ortalama \pm Standart Sapma)						
	Cu (ppm)	Cr (ppm)	Fe (%)	Mo (ppm)	Se (ppm)	Zn (ppm)	Mn (ppm)
K1	$4,35\pm 0,19$	TE*	$0,03\pm 0,01$	$0,09\pm 0,04$	TE*	$1,23\pm 0,14$	$3,00\pm 0,71$
K2	$3,87\pm 0,22$	TE*	TE*	TE*	TE*	$1,20\pm 0,99$	TE*
DATEM (mg/gün)	0,900		8,0	0,045	0,055	11,0	
AUGM (mg/gün)		0,035					2,30

*TE: Tayin Edilemedi

Tablo 4.4. Tuz numunelerinin potansiyel olarak zararlı kabul edilen eser element içerikleri

ve ilgili CODEX, GTEHA ve GTEAA değerleri.

	Element İçeriği (Ortalama ± Standart Sapma) (ppm)			
	Pb	Hg	Cd	As
K1	0,52±0,03	TE**	0,03±0,00	0,4***
K2	0,11±0,03	TE**	TE**	0,7***
CODEX Değeri (mg/kg)	2,00	0,10	0,50	0,50
GTEHA Değeri (µg/kg vücut ağı)	25,0*	4,0		15,0*
GTEAA Değeri (µg/kg vücut ağı)			25,0	

*Hem Pb, hem de As için daha önce konulan 25 ve 15 µg/kg vücut ağırlığı değerleri daha sonraki Joint FAO/WHO expert committee toplantılarında iptal edilmiştir (Bkz kaynak FAO/WHO, 2010a ve 2010b).

**TE: Tayin Edilemedi

***Metod tayin limitinin üzerinde sadece birer sonuç elde edildiğinden, standart sapma verilemedi

Somut bir karşılaştırma yapabilmek için vücuda gerekli eser elementlerin tayin edilen konsantrasyonları ve ilgili kurullarca belirlenen sınır değerler (DATEM, AUGM, GTEHA, GTEA) kullanılmak suretiyle, bir yetişkinin diyet ile bu miktarların ne kadarını temin ettiği de hesaplanmış ve bu değerler aşağıdaki Tablo 4.5 de ve Şekil 4.7 de verilmiştir. Yetişkin bir birey için günlük tuz ihtiyacının yaklaşık 6 g civarında olduğu bazı çalışmalarda araştırmacılar tarafından belirtilmektedir [40]. Literatürde bu tür hesaplamalar yapılırken bir yetişkinin vücut ağırlığı genellikle ortalama 60 kg olarak alınmaktadır.

Gerekli elementler için müsaade edilen miktarların ne kadarının karşılandığı aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır:

$$YKO = \frac{ATEM \times 6}{10x(DATEM \text{ veya } AUGM)} \quad (1)$$

Burada; YKO: Yüzde Karşılama Oranı

ATEM: Analizle Tayin Edilen Miktar (mg veya doğrudan ppm değeri olarak)

DATEM: Diyetle Alınması Tavsiye Edilen Miktar (mg)

AUGM: Alınması Uygun Görülen Miktarı (mg) temsil etmektedir.

Sağlık açısından zararlı veya potansiyel zararlı kabul edilen elementler için hesap ise aşağıdaki eşitlikten yapılmıştır:

$$DAY = \frac{ATEM \times 7}{100 \times GTEHA} \quad (2)$$

Burada; DAY: Diyetle Alınma Yüzdesi

ATEM: Analizle Tayin Edilen Miktar (mg veya doğrudan ppm değeri olarak)

GTEHA: Geçici Tolere Edilebilen Haftalık Alım (mg/kg vücut ağırlığı olarak)

Bu eşitlikte Cd için hesap yapılırken çarpan olarak 30 kullanıldı. Çünkü Cd için verilen değer GTEAA değeridir.

4.2.1. Sağlık İçin Gerekli ve Muhtemelen Gerekli Elementlerin Diyette Tuz

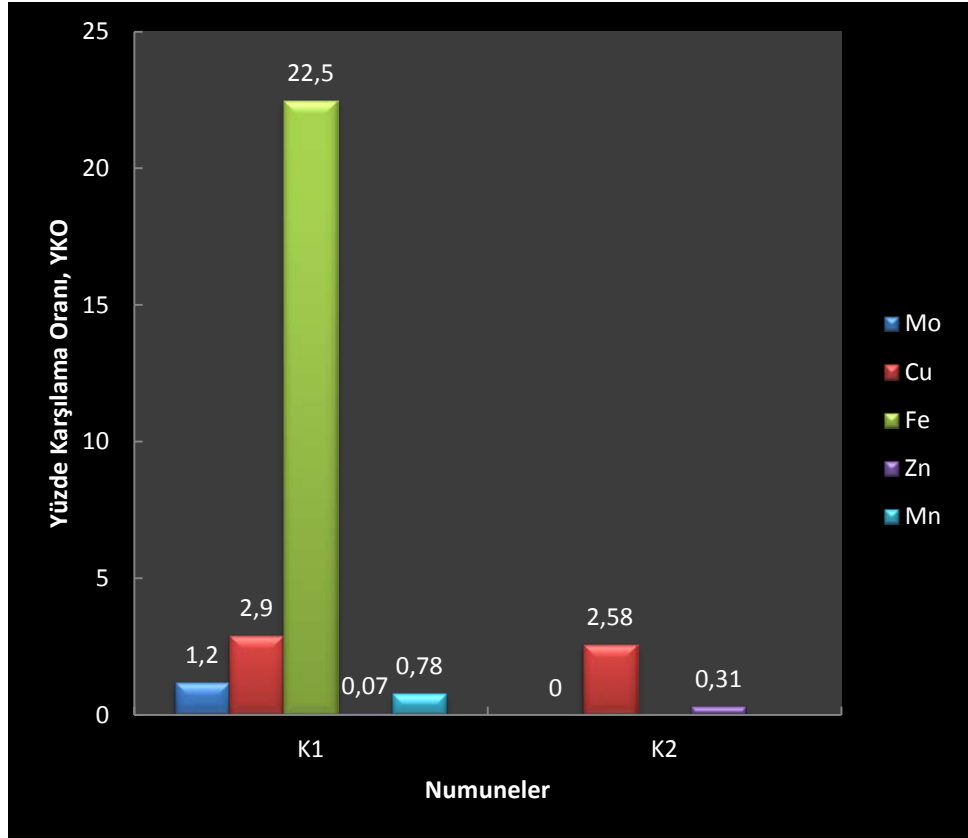
Kullanımıyla Karşılama Oranları

(1) No'lu eşitlikten hesaplanan, kaya tuzu numunelerinde tespiti yapılan gerekli elementlerin günlük 6 g tuz alımıyla karşılama yüzdeleri aşağıdaki Tablo 4.5'de, bu tablodan yararlanarak çizilen grafik ise Şekil 4.7 de verilmiştir.

Tablo 4.5. Sağlık için gerekli elementlerin diyette tuz kullanımıyla karşılama oranları (YKO) (%)

	Mo	Cu	Fe	Zn	Mn
K1	1,20	2,90	22,50	0,07	0,78
K2	-*	2,58	-*	0,31	-*

*Metod tayin limitinin altında değerler verdiklerinden, bu elementlere ilişkin hesaplama yapılamadı.



Şekil 4.7. Vücut için gerekli elementlerin diyette tuz kullanımıyla karşılanma oranlarını gösteren karşılaştırma grafiği.

Tablo 4.5 ve Şekil 4.7'ye bakıldığında yüzde karşılanma oranı en yüksek element olarak Fe görünmektedir (% 22,50). Bu değeri her iki numune için Cu için elde edilen değerler takip etmektedir (% 2,90 ve 2,58). Daha sonra sırasıyla Mo (% 1,20), Mn (% 0,78) ve Zn gelmektedir (% 0,07 ve 0,31). Bu durumda analiz edilen tuz numunelerinin özellikle Fe ve Cu alımı için uygun bir diyet kaynağı olduğu söylenebilir.

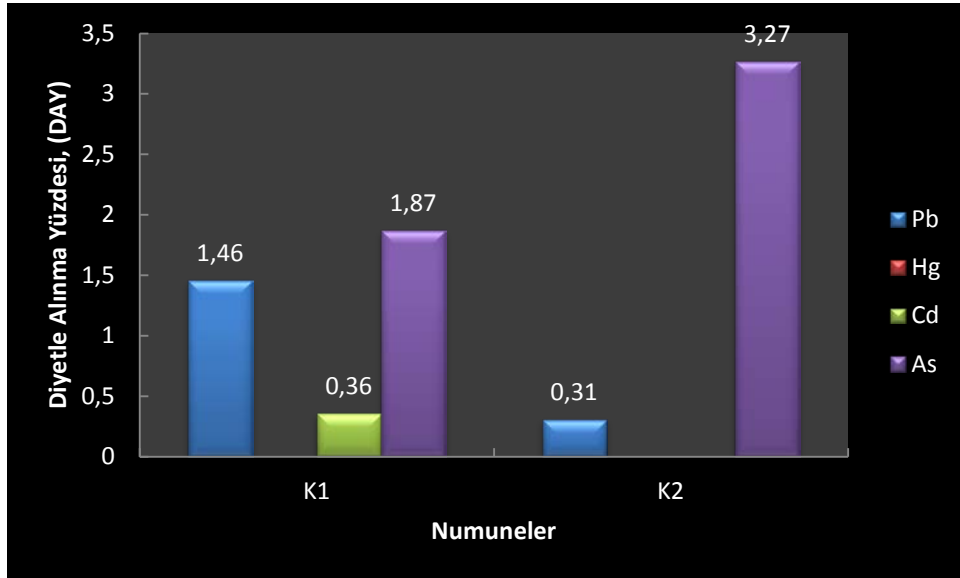
4.2.2. Sağlık İçin Potansiyel Olarak Zararlı Kabul Edilen Elementlerin Diyette Tuz Kullanımıyla Alınma Oranları

(2) no'lu eşitlikten hesaplanan zararlı elementlerin günlük tuz kullanımı yoluyla alınan miktarlarının yüzdesi aşağıdaki Tablo 4.6'da, karşılaştırma maksadıyla çizilen sütun grafik ise Şekil 4.8'e verildi.

Tablo 4.6. Sağlık için potansiyel olarak zararlı kabul elementlerin diyetle tuz kullanımıyla alınma yüzdeleri (DAY) (%)

	Pb	Hg	Cd	As
K1	1,46	-*	0,36	1,87
K2	0,31	-*	-*	3,27

*Metod tayin limitinin altında değerler verdiklerinden, bu elementlere ilişkin hesaplama yapılamadı.



Şekil 4.8. Vücut için zararlı elementlerin diyetle tuz kullanımıyla alınma oranlarını gösteren karşılaştırma grafiği

Tablo 4.6 ve Şekil 4.8 potansiyel zararlı elementlerin günde 6 g kaya tuzu kullanımıyla bir haftada alınmasına müsaade edilen miktarlarının yüzde olarak ne kadarının vücuda alınmasına sebep olacağını göstermektedir. Tespit edilen yüksek alım yüzdesine sahip iki element olan Pb ve As için bu değerler sırasıyla K1 numunesi için % 1,46 ve 1,87 ile K2 numunesi için % 0,31 ve 3,27 gibi oldukça düşük değerlerdir. K1 numunesinde tespiti yapılan Cd için de % 0,36'lık bir alım yüzdesi hesaplandı. FAO ve WHO'nun ortak komisyonları Pb ve As element için yukarıdaki Tablo 4.6 de verilen GTEHA

miktarlarını iptal etmiş olmakla birlikte [37,38] yine de elde edilen bu değerler oldukça düşük miktarlar olup, sağlık açısından güvenli sınırlar içerisinde olduğu söylenebilir.

4.3. Analiz Sonuçlarının İstatistiksel Değerlendirilmesi

K1 ve K2 numunelerinin ana ICP-MS analizlerinden elde edilen sonuçlar her bir element için Student's t-Testi kullanılarak karşılaştırıldı.

K1 ve K2 numunelerinde ortak olarak tespiti yapılabilen gerekli elementlerden Cu ve Zn için elde edilen ortalamaların karşılaştırılması sonucu, Cu konsantrasyonları arasında anlamlı bir fark bulunurken ($p<0,05$), Zn ortalamaları arasında anlamlı bir fark bulunamadı ($p>0,05$). Bu durumda K1 numunesinin Cu içeriğinin, K2'ye göre anlamlı derecede yüksek olduğu söylenebilir.

Sağlık için potansiyel zararlı kabul edilen elementlerden Pb ortalamaları arasında anlamlı bir farklılık bulundu ($p<0,05$). Yani K1, K2'ye göre anlamlı derecede daha yüksek Pb içeriğine sahiptir. Ancak her iki numunede de tespiti yapılan diğer bir zararlı element olan As konsantrasyonları birer paralelden elde edilebildiği için karşılaştırma testine tabi tutulmadılar.

5. SONUÇ

Kars-Kağızman Kaya Tuzu madenlerinden elde edilen tuz numunelerinin, sağlık için faydalı veya potansiyel zararlı oldukları kabul edilen bir dizi eser element açısından (bu çalışma kapsamında Cu, Zn, Mn, Fe, Se, Mo, Cr ve Pb, Cd, Hg ve As), dörtlü asit çözündürme işleminin ardından ICP-MS analizi gerçekleştirildi. Buna göre:

- Kağızman'daki madenlerden elde edilen kaya tuzu, bölgede daha çok hayvan yemi üretimi, karayollarındaki buzlanmayı önleme, boya fabrikalarında ve gıda hazırlama gibi değişik alanlarda kullanılmaktadır.
- Yapılan “ön analiz”de Sn, Se ve Hg hiçbir numunede tespit edilemezken, K1 ve K2 numunelerinde Fe, As ve V elementleri, K2 numunesinde ise Mo, Al ve Mg elementleri tespit edilemedi. Beslenme ve sağlık açısından önem arzeden ve bu çalışmanın konusu olan elementlerden Cu, Pb, Mn, Zn, Cd ve Cr tüm numunelerde tespit edildi. Daha çok karayollarının tuzlanması, hayvan yemi üretimi ve boya sanayiinde kullanım alanı bulan K3 ve K4 numunelerinde Cu, Zn, Ni, Mn, V ve Cr elementleri K1 ve K2 numunelerine göre çok daha yüksek konsantrasyonlarda tespit edildi. Ayrıca çalışma konusunun dışında kalan Co, U, Th, Sr, Sb, Ca, P, La, Ba, Ti, Na (aşırı), K, Zr, Sc, Y, S, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Hf, Yb, Li, Rb, Nb, Cs, Ga, Te ve Tl gibi 33 element de değişik konsantrasyonlarda tespit edildi (EK-2).
- Ön analizde Fe, As, Se ve Hg, yöresel olarak gıda hazırlamada kullanılan K1 ve K2 numunelerinin her ikisinde de tespit edilememişken, ana analizde bu elementlerden As her iki numunede (sadece tek paralel numune için), Fe ise K1 numunesinde tespit edildi. Ayrıca ön analizde tespit edilen Mn ve Cd ise K2 numunesinin ana analizlerinde tespit edilemedi. Bu durum hazırlanan numunelerin homojenite kusurlarına ve elde edilen konsantrasyonların metod tayin limitlerine yakın değerlerde olmasına atfedildi.
- Hem K1 hem de K2 numunesinde ortak tespiti yapılan eser elementlerin (Cu, Zn ve Pb) konsantrasyon ortalamalarının karşılaştırılması testlerinin sonuçlarına göre, Zn içeriği açısından numuneler arasında bir fark bulunamazken, K1

numunesinin Cu ve Pb içeriği K2 numunesinden anlamlı derecede daha yüksek bulundu.

- K1 ve K2 numunelerinde tespiti yapılan ve vücut için elzem kabul edilen iki element olan Fe ve Cu için günde 6 g kaya tuzu kullanımıyla karşılanma oranları % 22,5 ve % 2,90-2,58 olarak hesaplandı. Bu değerler bu iki elementin vücut için temininde kaya tuzu kullanımının uygun bir kaynak olarak değerlendirilebileceğini ortaya koymaktadır.
- Sağlık açısından potansiyel zararlı elementlerin (Pb, As ve Cd) vücuda alınma yüzdelerinin ise, % 0,31-3,27 gibi oldukça düşük düzeylerde kaldığı ve bu elementler açısından güvenli sınırlar içinde olduğu ortaya kondu. Pb ve As için WHO/FAO ortak komisyonlarınca belirlenen değerlerin iptal edilmiş olması bu konuda bir belirsizlik ortaya koymakla birlikte, yeni belirlenecek sınır değerlerin 10 kat daha düşük olması durumunda dahi elde edilen konsantrasyonların güvenli sınırlar içinde kalacağı hesaplamalardan görülmektedir.
- Uygulanan dörtlü asit çözme işleminin bazı elementler açısından kısmi olabileceği veya analiz için hazırlanan numunelerde uçuculuk kayıpları olabileceği daha önce de belirtilmişti. Bu nedenle ilgilenilen elementlerden Cr, Mn ve As için verilen konsantrasyonların, numunelerin farklı çözme prosedürleri ya da Alev-veya Grafit Fırın- Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi, X-Işını Floresans Spektrometrisi gibi diğer bazı analiz yöntemlerinin uygulanmasıyla elde edilecek konsantrasyonlarla karşılaştırılmalarına ihtiyaç vardır.
- As gibi bazı elementlere ilişkin sonuçlar tek paralelden elde edilebilmişlerdir. Bu durumun, bu elementin (veya buna benzer diğer elementlerin, örneğin iki paralelin ortalaması olarak sonuçları verilebilen Fe ve Zn gibi) numunedeki konsantrasyonunun metot tayin limiti civarında olmasına ve numune hazırlamada ortaya çıkan homojenizasyon kusurlarına atfedilmesine rağmen, diğer çalışmalarda daha çok istasyondan numune alma ve daha dikkatli bir homojenizasyon işlemiyle bu değerlerin yeniden gözden geçirilmesinin, sonuçların güvenilirliğini artıracığı söylenebilir.
- Kars-Kağızman bölgesinden çıkarılan kaya tuzunun bu çalışma kapsamında yapılan analizinde besinsel açıdan değerli olduğu ve araştırılan zararlı elementler

açısından güvenli sınırlar içinde kaldığı tespit edilmiştir. Ancak, tuz numunelerinde mevcut olan ve sağlık açısından önemli sonuçlara sebep olabilecek diğer bazı elementler açısından da (örneğin Al, V, I radyoaktif elementler vb gibi) incelenmeye ve daha uzun dönemli analizlerin sonuçlarına ihtiyaç bulunmaktadır.

- Milli bir servet olan bu madenler üzerinde diğer bazı analiz yöntemlerinin uygulanmasıyla (örneğin çoklu tuz sistemlerinin analizi gibi), ham kullanımın haricinde farklı uç ürünler eldesine yönelik çalışmalar da gerçekleştirilebilir. Bu tür çalışmaların katma değer oluşturmada ham kullanıma göre daha fazla önemi haiz olduğu açıktır.

KAYNAKLAR

- [1]. Kurlansky, M., “Tuz: İnsanlığın Tuzlu tarihi”, Aykırı Yayın Evi, ISBN: 9758337572, İstanbul, 2003.
- [2]. Bezer, G. Ö., “Selçuklular Zamanında Tuz”, (Tuz Kitabı: Editörler: Naskali, E.G., Şen, M.), ISBN: 975-6403-21-7, Kitabevi Yayınları, İstanbul, ss.208-215, 2004.
- [3]. Ergenç, Ö., 1988. “XVIII. Yüzyılda Osmanlı Sanayi ve Ticaret Hayatına İlişkin Bazı Bilgiler”, Belleten, LII (203), 501-533.
- [4]. Demirtaş, M., 2004. “Osmanlı Devletinde Tuz Üretimi ve Dağıtımı”, Atatürk Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi, Cilt:3, Sayı:1, 23-28.
- [5]. Akgüç, H., “Tuz ve Endüstriyel Kullanım Alanları”, TC Kuzey Anadolu Kalkınma Ajansı (Kuzka) Çankırı Tuz Çalıştayı Raporu, 23-38, Çankırı, Türkiye, 11-12 Nisan 2012.
- [6]. Doğan.Zeki M.,1974. “İngiltere'de Tuz Üretim ve Tüketimi” Madencilik Dergisi Mayıs sayısı.
- [7]. Yalçın, E., Ertem, M.E., “Deniz Tuzlarının Türkiye Tuz Potansiyelindeki Yeri”, 2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 208-215, İzmir, Türkiye, 16-17 Ekim 1997.
- [8]. Anıl, M., Bastacıoğlu, B.G., 2013. “Tuz Tabakalarında Çözelti Madenciliği ve Oluşan Boşlukta Doğalgaz Depolama İmkanlarının Araştırılması”, Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Dergisi, 28 (2), 149-160.
- [9]. Dietary Reference Intakes for Water, Potassium, Sodium, Chloride and Sulfate: Panel on Dietary Reference Intakes for Electrolytes and Water, Institute of Medicine of the National Academies, The National Academies Press, Washington, DC, USA, p. 270, 2005
- [10] Strain, J.J., Cashman, K.D., “Minerals and Trace Elements: In: Introduction to Human Nutrition (Eds: Gibney, M.J., Lanham-New, S.A., Cassidy, A., Vorster, H.H.)”, Wiley-Blackwell, ISBN: 978-1-4051-6807-6, Second Edition, Singapore, 2009.
- [11] Ayaz, A., “Tuz Tüketimi ve Sağlık”, T.C Sağlık Bakanlığı Temel Sağlık Hizmetleri Genel Müdürlüğü Beslenme ve Fiziksel Aktiviteler Daire Başkanlığı

Yayımlı No:727, ISBN: 978-975-590-243-2, Klasmat Matbaacılık, Ankara, ss: 9, 19, 2008

- [12] <http://www.betterhealth.vic.gov.au/bhcv2/bhcarticles.nsf/pages/Salt>
(Erişim Tarihi: 13.09.2012)
- [13] Baar, C.A., “Applied Salt-Rock Mechanics: Developments in Geotechnical Engineering: 16A”, Elsevier Scientific Publishing Company, ISBN: 0-444-41500-9, Gt. Britain, Pp: 9-63, 1977.
- [14] Akçay, M. 2002,” Jeokimya: temel kavramlar ve uygulamaya aktarımları” KTÜ, Trabzon, 506 p.
- [15] Ası T. 1996 Tablolarla Biyokimya. Cilt 1ve II. Nobel Tıp Kitabevleri, İstanbul.
- [16] Prof. Dr. Arif Altıntaş, Biyokimya Ders Notları.
- [17] Kaçar, B., İnal, A.,2008.Bitki Analizleri , Cilt 1., Nobel Yayını,892s,Ankara.
- [18] World Health Organization, “Trace Elements in Human Nutrition and Health”, Macmillan/Ceuterick, ISBN: 92 4 156173 4, Belgium, 1996.
- [19] Boşgelmez, A., Boşgelmez, İ.İ., Paslı, N., Savaşçı, S., Kaynaş, S., “Ekoloji I” ISVAK Yayınları, No: 6, Ankara, 38-404, 2000.
- [20] Güler, Ç., Çobanoğlu, Z., “Kimyasallar ve Çevre”, TC Sağlık Bakanlığı Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi No:50, ISBN: 975 - 8088-12-6Ankara, 9-24, 1997.
- [21] Arthur, J.R., 1992, “Selenium Metabolism and Function”, Proc Nutr Soc Aust, 17, 91-98.
- [22] Frassinetti et al, 2006, “The Role of Zinc in Life”, J Environ Pathol Oncol, 25 (3), 567-610
- [23] Çalışkan, E., “Asi Nehri’nde Su, Sediment ve Karabalık (Clariasgariepinu Burchell, 1822)’ta Ağır Metal Birikiminin Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2005.
- [24] Boşgelmez, A., Boşgelmez, İ.İ., Paslı, N., Savaşçı, S., Kaynaş, S., “Ekoloji II: Toprak”, ISVAK Yayınları No: 6, Ankara, 460-707, 2001.
- [25] Özbek, H., Kaya, Z., Gök, M ve Kaptan, H., 1995. Toprak Bilimi. Çukurova Üniversitesi Ziraat Fak. Genel Yayın No: 73 Ders Kitapları Yayın No:16, ADANA.
- [26] Kaya M., OGÜ, “ Endüstriyel Hammadde Yatakları ve Madenciligi,” 1992.
- [27] Holler, F.J., Skoog, D.A., Crouch, S.R., “Enstrümantal Analiz İlkeleri (Çeviri

- Editörleri: Kılıç, E., Yılmaz H.), 6. Baskı, ISBN:978-975-556-073-1, Bilim Yayınları, Ankara, 2013.
- [28] Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S., “Enstrümantal Analiz Yöntemleri”, II. Baskı, ISBN: 975-491-028-6, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, A-64, Ankara, 1997.
- [29] Kacar, B., İnal, A., “Bitki analizleri”, ISBN: 6053950363, Cilt 1., Nobel Yayın Dağıtım, 892 s, Ankara, 2008.
- [30] http://www.hitachihitecscience.com/en/products/icp/tec_descriptions/descriptions_1_e.html
(Erişim Tarihi: 09.07.2014)
- [31] West, B.M., 2004, “A Primer for ICP-Mass Spectrometry”, Labmedicine, 35 (12), 745-747.
- [32] İLTER, M.,1976, “Türkiye Tuz Endüstrisi ve Ticareti” Tekel Genel Müdürlüğü, Yay. No:169, EAG, s.72, Ankara.7.
- [33]] ERENTÖZ, C.,1954, “Aras Havzasının Jeolojisi”. TJK Bülteni S.11, s.8, Ankara.
- [34] GÜNER,Ğ.-BEKDEMİR,Ü.-ERTÜRK,M.-ŞİMŞEK, O.,2000, “Tuzluca Kaya Tuzlası”. Atatürk Üniversitesi Doğu Coğrafya Dergisi, S.4, s.340, Erzurum.
- [35] Domínguez-González et al., 2010, “Evaluation of an in Vitro Method to Estimate Trace Elements Bioavailability in Edible Seaweeds”, Talanta, 82, 1668-1673.
- [36] Otten, 2006; CODEX Standards, 2013; FAO/WHO, 2010a; FAO/WHO, 2010b).
- [37] CODEX General Standard for Contaminants and Toxins in Food and Feed,
CODEX
Stan 193-1995, Amendment: 3-2013.
- [38] Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, Seventy-Second Meeting Report, Rome, Italy, 2010a.
- [39] Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, Seventy-Third Meeting Report, Geneva, Switzerland, 2010b.
- [40] Ireland et al., 2010, “Achieving the Salt Intake Target of 6 g/Day in the Current Food Supply in Free-Living Adults Using Two Dietary Education Strategies”, J Am Diet Assoc, 110, 763–767.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Yakup AKSEL

Doğum Yeri : Ardahan

Doğum Tarihi : 05.03.1979

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Kartal Soğanlık Medine Tayfur Sökmen Lisesi

Lisans : Selçuk Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Jeoloji
Mühendisliği

Yüksek Lisans : Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü /Kimya
Anabilim Dalı /Analitik Kimya Bölümü

Çalıştığı Kurum/Kurumlar

Ardahan İl Özel İdaresi 2007 ---2010

Ardahan Belediyesi 2012-

Yayımlar

Diğer Konular

Autocad, Netcat, programları ile alt yapı projeleri tasarım ve uygulamalarında uzmanlığı bulunmaktadır.

EKLER

Ek-1



1D, 1DX & 1F

Package Description:	Geochemical aqua regia digestion
Sample Digestion:	HNO ₃ -HCl acid digestion
Instrumentation Method:	ICP-ES (1D), ICP-MS (1DX, 1F)
Applicability:	Sediment, Soil, Non-mineralized Rock and Drill Core

METHOD DESCRIPTION:

Prepared sample is digested with a modified Aqua Regia solution of equal parts concentrated HCl, HNO₃ and DI H₂O for one hour in a heating block or hot water bath. Sample is made up to volume with dilute HCl. Sample splits of 0.5g, 15g or 30g can be analyzed.

For 1F07, Lead isotopes (²⁰⁶Pb, ²⁰⁸Pb, ²⁰⁷Pb, ²⁰⁹Pb) are suitable for geochemical exploration of U and other commodities where gross differences in natural to radiogenic Pb ratios, is a benefit. Isotope values can be reported in both concentrations and intensities. Sample splits of 0.25g, 0.5g, 15g or 30g can be analyzed.

Element	Group 1D Detection	Group 1DX Detection	Group 1F Detection	Upper Limit
Ag	0.3 ppm	0.1 ppm	2 ppb	100 ppm
Al*	0.01%	0.01%	0.01%	10%
As	2 ppm	0.5 ppm	0.1 ppm	10000 ppm
Au	-	0.5 ppb	0.2 ppb	100 ppm
B**	20 ppm	20 ppm	20 ppm	2000 ppm
Ba*	1 ppm	1 ppm	0.5 ppm	10000 ppm
Bi	3 ppm	0.1 ppm	0.02 ppm	2000 ppm
Ca*	0.01%	0.01%	0.01%	40%
Cd	0.5 ppm	0.1 ppm	0.01 ppm	2000 ppm
Co	1 ppm	0.1 ppm	0.1 ppm	2000 ppm
Cr*	1 ppm	1 ppm	0.5 ppm	10000 ppm
Cu	1 ppm	0.1 ppm	0.01 ppm	10000 ppm
Fe*	0.01%	0.01%	0.01%	40%
Ga*	-	1 ppm	0.1 ppm	1000 ppm
Hg	1 ppm	0.01 ppm	5 ppb	50 ppm
K*	0.01%	0.01%	0.01%	10%
La*	1 ppm	1 ppm	0.5 ppm	10000 ppm
Mg*	0.01%	0.01%	0.01%	30%
Mn*	2 ppm	1 ppm	1 ppm	10000 ppm
Mo	1 ppm	0.1 ppm	0.01 ppm	2000 ppm

1F-MS Basic Suite
1F-MS Full Suite

WWW.ACMELAB.COM

Revision Date: July 2013



Element	Group 1D Detection	Group 1DX Detection	Group 1F Detection	Upper Limit
Na ⁺	0.01%	0.001%	0.001%	5%
Ni	1 ppm	0.1 ppm	0.1 ppm	10000 ppm
P ⁺	0.001%	0.001%	0.001%	5%
Pb	3 ppm	0.1 ppm	0.01 ppm	10000 ppm
S	0.05%	0.05%	0.02%	10%
Sb	3 ppm	0.1 ppm	0.02 ppm	2000 ppm
Sc	-	0.1 ppm	0.1 ppm	100 ppm
Se	-	0.5 ppm	0.1 ppm	100 ppm
Sr ⁺	1 ppm	1 ppm	0.5 ppm	10000 ppm
Te	-	0.2 ppm	0.02 ppm	1000 ppm
Th ⁺	2 ppm	0.1 ppm	0.1 ppm	2000 ppm
Ti ⁺	0.01%	0.001%	0.001%	5%
Tl	5 ppm	0.1 ppm	0.02 ppm	1000 ppm
U ⁺	8 ppm	0.1 ppm	0.05 ppm	2000 ppm
V ⁺	1 ppm	2 ppm	2 ppm	10000 ppm
W ⁺	2 ppm	0.1 ppm	0.05 ppm	100 ppm
Zn	1 ppm	1 ppm	0.1 ppm	10000 ppm
Be ⁺	-	-	0.1 ppm	1000 ppm
Ce ⁺	-	-	0.1 ppm	2000 ppm
Co ⁺	-	-	0.02 ppm	2000 ppm
Ge ⁺	-	-	0.1 ppm	100 ppm
Hf ⁺	-	-	0.02 ppm	1000 ppm
In	-	-	0.02 ppm	1000 ppm
Li ⁺	-	-	0.1 ppm	2000 ppm
Nb ⁺	-	-	0.02 ppm	2000 ppm
Rb ⁺	-	-	0.1 ppm	2000 ppm
Ra	-	-	1 ppb	1000 ppb
Sn ⁺	-	-	0.1 ppm	100 ppm
Ta ⁺	-	-	0.05 ppm	2000 ppm
Y ⁺	-	-	0.01 ppm	2000 ppm
Zr ⁺	-	-	0.1 ppm	2000 ppm
Pt ⁺	-	-	2 ppb	100 ppm
Pd ⁺	-	-	10 ppb	100 ppm
Pb ₂₀₈	-	-	0.01 ppm	10000 ppm
Pb ₂₀₉	-	-	0.01 ppm	10000 ppm
Pb ₂₁₀	-	-	0.01 ppm	10000 ppm
Pb ₂₁₁	-	-	0.01 ppm	10000 ppm
Pr	-	-	0.02 ppm	2000 ppm
Nd	-	-	0.02 ppm	2000 ppm
Sm	-	-	0.02 ppm	10000 ppm
Eu	-	-	0.02 ppm	10000 ppm
Gd	-	-	0.02 ppm	10000 ppm

WWW.ACMELAB.COM

Revision Date: July 2013
Page 2 of 3





Element	Group 1D Detection	Group 1DX Detection	Group 1F Detection	Upper Limit
Tb	-	-	0.02 ppm	10000 ppm
Dy	-	-	0.02 ppm	10000 ppm
Ho	-	-	0.02 ppm	10000 ppm
Er	-	-	0.02 ppm	10000 ppm
Tm	-	-	0.02 ppm	10000 ppm
Yb	-	-	0.02 ppm	10000 ppm
Lu	-	-	0.02 ppm	10000 ppm

* Solubility of some elements will be limited by mineral species present.

*Detection limit = 1 ppm for 15g / 30g analysis.

Limitations:

Au solubility can be limited by refractory and graphitic samples.

WWW.ACMELAB.COM

Revision Date: July 2013

Page 3 of 3



1E, 1EX & 1T

Package Description:	Geochemical Four-Acid Digestion
Sample Digestion:	HF-HNO ₃ -HClO ₄ acid digestion
Instrumentation Method:	ICP-ES (1E), ICP-MS (1EX, 1T)
Applicability:	Sediment, Soil, Non-mineralized Rock and Drill Core

METHOD DESCRIPTION:

Prepared sample is digested to complete dryness with an acid solution of (2:2:1:1) H₂O-HF-HClO₄-HNO₃, 50% HCl is added to the residue and heated using a mixing hot block. After cooling the solutions are transferred to test-tubes and brought to volume using dilute HCl. Sample splits of 0.25g are analyzed.

Element	Group 1E Detection	Group 1EX Detection	Group 1T Detection	Upper Limit
Ag	0.5 ppm	0.1 ppm	20 ppb	200 ppm
Al*	0.01%	0.01%	0.02%	20%
As†	5 ppm	1 ppm	0.2 ppm	10000 ppm
Au†	-	0.1 ppm	0.1 ppm	200 ppm
Ba*	1ppm	1 ppm	1 ppm	10000 ppm
Ba*	1 ppm	1 ppm	1 ppm	1000 ppm
Bi	5 ppm	0.1 ppm	0.04 ppm	4000 ppm
Ca	0.01%	0.01%	0.02%	40%
Cd	0.4 ppm	0.1 ppm	0.02 ppm	4000 ppm
Ce	-	1 ppm	0.02 ppm	2000 ppm
Ce	2 ppm	0.2 ppm	0.2 ppm	4000 ppm
Cr	2 ppm	1 ppm	1 ppm	10000 ppm
Cs	-	-	0.1 ppm	2000 ppm
Cu	2 ppm	0.1 ppm	0.02 ppm	10000 ppm
Dy	-	-	0.1 ppm	2000 ppm
Er	-	-	0.1 ppm	2000 ppm
Eu	-	-	0.1 ppm	2000 ppm
Fe*	0.01%	0.01%	0.02%	60%
Ga	-	-	0.02 ppm	100 ppm
Gd	-	-	0.1 ppm	2000 ppm
Hf*	-	0.1 ppm	0.02 ppm	1000 ppm
In	-	0.05 ppm	0.01 ppm	1000 ppm
Mo	-	-	0.1 ppm	2000 ppm
K	0.01%	0.01%	0.02%	10%
La	2 ppm	0.1 ppm	0.1 ppm	2000 ppm
Li	-	0.1 ppm	0.1 ppm	2000 ppm

WWW.ACMELAB.COM

Revision Date: July 2013

Page 1 of 2



Element	Group III Detection	Group IIII Detection	Group IV Detection	Upper Limit
Lu	-	-	0.1 ppm	2000 ppm
Mg ⁺	0.001%	0.001%	0.001%	30%
Mn ⁺	5 ppm	1 ppm	2 ppm	10000 ppm
Mo	2 ppm	0.1 ppm	0.05 ppm	4000 ppm
Nb	0.001%	0.001%	0.002%	10%
Nb	2 ppm	0.1 ppm	0.04 ppm	2000 ppm
Nd	-	-	0.1 ppm	2000 ppm
Ni	2ppm	0.1 ppm	0.1 ppm	10000 ppm
P	0.002%	0.001%	0.001%	5%
Pb	5 ppm	0.1 ppm	0.02 ppm	10000 ppm
Pr	-	-	0.1 ppm	2000 ppm
Ra	-	0.005 ppm	0.002 ppm	100 ppm
Rb	-	0.1 ppm	0.1 ppm	2000 ppm
S ⁺	0.1%	0.1%	0.04%	10%
Sb ⁺	5 ppm	0.1 ppm	0.02 ppm	4000 ppm
Sc	1 ppm	1 ppm	0.1 ppm	200 ppm
Se	-	1 ppm	0.3 ppm	1000 ppm
Sm	-	-	0.1 ppm	2000 ppm
Sn ⁺	2 ppm	0.1 ppm	0.1 ppm	2000 ppm
Sr	2 ppm	1 ppm	1 ppm	10000 ppm
Ta ⁺	-	0.1 ppm	0.1 ppm	2000 ppm
Tb	-	-	0.1 ppm	2000 ppm
Tc	-	0.5 ppm	0.05 ppm	1000 ppm
Th	2 ppm	0.1 ppm	0.1 ppm	4000 ppm
Ti	0.001%	0.001%	0.001%	10%
Tl	-	0.5 ppm	0.05 ppm	10000 ppm
Tm	-	-	0.1 ppm	2000 ppm
U	20 ppm	0.1 ppm	0.1 ppm	4000 ppm
V	2 ppm	4 ppm	1 ppm	10000 ppm
W ⁺	4 ppm	0.1 ppm	0.1 ppm	200 ppm
Y	2 ppm	0.1 ppm	0.1 ppm	2000 ppm
Yb	-	-	0.1 ppm	2000 ppm
Zn	2 ppm	1 ppm	0.2 ppm	10000 ppm
Zr ⁺	2 ppm	0.1 ppm	0.2 ppm	2000

Limitations:

*This digestion is only partial for some Cr and Ba minerals and some oxides of Al, Hf, Mn, Sn, Ta and Zr.

†Volatilization may occur during fuming resulting in some loss of As, Sb and Au

Ek-2



Bureau Veritas Commodities Canada Ltd.
 9050 Shaughnessy St Vancouver BC V6P 6E5 CANADA
 PHONE (604) 253-3158

www.acmelab.com

Client: Kafkas Universitesi
 Fen-Edebiyat Fakultesi
 KARS 36100 TURKEY

Submitted By: Yakup Akcel
 Receiving Lab: Turkey-Ankara
 Received: July 19, 2014
 Report Date: August 04, 2014
 Page: 1 of 2

CERTIFICATE OF ANALYSIS

ANK14000614.1

CLIENT JOB INFORMATION

Project: Kafkas University
 Shipment ID:
 P.O. Number
 Number of Samples: 6

SAMPLE DISPOSAL

DISP-PLP Depose of Pulp After 90 days
 DISP-RUT Depose of Reject After 90 days

Acme does not accept responsibility for samples left at the laboratory after 90 days without prior written instructions for sample storage or return.

Invoice To: Kafkas Universitesi
 Fen-Edebiyat Fakultesi
 KARS 36100
 TURKEY

CC: Fikret Akdeniz

SAMPLE PREPARATION AND ANALYTICAL PROCEDURES

Procedure Code	Number of Samples	Code Description	Test Wgt (g)	Report Status	Lab
PRP70-250	6	Crash, split and pulverize 250 g rock to 200 mesh			ANK
SHFDI	6	Per sample shipping charges for branch shipments			ANK
MA250	6	4 Acid digestion Ultrabrace ICP-AES analysis	0.25	Completed	VAN
AQ200-HG	6	Hg by AIR digestion ICP-AES analysis	0.5	Completed	VAN
DRPLP	6	Warehouse handling / disposition of pulp			ANK
DRRUT	6	Warehouse handling / Disposition of reject			ANK

ADDITIONAL COMMENTS



This report supersedes all previous preliminary and final reports with this file number dated prior to the date on this certificate. Signature indicates final approval; preliminary reports are unsigned and should be used for reference only. All results are considered the confidential property of the client. Acme assumes the liabilities for actual cost of analysis only. Results apply to samples as submitted. ** asterisk indicates that an analytical result could not be provided due to unusually high levels of interference from other elements.



www.acmelab.com

Bureau Veritas Commodities Canada Ltd.
 9050 Shaughnessy St Vancouver BC V6P 6E5 CANADA
 PHONE (604) 253-3158

Client: **Kafkas Universitesi**
 Fen-Edebiyat Fakultesi
 KARS 36100 TURKEY

Project: Kafkas University
 Report Date: August 04, 2014

Page: 2 of 2

Part: 1 of 4

CERTIFICATE OF ANALYSIS ANK14000614.1

Method	Analyte	WGHT	MA250																		
			Mo	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Mn	Fe	As	U	Th	Sr	Cd	Sb	Bi	V	Ce	P
Unit		kg	ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	%	%
MDL		0.01	0.05	0.02	0.02	0.2	20	0.1	0.2	2	0.02	0.2	0.1	0.1	1	0.02	0.02	0.04	1	0.02	0.001
K11	Rock	0.09	0.09	4.53	0.54	+0.2	+20	1.2	+0.2	4	0.03	+0.2	+0.1	+0.1	34	0.03	0.72	+0.04	+1	0.39	+0.001
K12	Rock	0.10	+0.05	4.10	0.46	1.8	+20	1.1	+0.2	3	+0.02	+0.2	+0.1	+0.1	36	0.03	0.45	+0.04	+1	0.43	+0.001
K13	Rock	0.13	0.12	4.46	0.53	1.4	+20	1.2	+0.2	3	0.02	+0.2	+0.1	+0.1	34	0.03	0.25	+0.04	+1	0.40	+0.001
K14	Rock	0.11	0.05	4.39	0.51	0.7	+20	1.3	+0.2	2	+0.02	0.4	+0.1	+0.1	35	+0.02	0.25	+0.04	+1	0.38	+0.001
K21	Rock	0.15	+0.05	3.54	0.12	+0.2	+20	0.4	+0.2	+2	+0.02	0.7	+0.1	+0.1	19	+0.02	0.20	+0.04	+1	0.34	+0.001
K22	Rock	0.23	+0.05	4.18	0.11	0.5	+20	0.4	+0.2	+2	+0.02	+0.2	+0.1	+0.1	23	+0.02	0.10	+0.04	+1	0.43	+0.001
K23	Rock	0.17	+0.05	3.62	0.13	1.9	+20	0.5	+0.2	+2	+0.02	+0.2	+0.1	+0.1	26	+0.02	0.14	+0.04	+1	0.46	+0.001
K24	Rock	0.13	+0.05	3.96	0.07	+0.2	+20	0.5	+0.2	+2	+0.02	+0.2	+0.1	+0.1	20	+0.02	0.19	+0.04	+1	0.34	+0.001

This report supersedes all previous preliminary and final reports with this file number dated prior to the date on this certificate. Signature indicates that approved preliminary reports are unapproved and should be used for reference only.



www.acmelab.com

Bureau Veritas Commodities Canada Ltd.
 9050 Shaughnessy St Vancouver BC V6P 6E5 CANADA
 PHONE (604) 253-3158

Client: **Kafkas Üniversitesi**
 Fen-Edebiyat Fakültesi
 KARS 38100 TURKEY

Project: Kafkas University
 Report Date: August 04, 2014

Page: 2 of 2

Part: 2 of 4

CERTIFICATE OF ANALYSIS

ANK14000614.1

Method	Analyte	MA250		MA250		MA250		MA250		MA250		MA250		MA250		MA250		MA250		MA250		MA250	
		La	Cr	Mg	Ba	Ti	Al	Na	K	W	Zr	Sn	Be	Sc	S	Y	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu		
Unit		ppm	ppm	%	ppm	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	
MCL		0.1	1	0.02	1	0.001	0.02	0.002	0.02	0.1	0.3	0.1	1	0.1	0.04	0.1	0.02	0.1	0.1	0.1	0.1		
K11	Rock	<0.1	<1	0.04	2	0.001	0.03	>10	<0.02	<0.1	0.5	<0.1	<1	<0.1	0.31	0.1	0.22	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1		
K12	Rock	<0.1	<1	0.04	3	0.001	0.03	>10	<0.02	<0.1	0.5	<0.1	<1	<0.1	0.32	<0.1	0.18	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1		
K13	Rock	<0.1	<1	0.04	2	0.001	0.03	>10	<0.02	<0.1	0.4	<0.1	<1	<0.1	0.31	<0.1	0.19	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1		
K14	Rock	<0.1	<1	0.04	2	0.001	0.03	>10	<0.02	<0.1	0.4	<0.1	<1	<0.1	0.30	<0.1	0.18	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1		
K21	Rock	<0.1	<1	<0.02	<1	<0.001	<0.02	>10	<0.02	<0.1	<0.2	<0.1	<1	<0.1	0.27	<0.1	<0.02	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1		
K22	Rock	<0.1	<1	<0.02	<1	<0.001	<0.02	>10	<0.02	<0.1	<0.2	0.1	<1	<0.1	0.33	<0.1	<0.02	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1		
K23	Rock	<0.1	<1	<0.02	<1	<0.001	<0.02	>10	<0.02	<0.1	0.2	<0.1	<1	<0.1	0.41	<0.1	0.03	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1		
K24	Rock	<0.1	<1	<0.02	<1	<0.001	<0.02	>10	<0.02	<0.1	<0.2	<0.1	<1	<0.1	0.27	<0.1	0.06	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1		

This report supersedes all previous preliminary and final reports with this file number dated prior to the date on this certificate. Signature indicates final approval; preliminary reports are assigned and should be used for reference only.



www.acmelab.com

Bureau Veritas Commodities Canada Ltd.
9050 Shaughnessy St. Vancouver BC V6P 6E5 CANADA
PHONE (604) 253-3158

Client: **Kafkas Üniversitesi**
Fen-Edebiyat Fakültesi
KARS 36100 TURKEY

Project: Kafkas University
Report Date: August 04, 2014

Page: 2 of 2

Part: 4 of 4

CERTIFICATE OF ANALYSIS

ANK14000614.1

	Method Analyte	AQ200 Ilg ppm
	Unit	
	MDL	0.01
K11	Rock	<0.01
K12	Rock	<0.01
K13	Rock	<0.01
K14	Rock	<0.01
K21	Rock	<0.01
K22	Rock	<0.01
K23	Rock	<0.01
K24	Rock	<0.01

This report supersedes all previous preliminary and final reports with this file number dated prior to the date on this certificate. Signature indicates final approval; preliminary reports are unapproved and should be used for reference only.



www.acmelab.com

Bureau Veritas Commodities Canada Ltd.
 9050 Shaughnessy St. Vancouver BC V6P 6E5 CANADA
 PHONE (604) 253-3158

Client: **Kafkas Universtesi**
 Fen-Edebiyat Fakultesi
 KARS 36100 TURKEY

Project: Kafkas University
 Report Date: August 04, 2014

Page: 2 of 2

Part: 3 of 4

CERTIFICATE OF ANALYSIS

ANK14000614.1

Method	Analyte	Unit	MDL	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250		
				Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Li	Rb	Ta	Nb	Cs	Ga	In	Re	Se	Te	Tl	
K11	Rock			<0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.02	0.4	0.2	<0.1	<0.04	<0.1	0.11	<0.01	<0.002	<0.3	0.11	<0.05
K12	Rock			<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.02	0.3	0.3	<0.1	<0.04	<0.1	0.06	<0.01	<0.002	<0.3	<0.05	<0.05	
K13	Rock			<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.02	0.5	0.3	<0.1	<0.04	<0.1	0.06	<0.01	<0.002	<0.3	<0.05	<0.05	
K14	Rock			<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.02	0.4	0.3	<0.1	<0.04	<0.1	0.07	<0.01	<0.002	<0.3	0.07	<0.05	
K21	Rock			<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.02	0.1	<0.1	<0.1	<0.04	<0.1	<0.02	<0.01	<0.002	<0.3	<0.05	<0.05	
K22	Rock			<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.02	0.2	0.2	<0.1	<0.04	<0.1	<0.02	<0.01	<0.002	<0.3	<0.05	<0.05	
K23	Rock			<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.02	0.2	<0.1	<0.1	<0.04	<0.1	0.04	<0.01	<0.002	<0.3	0.07	<0.05	
K24	Rock			<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.02	0.4	<0.1	<0.1	<0.04	<0.1	<0.02	<0.01	<0.002	<0.3	0.14	<0.05	

This report supersedes all previous preliminary and final reports with this file number dated prior to the date on this certificate. Signature indicates that approval. Preliminary reports are unapproved and should be used for reference only.



www.acmelab.com

Bureau Veritas Commodities Canada Ltd.
 9050 Shaughnessy St Vancouver BC V6P 6E5 CANADA
 PHONE (604) 253-3158

Client: **Kafkas Üniversitesi**
 Fen-Edebiyat Fakültesi
 KARS 36100 TURKEY

Project: Kafkas University
 Report Date: August 04, 2014

Page: 1 of 1

Part: 1 of 4

QUALITY CONTROL REPORT

ANK14000614.1

Method	WGHT	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250
Analyte	Wgt	Mo	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Mn	Fe	As	U	Th	Sr	Cd	Sb	Bi	V	Ca	P			
Unit	kg	ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	%			
MDL	0.01	0.05	0.02	0.02	0.2	20	0.1	0.2	2	0.02	0.2	0.1	0.1	1	0.02	0.02	0.04	1	0.02	0.04			
Reference Materials																							
STD DS10	Standard																						
STD OREAS25A-4A	Standard	2.31	37.19	24.05	50.8	64	49.9	7.7	493	6.50	9.5	2.8	15.2	49	0.05	0.08	0.36	159	0.27	0.054			
STD OREAS48EA	Standard																						
STD OREAS48E	Standard	2.20	795.42	17.57	47.9	345	470.9	57.5	591	25.47	18.7	2.4	12.3	17	+0.02	0.90	0.29	306	0.05	0.039			
STD DS10 Expected																							
STD OREAS48E Expected		2.4	790	18.2	48.7	311	454	57	570	24.12	16.3	2.41	12.9	15.9	0.06	1	0.28	302	0.065	0.034			
STD OREAS25A-4A		2.55	33.9	25.2	44.4		45.8	8.2	470	6.6		2.94	15.8	48.5		0.67	0.35	157	0.339	0.048			
BLK	Blank																						
BLK	Blank	+0.06	+0.02	+0.02	+0.2	+20	+0.1	+0.2	+2	+0.02	+0.2	+0.1	+0.1	+1	+0.02	+0.02	+0.04	+1	+0.02	+0.001			
Prep Wash																							
QUARTZ_ANK	Prep Blank	0.29	10.15	0.72	1.0	52	0.8	0.2	15	0.24	+0.2	0.2	0.2	+1	+0.02	7.38	+0.04	1	+0.02	0.001			

This report supersedes all previous preliminary and final reports with this file number dated prior to the date on this certificate. Signature indicates final approval; preliminary reports are unsigned and should be used for reference only.



www.acmelab.com

Bureau Veritas Commodities Canada Ltd.
 9050 Shaughnessy St Vancouver BC V6P 6E5 CANADA
 PHONE (604) 253-3158

Client: **Kafkas Universitesi**
 Fen-Edebiyat Fakültesi
 KARS 38100 TURKEY

Project: **Kafkas University**
 Report Date: **August 04, 2014**

Page: 1 of 1

Part: 2 of 4

QUALITY CONTROL REPORT ANK14000614.1

Method	Analyte	Unit	MA250		MA250		MA250		MA250		MA250		MA250		MA250		MA250		MA250		MA250	
			La	Cr	Mg	Ba	Ti	Al	Na	K	W	Zr	Sn	Be	Sc	S	Y	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
		MDL	ppm	ppm	%	ppm	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Reference Materials																						
STD DS10	Standard																					
STD ORREAS25A-4A	Standard		20.0	107	0.36	155	0.975	9.02	0.152	0.53	2.0	158.8	4.5	+1	12.8	0.05	10.1	46.88	4.7	19.2	3.2	0.6
STD ORREAS45E	Standard																					
STD ORREAS45E	Standard		10.2	1070	0.18	252	0.543	7.04	0.080	0.36	1.0	101.5	1.3	+1	95.4	0.04	7.3	24.50	2.3	10.0	2.4	0.6
STD DS10 Expected																						
STD ORREAS45E Expected			11	979	0.156	252	0.559	6.78	0.059	0.324	1.07	97	1.32		93	0.046	6.28	23.5	2.47	9.05	2.26	0.52
STD ORREAS25A-4A			21.8	115	0.327	147	0.977	8.87	0.134	0.482	2.1	149.6	4.06	1.02	13.7	0.051	12.3	46.9				
BLK	Blank																					
BLK	Blank		+0.1	+1	+0.02	+1	+0.001	+0.02	+0.002	+0.02	+0.1	+0.2	+0.1	+1	+0.1	+0.04	+0.1	+0.02	+0.1	+0.1	+0.1	+0.1
Prep Wash																						
QUARTZ_ANK	Prep Blank		0.5	+1	0.02	2	0.003	0.16	0.076	0.02	0.3	0.9	0.2	+1	0.2	+0.04	1.2	0.88	+0.1	0.4	0.1	+0.1

This report supersedes all previous preliminary and final reports with this file number dated prior to the date on this certificate. Signature indicates final approval; preliminary reports are unapproved and should be used for reference only.



www.acmelab.com

Bureau Veritas Commodities Canada Ltd.
 9050 Shaughnessy St Vancouver BC V6P 8E5 CANADA
 PHONE (604) 253-3158

Client: **Kafkas Universitesi**
 Fen-Edebiyat Fakültesi
 KARS 38100 TURKEY

Project: Kafkas University
 Report Date: August 04, 2014

Page: 1 of 1

Part: 3 of 4

QUALITY CONTROL REPORT

ANK14000614.1

Method	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250
Analyte	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Li	Rb	Ta	Nb	Cs	Ga	In	Re	Sr	Te	Ti
Unit	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
MDL	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.02	0.1	0.1	0.1	0.04	0.1	0.02	0.01	0.002	0.3	0.05	0.05
Reference Materials																				
STD D510	Standard																			
STD OREAS25A-4A	2.4	0.4	2.3	0.5	1.3	0.2	1.3	0.2	4.12	42.2	80.3	1.7	20.40	5.9	27.99	0.06	+0.002	2.1	+0.05	0.35
STD OREAS45EA	Standard																			
STD OREAS45E	1.5	0.3	2.2	0.4	1.1	0.2	1.2	0.2	3.05	0.0	22.4	0.5	5.75	1.2	17.80	0.13	+0.002	2.5	0.21	0.12
STD D510 Expected																				
STD OREAS45E Expected	1.82	0.33	2.05	0.38	1.2	0.17	1.21	0.175	3.11	5.58	21.2	0.54	5.5	1.25	15.5	0.099		2.97	0.1	0.09
STD OREAS25A-4A	Standard																			
BLK	Blank																			
BLK	+0.1	+0.1	+0.1	+0.1	+0.1	+0.1	+0.1	+0.1	+0.02	0.2	+0.1	+0.1	+0.04	+0.1	+0.02	+0.01	+0.002	+0.3	0.05	+0.05
Prep Wash	Prep Blank																			
QUARTZ_ANK	+0.1	+0.1	0.2	+0.1	+0.1	+0.1	+0.1	+0.1	+0.02	1.7	2.2	+0.1	0.12	+0.1	0.55	0.01	+0.002	+0.3	0.07	0.05

This report supersedes all previous preliminary and final reports with this file number dated prior to the date on this certificate. Signature indicates final approval; preliminary reports are ungraded and should be used for reference only.



www.acmelab.com

Bureau Veritas Commodities Canada Ltd.
 9050 Shaughnessy St Vancouver BC V6P 6E6 CANADA
 PHONE (604) 253-3158

Client: **Kafkas Üniversitesi**
 Fen-Edebiyat Fakültesi
 KARS 38100 TURKEY

Project: Kafkas University
 Report Date: August 04, 2014

Page: 1 of 1

Part: 4 of 4

QUALITY CONTROL REPORT

ANK14000614.1

Reference Materials	Method Analyte Unit MDL	AQ200 Hg ppm 0.01
STD D510	Standard	0.28
STD ORSA525A-4A	Standard	
STD ORSA5485A	Standard	0.01
STD ORSA548E	Standard	
STD D510 Expedited		0.3
STD ORSA548E Expedited		
STD ORSA525A-4A		
BLK	Blank	<0.01
BLK	Blank	
Prep Wash		
QUARTZ_ANK	Prep Blank	<0.01

This report supersedes all previous preliminary and final reports with this file number dated prior to the date on this certificate. Signature indicates that approved, preliminary reports are unissued and should be used for reference only.