

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

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

Anıl AKSEL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**DANIŞMAN
Doç Dr. Fikret AKDENİZ**

**EYLÜL 2014
KARS**

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

**İĞDIR BÖLGESİNDE ÇIKARILAN KAYA TUZU ÖRNEKLERİNDEKİ
BAZI ESER METALLERİN ICP-MS ANALİZİ**

Amr 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 Anıl AKSEL'in Doç. Dr. Fikret AKDENİZ'in danışmanlığında yüksek lisans tezi olarak hazırladığı "İğdır Bölgesinde 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.

Iğdır İli Tuzluca Tuz yataklarında üretilen kaya tuzları, yatak içindeki kırma eleme yöntemi ile yalnızca fiziksel işlemlere tabi tutularak satışa sunulmaktadır. Satışa sunulan bu ham ürünün eser element içeriğinin belirlenmesi toplum sağlığı açısından önem arz etmektedir. Bu nedenle, çalışmanın saha kısmını oluşturan numune toplama işlemlerinden sonra ICP-MS analizleri ile bazı eser elementlerin tayini ve ilgili standartlarla karşılaştırılması yapılmıştır.

Tez çalışmamda öğrencisi olmaktan gurur duyduğum, bilgisi, tecrübesi ve disiplini yanında, örnek bir insan olduğuna inandığım, değerli hocam Doç. Dr. Fikret AKDENİZ'e teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarımnda desteğini hiç eksik etmeyen hayat arkadaşım, meslektaşım Yakup AKSEL'e teşekkürü bir borç bilirim.

Eylül 2014

Anıl AKSEL

İÇİNDEKİLER

ÖZET	VIII
ABSTRACT	VIV
SİMGELER VE KISATMALAR DİZİNİ	X-XI
ŞEKİLLER DİZİNİ	XII-XIII
RESİMLER DİZİNİ	XIV
TABLOLAR DİZİNİ	XV
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1. Tuz ve Tuz Kullanımının Tarihi	2
2.1.1. DÜNYADA TUZ ÜRETİMİ	3
2.1.2. TÜRKİYE'DE TUZ ÜRETİMİ	4
2.2. CANILAR AÇISINDAN TUZUN ÖNEMİ	6
2.3. GENEL TUZ KAYNAKLARI VE ÜRETİM BİÇİMLERİ	7
2.3.1. DENİZ VE GÖL TUZU	7
2.3.2. KAYA TUZU	8
2.4. KAYA TUZU OLUŞUMLARINDAN GENEL JELOJİK ÖZELLİKLERİ	8
2.4.1. KAYA TUZUNUN ELEMENTEL İÇERİĞİ	9
2.4.1.1. YAYGIN ELEMENTLER	9
2.4.1.2. ESER ELEMENTLER	9
2.5. TUZ İÇERİĞİNDEKİ ESER ELEMENTLERİN SAĞLIK AÇISINDAN ETKİLERİ	10
2.5.1. POTASYUM OLARAK FAYDALI ELEMENTLER	10
2.5.1.1. BAKIR (Cu)	11
2.5.1.2. KROM (Cr)	11
2.5.1.3. DEMİR (Fe)	12
2.5.1.4. MOLİBDEN (Mo)	12
2.5.1.5. SİLİNYUM (Se)	13

2.5.1.6. ÇİNKÜ (Zn)	13
2.5.1.7. MANGAN (Mn)	13
2.5.2. POTANSİYEL OLARAK ZARARLI ELEMENTLER	14
2.5.2.1. KURŞUN (Pb)	14
2.5.2.2. CİVA (Hg)	15
2.5.2.3. KADMIYUM (Cd)	15
2.5.2.4. ARSENİK (As)	15
2.6. NÜMUNELERDE ESER ELEMENT ANALİZİ İÇİN KULLANILAN BAZI ANALİZ TEKNİKLERİ	16
2.6.1. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRİSİ (AAS)	16
2.6.2. ATOMİK EMİSYON SPEKTROMETRİSİ (AES)	17
2.6.2.1. İNDÜKTİF EĞLEŞİŞ PLAZMA-ATOMİK OPTİK EMİSYON SPEKTROSKOPİSİ (ICP-AES/OES)	18
2.6.3. NÖTRON AKTİVASYON ANALİZİ (NAA)	20
2.6.4. İNDÜKTİF EĞLEŞİŞ PLAZMA-KÜTLE SPEKTROMETRİSİ (ICP-MS)	20
3. MATERYAL VE METOD	22
3.1. TÜRKİYE MADEN BÖLGESİNİN JEOLOJİK KARAKTERİZASYONU	22
3.2. NÜMUNE TOPLAMA VE ANALİZ HAZIRLAMA	26
3.3. NÜMUNELERİN ÇÖZÜNÜRLÜMÜ VE DENEYLERİ	28
3.4. TUZ NÜMUNELERİNİN ICP-MS ANALİZLERİ	29
3.5. SONUÇLARIN İLGİLİ STANDARTLAR VE LİMİT DEĞERLERLE KARŞILAŞTIRILMASI	30
3.6. SONUÇLARIN İSTATİSTİKSEL DEĞERLENDİRİLMESİ	30
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	31
4.1. TUZ NÜMUNELERİNİN ICP-MS ANALİZLERİNDEN ELDE EDİLEN BULGULAR	31
4.1.1. NÜMUNELERİN ÖN ANALİZ (ICP-MS) DENEYLERİNDEN ELDE EDİLEN BULGULAR	31
4.1.2. NÜMUNELERİN ANA ICP-MS ANALİZLERİNDEN ELDE EDİLEN BULGULAR	33
4.2. TESPİT EDİLEN ELEMENTLERİN İLGİLİ STANDARTLAR VE LİMİT DEĞERLERLE KARŞILAŞTIRILMASI	36
4.2.1. SAĞLIK İÇİN GEREKLİ VE MÜHTEMEL GEREKLİ ELEMENTLERİN DİYETTE TUZ KULLANIMIYLA KARŞILANMA ORANLARI	38

4.2.2. SAĞLIK İÇİN POTANSİYEL OLARAK ZARARLI KABUL EDİLEN ELEMENTLERİN DİYETTE TUZ KULLANIMIYLA ALINMA ORANLARI	40
4.2.3. TESTİTİ YAPILAN BAZI ESER ELEMENT KONSANTRASYONLARININ LİTERATÜRDEKİ VERİLERLE KARŞILAŞTIRILMASI	41
4.3. ANALİZ SONUÇLARININ İSTATİSTİKSEL DEĞERLENDİRİLMESİ	43
5. SONUÇ	44
6. KAYNAKLAR	47
ÖZGEÇMİŞ	51
EKLER	52
EK-1	52
EK-2	57
EK-3	63

ÖZET

Bu çalışma, Türkiye'nin Iğdır-Tuzluca 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, dördlü 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. Iğdır-Tuzluca'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: Iğdır-Tuzluca, 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 Iğdır-Tuzluca 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 Iğdır-Tuzluca 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: Iğdır-Tuzluca, 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

	Sayfa No
Şekil 2.1 Türkiye tuz yatakları haritası.	5
Şekil 2.2. Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin iki farklı dizaynı: a) Tek ışın yollu spektrofotometre, b) Çift ışın yollu spektrofotometre	17
Şekil 2.3. Atomik Emisyon Spektrometresinin genel yapı bileşenleri	18
Şekil 2.4. Ardışık Taramalı tipte bir ICP-OES cihazının yapısı	19
Şekil 2.5. ICP-MS cihazının genel yapısı ([30] No'lu kaynaktan uyarlanmıştır).	21
Şekil 3.1 Çalışma Alanı Yerbulduru Haritası, Iğdır, Tuzluca	22
Şekil 3.2 Iğdır Tuzluca Tuz Yatakları Jeoloji Haritası	23
Şekil 3.3 Tuzluca kaya tuzlası maden galerisi	25
Şekil 3.4 Numunelerin toplandığı yerlerin lokasyon bilgilerini gösteren harita	28
Şekil 4.1 Kaya tuzu numunelerinin sağlık için gerekli elementler açısından karşılaştırmalı konsantrasyonları	32
Şekil 4.2 Kaya tuzu numunelerinin potansiyel zararlı elementler açısından karşılaştırmalı konsantrasyonları	32
Şekil 4.3 T1 Numunesinin karşılaştırmalı eser element içeriği grafiği	34
Şekil 4.4 T3 Numunesinin karşılaştırmalı eser element içeriği grafiği	35
Şekil 4.5 T1 kodlu numune için sağlık açısından potansiyel zararlı kabul edilen elementlerin konsantrasyonlarının karşılaştırmalı grafiği	35
Şekil 4.6 T3 Kodlu numune için sağlık açısından potansiyel zararlı kabul edilen elementlerin konsantrasyonlarının karşılaştırmalı grafiği	36
Şekil 4.7 Vücut için gerekli elementlerin diyetle tuz kullanımıyla karşılanma oranlarını gösteren karşılaştırma grafiği	39

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

40

RESİMLER DİZİNİ

	Sayfa No
Resim 3.1 Iğdır Tuzluca galeri girişı	25
Resim 3.2 Iğdır Tuzluca Tuz Yatakları	26
Resim 3.3 Örnek numune resmi	27

TABLolar DİZİNİ

	Sayfa No
Tablo 2.1. Dünya tuz üretimi	4
Tablo 2.2. Türkiye’de tuz üretimi	5
Tablo 3.1. Toplanan numunelerin kodları, kullanım amaçları ve miktarları	26
Tablo 4.1. Ön analizde tespit edilen elementlerin ppm (veya %) olarak Konsantrasyonları	31
Tablo 4.2. Ana ICP-MS analizlerinde tespit edilen elementlerin ppm (veya %) ± standart sapma olarak konsantrasyonları	34
Tablo 4.3. Tuz numunelerinin gerekli eser element içerikleri ve ilgili DATEM ve AUGM değerleri	37
Tablo 4.4. numunelerinin potansiyel olarak zararlı kabul edilen eser element içerikleri ve ilgili CODEX, GTEHA ve GTEAA değerleri	37
Tablo 4.5. Sağlık için gerekli elementlerin diyetle tuz kullanımıyla karşılanma oranları (YKO) (%)	39
Tablo 4.6. Sağlık için potansiyel olarak zararlı kabul elementlerin diyetle Tuz kullanımıyla alınma yüzdeleri (DAY) (%)	40
Tablo 4.7. Türkiye ve komşu bazı ülkelerdeki kaya tuzu numunelerinde tespit edilen eser elementler ve konsantrasyonları	42

1. GİRİŞ

Tuz, insanoğlunun en temel besin kaynaklarından biridir. Tarih boyunca bu değerli besin maddesi için arayışlar içinde olan toplumlar, buldukları tuz madenlerinden yararlanmakla kalmamış, ayrıca ticaretini de yaparak sosyo-ekonomik gelişmişlik düzeylerini artırmaya çalışmışlardır. Geçmişte yapılan ticaretin önemli bir kısmını tuz ve ilgili ürünlerin oluşturduğu, günümüzde yapılan arkeolojik araştırmalarla ortaya konmaktadır.

Tuz, günümüzde genellikle denizden, sığ iç göllerden ve kaya tuzu yataklarından üretilmektedir. Özellikle karasal kesimlerin iç bölgelerinde karşılaşılan kaya tuzu oluşumları, bu bölgelerde yaşayan insanların ve hayvanlarının tuz ihtiyacının karşılanmasında tarih boyunca önemli yer tutmuştur. Bu yatakların, milyonlarca yıl önce tuz oluşumunun yoğun bir şekilde yaşandığı sığ tropik deniz tabanları olduğu düşünülmektedir.

Türkiye de, özellikle İç Anadolu ve Doğu Anadolu bölgeleri başta olmak üzere pek çok kaya tuzu yatağına ev sahipliği yapmaktadır. Bu yataklardan biri de Iğdır ili sınırları içinde yer alan Tuzluca kaya tuzu madenidir. Ancak yörede doğrudan gıda hazırlamada kullanılan bu tuzun, elementel içeriğinin, özellikle de sağlıkla ilişkili olanlarının belirlenmesi önem arz etmektedir.

Bu çalışmada, Türkiye'nin Iğdır-Tuzluca bölgesinden elde edilen kaya tuzu numunelerinde bulunan sağlıkla ilişkili bazı eser metal düzeylerinin ICP-MS yöntemi ile tayinini ve ilgili standartlarla karşılaştırması amaçlanmıştır. Çalışma alanından toplanan tuz numunelerinin dördü asit çözme yönteminin ardından ICP-MS yöntemine tabi tutulmasıyla elde edilen ortalama konsantrasyonlar, önce Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Gıda ve Tarım Örgütü'nün (FAO) ortak komisyonlarınca belirlenen sınır değerler ve nihai olarak da, Türkiye ve bazı komşu ülkelerde çıkarılan kaya tuzu numunelerinin analiz sonuçları ile de karşılaştırılacaktır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Tuz ve Tuz Kullanımının Tarihçesi

Doğada tuz olarak bilinen Sodyum Klorür (NaCl), insanlığın ilk çağlarından bu yana gıda maddesi olarak tüketilmekte olup, tuzun kullanım alanları çağımızda genişlemiş, kimya sanayinin hammaddelerinden biri haline gelmiştir. İlk zamanlar yalnızca gıda maddesi olarak kullanılan tuz, bu gün dünya tuz tüketiminin yaklaşık % 60-70'i kimya sanayi hammaddesi olarak kullanılmaktadır.

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 renklerle de karşılaşılabilir.

Jeoloji biliminin yakın tarihi göz önüne alındığında, ilk insanların tuza erişiminin çok zor olmasından dolayı, tuz geçmişte çok değerli hale gelmiştir.

Kimyasal anlamda, bir asit ve bir bazın tepkimeye girmesi sonucu oluşan tuzun, 14 binin üzerinde kullanım alanı olduğu bilinmektedir. Edinilmesi zor olan tuz uğruna tarihte tuz savaşları yapıldığı ve askerlerin, işçilerin maaşlarının tuz ile karşılandığı bilinmektedir [1]. Tuz üzerine İ.Ö 800 yıllara ait Çin'de yazılmış yazılı kaynaklarda, Xia Hanedanlığı sırasında bin yıl öncesindeki deniz tuzu üretimi ve ticaretinden söz edildiğinin bilinmesi yanında, Mısır mezarlarında tuzlanmış balık ve kuş etinin bulunması, tuzun besinlerin saklanmasıdaki keşfinin çok eski tarihlere dayandığını ortaya koymaktadır [1]. Tuzun insan sağlığı açısından önemi yanında besinlerin saklanmasıdaki keşfi ile insanların gıda alışkanlıkları değişmiştir.

Yapılan tarihsel araştırmalarda, Taghaza adı verilen tamamen tuz şehirlerinin varlığı, bir zenginlik göstergesi olmasından kaynaklı tuz dolu vazoların sunulması, büyük medeniyetlerin tuz yataklarına yakın konumlandırılması ve dini ritüel olarak tuzun kötü ruhlardan korunmak için kullanıldığı düşünüldüğünde tuz tarihinin, insanlıkla geliştiği gerçeği ortaya çıkmaktadır [1].

Tüm dünyada olduğu gibi, Anadolu'da da tuz önemli bir madde idi. Örneğin, Moğolların Malatya'yı kuşatması sırasında yaşanan yokluk sırasında 1 metre küp tuzun fiyatının 500 beyaz sikkeye ulaştığı tarih kaynaklarında geçmektedir [2].

Osmanlı İmparatorluğunda tuz, yiyeceklerin uzun süre saklanması ve tüketiminde çok fazla ihtiyaç duyulan maddelerdendi. Hatta deniz ve göl kenarında bulunan devletlerin tuz gelirleri çoğunlukla padişah hasları ve yüksek görevlilerin dirliklerinin gelir kalemleri arasında yer almakta idi [3]. Özellikle İstanbul ili tuz ticareti konusunda önemli bir merkez haline gelmiş ve buraya gelen tuzların satışı kontrollü şekilde yapılarak, gelen tuzların önce tuz eminine teslimi yapılarak sonrasında satış yapılan yerlere dağıtıldığı göz önüne alındığında, ekonomik olarak tuz ticaretinin ne kadar önemsendiği görülmektedir [4].

2.1.1. Dünyada Tuz Üretimi

İnsanlık tarihinin önemli bir parçası olan tuz, bugün için neredeyse kıtlığının yaşandığı ülke kalmayan, 120 ülkede üretimi gerçekleşen, üretimi en yüksek Çin ve ardından ABD'de gerçekleştirilen, üretim potansiyeli yüksekliğinin üretildiği yerdeki tarım ve kimya sanayisinin gelişmişliği ile orantılı olan, yaklaşık 10 milyar dolarlık ekonomiye hükmeden ve yılda 280 milyon ton üretim yapılan bir sektör oluşturmaktadır [5].

Dünya üzerinde 2011 yılı itibari ile 65 milyon ton tuz üretimi ile Tablo 2.1'de görüldüğü gibi Çin'in başta geldiği üretimde, astronotların malzemelerinden dijital kameralara, plazma televizyonlardan ilaçlara, pvc borulardan petrol sanayiine ve kimya endüstrisine kadar 14000'in üzerinde kullanım alanı oluşmuştur. Bu geniş kullanım alanı karşısında en yüksek üretim yapan ülkelerin dahi bazen bu ürünü dış ülkelere temin etme yoluna gittikleri görülmektedir [5].

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

Ülkemizde sanayinin gelişmesi ile birlikte tuz üretimi de artış göstermiştir. Tablo 2.1’de görüldüğü gibi 1980 yılında yılda yaklaşık 1 milyon ton üretim yapılan tuz, 2010 yılında 4 milyon ton üretim hacmine dayanmıştır [5]. Ülkemizdeki kaya tuzu yataklarını Şekil 2.1’de gösterilmiştir [6]. Tuz gölü gibi, bitmek tükenmek bilmeyen kaynaklara rağmen, tuza dayalı sanayi çok fazla gelişmediği için tuz üretim hacmi düşük kalmaktadır.



Şekil 2.1 Türkiye kaya tuzu yatakları haritası (6 no'lu kaynaktan yararlanılarak çizilmiştir).

Türkiye’de üretim yapılan işletme ruhsatlı 85 tesis bulunmakta olup, 600’ün üzerinde işletme olduğu tahmin edilmektedir. Bu nedenle merdiven altı olarak nitelendirilen üretim, kesin istatistiksel verilerin elde edilmesini olumsuz yönde etkilemektedir. Bugün Türkiye’de üretilen tuzun yaklaşık % 39’u kayıt dışı üretimdir ki bu oran tuz üretimi gerçekleştiren işletmelerin % 85’ini kapsamaktadır [5]. Türkiye, jeolojik yapısı nedeniyle sahip olduğu pek çok iç denizin jeolojik devirlerde geçirdiği kuraklıkla yaşanan çökmeler, büyük tuz yataklarını oluşturmuştur [7]. Tablo 2.2’de yıllara göre ülkemizdeki tuz üretimi verilmiştir.

Tablo 2.2. Türkiye’de tuz üretimi (Ton)

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

2.2. Canlılar Açısından Tuzun Önemi

Tuzun kütlece yaklaşık% 60'ına tekabül eden element olan Sodyum (Na), % 90 oranında tuz şeklinde vücuda alınmakta olup, kendi bünyesinde doğal sodyum içeren besinler çok olduğundan, daha ziyade besinlerin hazırlanma aşamasında eklenmektedir.

Yeterli doz-cevap çalışmaları olmadığından Amerikan Ulusal Akademi Tıp (İlaç) Enstitüsü Gıda ve Beslenme Kurulu tarafından bir insanın günlük olarak ihtiyaç duyduğu sodyum ve klorür miktarları yerine günlük olarak alınması uygun olan miktarlar belirlenmiştir. Bu değerler genç bir yetişkin için sodyum ve klorür iyonları açısından sırasıyla 1,5 g/gün ve 2,3 g/gün olarak verilmektedir ki bu da günlük yaklaşık 3,8 g tuz kullanımına denk gelmektedir [8]. İnsan vücudu için, hayati önemi olan sodyum yer kabuğunda en çok bulunan altıncı element olup, deniz suyunda çözülmüş materyalin yaklaşık % 80'ini tuz oluşturmaktadır. Suda çözünen katyon olan Sodyum vücutta elektrolit dengesini sağlamaktadır. İnsan vücudunun sinirsel verilerinin iletişimi, su ve asit-baz dengesi, besinlerin emilimi ve iletimi, kas kasılmalarının düzenlenmesi fonksiyonlarını sodyum sağlamaktadır [9]. Vücutta böbreklerin kontrolünde olan sodyumun az alınması durumunda kas durgunluğu, kaslarda ağrı ve kramp, kusma, iştah kaybı, zihinsel bulanıklık gibi şikayetler ortaya çıkmaktadır. Fazla alınması yüksek tansiyon hastalıklarına neden olmaktadır [10]. Vücuttaki sodyum seviyesinin esas düzenleyicisi böbreklerdir. Aşırı sodyum seviyeleri yüksek tansiyon ve diğer çeşitli hastalıklara yol açmaktadır. 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 değerinin 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 genelde insan ihtiyacından fazladır. Bu durumun gerçekleşebileceği haller, akut

gastroenterit (kusma ve ishale neden olur), aşırı terleme ya da su zehirlenmesidir (aşırı su tüketimi nedeniyle ortaya çıkar) [11].

2.3. Genel Tuz Kaynakları ve Üretim Biçimleri

Dünya üzerinde tuz kaynakları ekonomik değer taşıması bakımından katı ve sıvı olarak iki şekilde bulunur. Bilindiği gibi denizlerde bulunan tuz sıvı kaynakları, kayalarda bulunan tuz katı kaynakları oluşturur. Dünya üzerinin %80'nin su ve bu suların %97'si denizler olduğu gerçeği yanında, denizlerdeki tuz rezervi pratik olarak bitmez tükenmez durumdadır.

Denizlerin ya da kapalı havzaların jeolojik devirlerde kıta hareketlerine ve iklimsel değişikliklere bağlı olarak buharlaşması sonucu kaya tuzları oluşmaktadır. Çalışma sahası sıvı kaynaklar ile benzerlik gösterir.

2.3.1. Deniz ve Göl Tuzu

Ekonomik olarak dünya üzerinde değerlendirilebilecek en önemli kaynak deniz tuzlarıdır ve denizlerin tuzluluk oranları farklılık göstermektedir. Denizin bulunduğu coğrafi konum, iklim ya da tatlı su kaynakları ile bağlantısına göre tuzluluğu artan ve azalan bu kaynaklar sonsuz olarak nitelendirilebilir. Ortalama olarak 1 kg deniz suyunun buharlaşması ile 35 gr civarında değişik tuz kimyasalları oluşmaktadır. Bunun en önemlisi sodyum klorürdür. Kalsiyum karbonat, kalsiyum sülfat, potasyum ve magnezyum tuzları da denizlerin buharlaşması ile oluşan tuzlardır [12]. Türkiye'nin üç tarafının denizlerle çevrili olması, deniz kökenli tuz üretimi için önemli bir potansiyele sahip olduğunu ortaya koymaktadır.

Göl tuzları ise, jeolojik devirlerde deniz olan yatakların kapanması ya da yer altında geçiş güzergâhlarında kaya tuzu bulunan tatlı suların çöküntülerde birikmesi ile oluşmaktadır. Oluşan göllerin birçoğu yazları tuzluluk oranı artan, kışları ise yağışların

artması ile su seviyesi yükselen kaynaklardır. Göl kökenli tuz kaynaklarının saflık derecesi çok yüksek olabilmektedir. Ancak yeraltında kaya tuzlarının içinden geçen suların farklı kayalardan farklı özellikte tuzları taşıması çok olası bir durumdur. Dolayısı ile Türkiye’de Acı Göl’de olduğu gibi ekonomik olarak değer taşımayan tuz kaynakları mevcuttur.

Deniz ve göl tuzlarının üretimi çok benzer olup, her üretim biçiminin temelleri suyun buharlaştırarak tuzun elde edilmesine dayanmaktadır.

2.3.2. Kaya Tuzu

Dünya üzerinde ekonomik olarak en önemli katı tuz kaynağı olan kaya tuzları, “Halit” ismi ile de bilinmektedir. Holojenler grubuna giren anyonlar içeren kaya tuzlarının kristal yapısı kübiktir. Mükemmel dilinim göstermesi, düşük sertliği, suda kolay çözünmesi ve alevi sarı renge boyaması ve tadı ile kolaylıkla ayırt edilebilir. Denizlerin ya da kapalı havzaların buharlaşma ortamına bağlı olarak içerisine farklı maddelerin girmesinden kaynaklı farklı yabancı madde oranı ve tuzun rengi gri, mavi, sarı gibi farklı renkler göstermektedir.

2.4. Kaya Tuzu Oluşumlarının Genel Jeolojik Özellikleri

Jeolojik olarak Prekambriyen’den günümüze kadar hemen hemen her zaman diliminde karşımıza çıkan kaya tuzları, evaporasyon (buharlaşma) süreçleri ile oluşmuştur. Çoğunlukla diğer evoporit minerallerle bulunan kaya tuzlarının çökmesi sırasıyla, kalsiyum karbonat, kalsiyum sülfat ve sodyum klorür şeklinde dizilim göstermektedir [12].

Her ne kadar uzun yıllardır bariyer teorisi ile oluşumu açıklanmakta ise de, jeolojinin gelişmesi ile zamanla bu görüşün de yeterli olmadığı anlaşılmıştır. Çünkü binlerce

kilometrelik alanlara yayılan ve birkaç yüz metre kalınlıktaki tuz yatakları bu teori ile açıklanamamaktadır.

2.4.1. Kaya Tuzunun Elementel İçeriği

Kaya tuzları, oluşumunun genel süreçleri göz önüne alındığında, elementel içeriği farklılıklar göstermektedir. Çökelme ortamları, bu ortama katılan diğer mineraller yani ortamın fizikokimyasal şartlarına, sedimantasyon süreçlerine, alterasyon olaylarına, kayaç yapıcı minerale bağlı olarak isim alırlar [12]. Tuz yataklarında en yaygın kayaç yapıcı mineral “halit” ismini alır. Ancak çökelme ortamlarında tuz içermeyen farklı mineraller de bulunur. Bu nedenle oluşum süreçlerinden kaynaklı kayaç içerisinde farklı minerallerin görülmesi kaçınılmazdır. Ancak kaya tuzları içerisinde yaygın ve eser şekilde görülen elementlerin, insan sağlığı açısından yararlı olabilecekleri gibi zararlı olma durumları da söz konusudur.

2.4.1.1. Yaygın Elementler

Kaya tuzunun ortalama olarak % 90-98’ini oluşturan Na ve Cl elementlerinin haricinde, oluşum süreçlerindeki çökelme şartlarına bağlı olarak NaCl ile birlikte çöken ve kaya tuzunun geri kalan % 2-10’luk kısmının önemli bir miktarını teşkil eden Ca, Mg, K, S ve C (SO_4^{2-} ve CO_3^{2-} anyonlarından dolayı) gibi elementler de bulunur. Bunlara “başlıca safsızlık elementleri” de denir [13].

2.4.1.2. Eser Elementler

Kaya tuzunda NaCl ve yukarıda bahsedilen yaygın elementlerin haricinde kalan ve çoğu zaman konsantrasyonları ppm veya ppb seviyesinde tespit edilebilen elementlere de “Eser Elementler” denmektedir. Bunların büyük bir kısmını geçiş metalleri ve yarı metaller oluşturmaktadır. Az sayıda ametal ve halojen de (Se ve I gibi) bunlara dahil

olabilmektedir. Bu elementlerin insan sağlığı üzerine etkileri son zamanlarda ilgi çeken araştırma konuları arasında yer almaktadır.

2.5. Tuz İçeriğindeki Eser Elementlerin Sağlık Açısından Etkileri

Besin ve endüstride yüzlerce kullanım alanı olan tuzun oluşum süreçlerine bağlı olarak muhtevasına giren elementlerin sağlık açısından değerlendirilmesi büyük önem taşımaktadır. Özellikle işleme yapısına göre, ocaktan fiziksel metotlarla üretilerek piyasaya satışa sunulan tuzların incelenmesi bu anlamda ayrı bir yer tutmaktadır. Çoğu zaman Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Gıda ve Tarım Örgütü (FAO)'nun ortak çalışma komisyonları, bu elementleri

- a) Gerekli Eser Elementler
- b) Muhtemelen Gerekli Eser Elementler ve
- c) Toksik Eser Elementler

gibi sınıflara ayırmaktadır [14]. Bu alışma kapsamında bunlara ilerleyen bölümlerde “Sağlık için faydalı veya potansiyel olarak faydalı eser elementler” ve “Sağlık için zararlı eser elementler” olarak değerinilecektir.

Bu elementlerden, bu çalışma kapsamında yer alanlar başta olmak üzere bazılarının sağlık ile ilişkileri hakkında kısa bilgi aşağıda verilmiştir.

2.5.1. Potansiyel Olarak Faydalı Elementler

İnsan vücudu için potansiyel olarak faydalı elementler, vücut içinde önemli görevler almaktadır. Fakat, aynı zamanda bu elementlerden bazılarının insan vücuduna belli konsantrasyon değerlerinden fazla alınması da çeşitli zararlı durumlara neden olabilmektedir. Bu anlamda en çok dikkat çeken elementler arasında Cu, Cr, Fe, Mo, Se, Zn, Mn yer almaktadır.

2.5.1.1. Bakır (Cu)

Yerkabuğunda sülfür ve karbonat içeren minerallerle ve doğal olarak bulunan bakır, çözünürlüğü çok düşük olan, atom numarası 29, yoğunluğu 8,86 g/cm³, sertliği 2,5-3 olan bir geçiş metalidir [15]. Yerkabuğunda geniş bir alanda bulunması yanında, çok iyi bir iletken olması, çinko ve demir dışı metaller ile yaptığı alaşım özelliği, korozyona karşı mukavemeti, şekil verilebilmedeki kolaylığı kullanımda tercihini arttırmaktadır [16]. Bakır, canlılar için önemli ölçüde gerekli bir elementtir. İnsan sağlığı için, vitaminlerin ve demirin vücutta aktif hale gelmesini sağlayan reaksiyonlarda, ve dokuların yenilenmesinde görev alarak etki gösterir. Ayrıca sinirler ve beyin için de önemli bir elementtir. İnsan vücudunda günlük 0,9 mg bakıra ihtiyaç duyulmakta olup, ebetteki tüm elementler gibi fazla alınması sağlıklı olumsuz etkilemektedir.

2.5.1.2. Krom (Cr)

Geçiş elementleri arasında olan krom, 7,19 g/cm³'lük yüksek yoğunluğu, 51,996 g/mol'lük atom kütlesi, 24 atom numarası ve havadaki oksijene karşı dayanımı nedeniyle paslanma sorunu yaşanan diğer madenler ile beraber kullanılmaktadır. Endüstride birçok kullanım alanı olan krom, insan vücudu için önemli elementlerdendir.

Canlı metabolizmasında daha çok Cr⁺³ formunda bulunan krom'un eksikliğinde, azalan glukoz toleransı, büyümede yavaşlama, yükselen kan kolesterolü ve trigliseritleri, aortta plak oluşumunda artış, korneal lezyonlar ve doğurganlık ile sperm sayısında düşme gibi semptomlar görülebilmektedir. Krom'un çok daha toksik şekli olan Cr⁺⁶ vücuda fazla alındığında ise (>50 µg/g diyet), ciğer ve böbrek hasarı ile birlikte depresyon gelişimi de gözlenmiştir [14].

2.5.1.3. Demir (Fe)

Litosferin % 5'ini oluşturan demir, atom numarası 26, yoğunluğu 7,8 g/cm³ olan, toprak ve kayalarda, oksit ve hidroksit bileşikleri şeklinde bulunan bir metaldir. Yeryüzünde en çok bulunan metal olan demir, magmatik, metamorfik ve sedimanter kayalardaki birçok mineralde, toprakta ve alglerin yapısında yaygın olarak bulunur.

Organizmada demir, başlıca dokularda, hemoglobin, miyoglobin ve sitokromlarda bulunarak, kaslarda oksijenin tutulması, kanın rengi gibi önemli görevler ile hayati öneme sahip olarak karaciğer, dalak, bağırsak mukozası ve kemik iliğinde depo edilmektedir [9].

Vücutta demir belirli mekanizmalarla depo edildiğinden, eksikliği veya birikimi çok aşırı metabolizma bozukluklarında veya yaralanma sonucu kan kaybıyla ortaya çıkar. Eksikliğinin yüksek oranlarda yaşanması halinde genellikle anemi görülür. Özellikle çocuklarda psikomotor ve mental gelişim üzerine olumsuz etkilerde bulunmakta; buna ilaveten hamilelikte anne ve çocuk ölümlerine de sebep olabilmektedir [9].

2.5.1.4. Molibden (Mo)

Geçiş elementlerinin ortak özelliği olan yüksek sertliği ve 10,28 g/cm³ yoğunluğu ile kroma benzer özellikler gösterir. Atom numarası 42 dir. Molibden doğada saf elementel halde bulunmaz. Daha çok diğer elementlerle bir arada bileşik biçiminde, sulu ortamlarda ise çoğunlukla molibdat anyonu şeklinde bulunur.

Hayvan deneylerinde, vücutta eksikliği durumunda, gıda tüketiminde ve büyümede azalma, ciğer ve beyinde yükselen Cu konsantrasyonları gibi semptomlar belirlenmiştir. Vücutta demir ve flavin içeren enzimler için bir kofaktör olarak davranır ve değişik bileşiklerin hidroksilasyonunda görev alır [9].

2.5.1.5. Selenyum (Se)

Ametaller grubuna giren selenyum, atom numarası 34, kütle numarası 78,96 olan, periyodik cetvelin 4. periyodunda 6A grubunda bulunan elementtir.

Vücutta hücre içi ve dışı antioksidan savunma sistemlerinde görev yapan çeşitli enzimler ve selenoproteinlerin yapısında yer alır. Eksikliğinde, özellikle çocuklarda görülen bir çeşit kardiyomyopati türü olan “Keshan Hastalığı”na sebep olur. Bunun haricinde bazı virüs hastalıklarının görülme sıklığını, şiddetini ve seyrini hızlandırabilmektedir. Ayrıca çocuklarda büyüme hızını etkiler, eksikliğinde kas yapısında zayıflık, kas ve damarların esneme kabiliyetinde azalma ortaya çıkar [9, 17].

2.5.1.6. Çinko (Zn)

Kırılgan bir metal olan çinko 95,39 g/mol atom ağırlığı ve 30 atom numarası ile periyodik cetvelde yerini almıştır. Açık gri ve mavimsi rengi ile bileşik ve alaşım yapabilme yeteneğinin fazlalılığı nedeniyle endüstride sıkça kullanılmaktadır [18]. Bağışıklık sisteminin güçlenmesi, gelişme, metabolik işlemler, büyüme, gelişme, hücre çoğalması gibi önemli görevleri ile biyolojik yönden insan sağlığını olumlu etkiler. 300’den fazla enzimin fonksiyon görebilmesi için gerekli bir elementtir.

Ancak fazla miktarda alınması bağışıklık sisteminin bozulması, kolesterol yükselmesi, böbrek sorunları, uyusukluk gibi sorunlar meydana getirmektedir [19].

2.5.1.7. Mangan (Mn)

Atom numarası 25 olan mangan, 54,93 g/mol atom kütlesi ile önemli geçiş metallere biridir. Endüstride birçok kullanım alanı olan mangan genellikle demir ile birlikte bulunur. Mangan nehir, göl ve yer altı sularında doğal olarak bulunur [20]. Vücutta protein sentezlenmesinde, sindirimde ve besinlerden enerji üretilmesinde görev

alan önemli minerallerin içinde bulunan etkili bir elementtir. Hayvan deneylerinde, eksikliğinde, iskelet sistemi anormallikleri, hücre yenilenmesinde yavaşlama, yağ ve karbohidrat metabolizmasında bozukluk ve özellikle çocuklarda ve bebeklerde büyüme geriliği gibi belirtiler görülmüştür [9].

2.5.2. Potansiyel Olarak Zararlı Elementler

Metabolizma içinde görev almayan (ya da almadığı düşünülen) ve gerek besinler, gerek başka yollar ile alınan bu zararlı elementlerin sınır değerlerinden fazla alınması ölümle sonuçlanacak kadar ciddi sonuçlar doğurabilmektedir.

2.5.2.1. Kurşun (Pb)

Mavimsi ve gümüş rengi 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 elementtir [18]. Yumuşak olmasından dolayı, tarih boyunca pek çok yerde kullanılmakla beraber, zehirlenmeye sebep olduğu anlaşılınca 1900 yıllarda kullanımı yasaklanmıştır.

Kurşunun insan vücudunda olumlu bir etkisi ya da görevi bulunmamaktadır. Dünya sağlık örgütü (WHO) tarafından kanserojen maddeler arasına alınan kurşun, özellikle çocuklarda zekâ geriliği, yetişkinlerde kronik böbrek sorunları, yüksek tansiyon gibi pek çok hastalığa neden olmaktadır [14].

2.5.2.2. Civa (Hg)

Oda sıcaklığında sıvı halde olan, $14,06 \text{ g/cm}^3$ yoğunluğu ile ağır metaller sınıfına giren ve bir geçiş elementi olan civa, halen endüstride kullanılan bir madde olması yanında insan sağlığına zarar verdiğinden dolayı, kullanıldığı pek çok alanda yasaklanmıştır [21].

Civanın organik ve inorganik bileşiklerine göre, beyin ve böbrek tahribatları, kalp krizi, yüksek tansiyon, tene yaralar, kaslarda koordinasyon eksikliği, görme ve işitme bozuklukları, koma ve nihayetinde ölüm gelişebilir [14]. Irak'ta tarım alanlarında metilciva içerikli ilaç kullanılması ve tohumların besin maddesi olarak tüketilmesiyle pek çok ölüm vakası olmuştur.

2.5.2.3. Kadmiyum (Cd)

Güneş beyazlığında, atom numarası 48, atom ağırlığı $112,40 \text{ g/mol}$ olan kadmiyum, toprakta hareketli bir element olup, besin zincirine kolaylıkla girebilen, bitkiler vasıtasıyla, toprağa ve köklerle yer altı sularına karışabilen sağlığa zararlı elementler arasında olan bir maddedir [22].

En önemli etkileri, akciğer ve prostat kanseri gelişimi başlatmak olan kadmiyumun besin zinciri ile insan vücuduna alınmasıyla, baş ağrısı, baş dönmesi, astım, uykusuzluk gibi belirtiler de oluşabilmektedir. Haftalık, $0,4-0,5 \text{ mg}$ tolere edilebilir sınırı olan bu elementin yarılanma ömrünün uzun olması nedeniyle, bedende birikim etkilerinin çoğu ileriki yaşlarda görülmektedir [23].

2.5.2.4. Arsenik (As)

Onlarca ana bileşeni olan arsenik, kokusuz ve renksiz fiziksel özellikler taşımakta olup, doğadaki su kaynaklarında eser halde bulunur. Arsenik doğal olarak daha çok jeotermal

kaynaklar ve volkanik kayalarda ve denizel çökeltme ortamlarında bulunan, atom numarası 33, atom ağırlığı 74,92 g/mol olan metal ve ametal arası bir özelliğe sahip bir elementtir.

İnsan vücudunda, günlük alınabilecek en yüksek arsenik miktarı 15 µg/kg olup, 60 mg/kg'ın ağız yolu ile alınmasının ölüme yol açması yanında, akciğer ve cilt kanseri başta olmak üzere kanserin diğer türlerine ve çocuklarda zihinsel fonksiyonlarda azalmaya neden olduğu da bilinmektedir [14, 24].

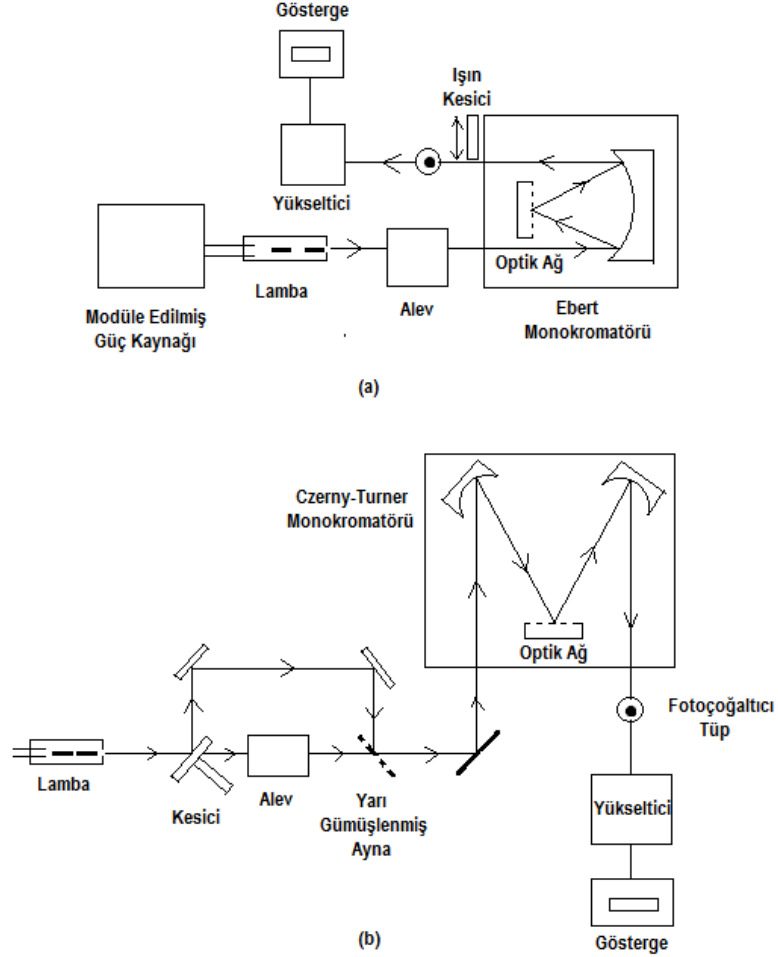
2.6. Numunelerde Eser Element Analizi İçin Kullanılan Bazı Analiz Teknikleri

Numunelerin eser element analizi tekniklerinde kullanılan bir çok teknik bulunmaktadır. Bilim ve teknolojinin gelişmesi ile her geçen gün yenileri eklenen bu tekniklerin tercihini gerek alınacak sonucun hassasiyeti, gerek sonuçların karmaşıklığı ya da basitliği ve analizin getirdiği ekonomik ölçü belirlemektedir.

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 2.2’de görüldüğü gibi AAS tek ışık yollu ve çift ışık yollu spektrofotometreler şeklinde dizayn edilebilmektedir [25].

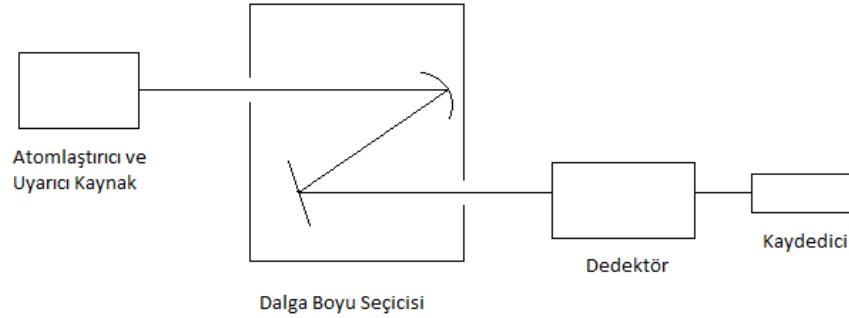


Şekil 2.2. Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin iki farklı dizaynı: a) Tek ışık yollu spektrofotometre, b) Çift ışık yollu spektrofotometre ([25] no’lu kaynaktan uyarlanmıştır).

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 ışımalarını absorplamaları dışında bir prosesle olmuş ise yayılan ışımının ölçülmesi yöntemine AES yöntemi adı verilir. Yüksek sıcaklık ortamında uyarılan atomların doğal hallerine dönerken yaydıkları ışınların saptanmasına dayanan metottur. Örneği atomlaştırmak ve

uyarmak için (bu yöntemde Atomik Absorpsiyon Spektrometriden farklı olarak ışık kaynağı kullanılmaz) alev kullanılıyorsa “Alev Emisyon Spektroskopisi”, elektriksel boşalım veya plazma gibi bir kaynak kullanılıyorsa “Optik Emisyon Spektroskopisi” adını alır. Yöntemde analiz için seçilen dalga boyu genelde elementin en şiddetli emisyon hattıdır [26].



Şekil 2.3. Atomik Emisyon Spektrometresinin genel yapı bileşenleri [26].

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 [25, 26].

Günümüzde uyarıcı ve atomlaştırıcı olarak plazma kaynaklarının kullanıldığı cihazlar eser element analizinde daha yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu tekniklere en iyi örnek indüktif olarak eşleşmiş plazma (Inductively Coupled Plasma-ICP) kaynağı kullanılan İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES)'tir. Bazı kaynaklarda ICP-AES olarak da geçmektedir.

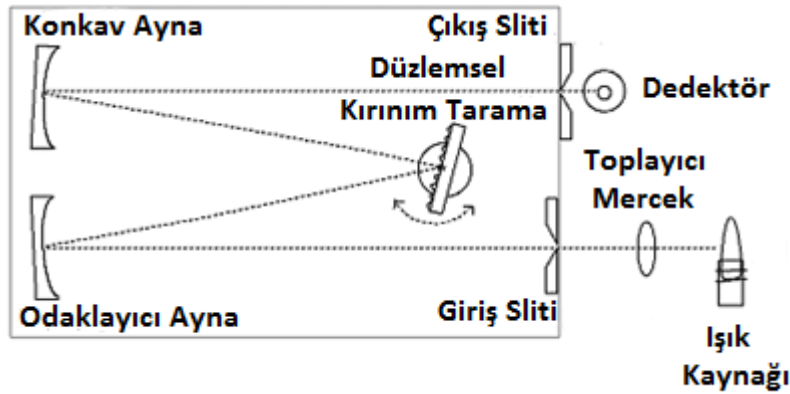
2.6.2.1. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Atomik/Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-AES/OES)

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 düzinelerce 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 [27], dalga boylarının sırasıyla tarandığı ardışık tip ve hepsinin aynı anda tarandığı eş-zamanlı cihaz modelleri kullanılmaktadır [28]. Şekil 2.4 'de cihazın genel yapısı verilmiştir.



Şekil 2.4. Ardışık Taramalı tipte bir ICP-OES cihazının yapısı ([28] No'lu kaynaktan uyarlanmıştır)

2.6.3. Nötron Aktivasyon Analizi (NAA)

Son yıllarda eser element analizinde başarıyla uygulanan tekniklerden biri de “Nötron Aktivasyon Analizi”dir [29]. Bu teknik numunelerin nötron veya yüklü taneciklerle uyarılmalarından sonra oluşan radyoaktivitenin ölçülmesine dayanır. Üç tür nötron kaynağından yararlanılır: reaktörler, radyoaktif çekirdekler ve hızlandırıcılar. Her üçünden de yüksek enerjili nötronlar elde edilir.

Serbest nötronlar kararlı değildirler ve genellikle 10,2 dk’lık bir yarı ömürle proton ve elektronlara dönüşüp bozunurlar. Elektriksel anlamda nötr olduğu için bu yarı ömürlerini tamamlama fırsatı bulamadan etraflarındaki maddelerle kolaylıkla reaksiyona girerler. *Nötron yakalanması* aktivasyon yöntemlerinde en önemli reaksiyondur. Burada nötron analit çekirdeği tarafından yakalanır ve atom kütlesi bir yüksek bir izotopa dönüşür. Yeni çekirdek bu haliyle kararsızdır ve fazla enerjisini “ani gama-ışını emisyonu” veya alfa, nötron, proton gibi tanecikler yaymak suretiyle kaybeder. NAA yönteminde ani gama- ışınları analitik amaçlı kullanılmakla beraber, daha çok radyoaktif çekirdeğin bozunması sonucu oluşan ışınlar kullanılır.

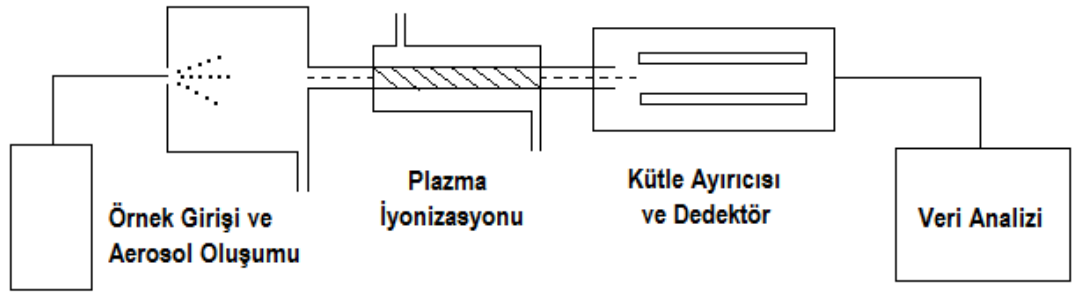
NAA yöntemlerinin, yüksek duyarlılık, numune hazırlamada basitlik ve kalibrasyon kolaylığı gibi bir çok avantajı vardır. Bu işlemler tahribatsız olması nedeniyle çoğu zaman sanat eserlerinin, paraların, adli ve arkeolojik numunelerin analizinde kullanılırlar [25].

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

1980’lerin başında daha hassas ve daha hızlı çoklu-eser element analizine duyulan ihtiyaç üzerine geliştirilmiş bir tekniktir. 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 [30]. Bu aşamalar aşağıdaki Şekil 2.5'te gösterilmiştir.



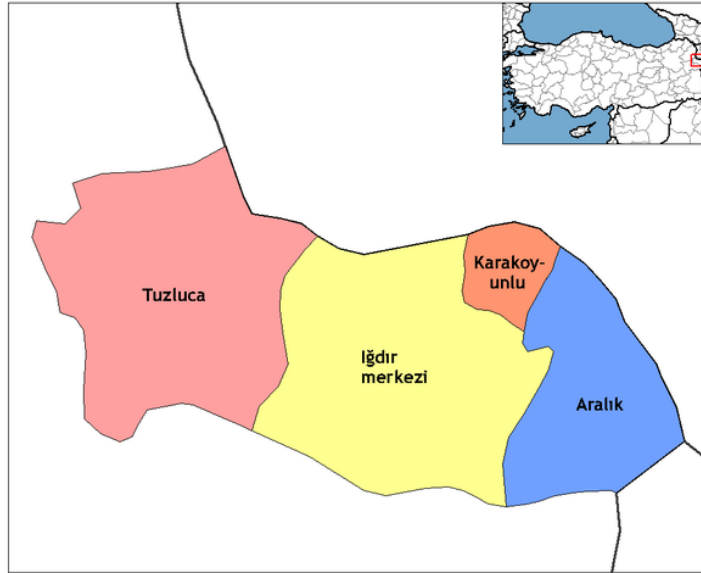
Şekil 2.5. ICP-MS cihazının genel yapısı ([30] No'lu kaynaktan uyarlanmıştır).

3. MATERYAL ve METOD

3.1. Tuzluca Maden Bölgesinin Jeolojik Karakterizasyonu

Iğdır ili, Doğu Anadolu Bölgesinin Erzurum – Kars bölümünde yer alan Şekil 3.1’de görüldüğü gibi bir sınır ilidir. İlin kuzey ve Kuzeydoğu sınırını Aras nehri oluşturmaktadır. Aras nehri boyunca da Ermenistan sınırı bulunmaktadır. Iğdır ilindeki tek maden yatağı Tuzluca sahasındaki kaya tuzu yatağıdır. Yatakta Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü tarafından yapılan araştırmada; % 91,4 NaCl tenörlü 613 449 573 ton görünür ve 226 688 000 ton muhtemel kaya tuzu rezervi tespit edilmiştir.

Kentin doğusunda yer alan maden, geçmişte Tekel tarafından işletilmiş olup, şu an özel teşebbüs tarafında işletilmektedir. Tuzun kullanım tarihçesi incelendiğinde, geçmişteki önemi ve yatakların İpek Yolu üzerinde olması nedeniyle geçmiş devletler tarafından da ticari olarak işletildiği görülmektedir.



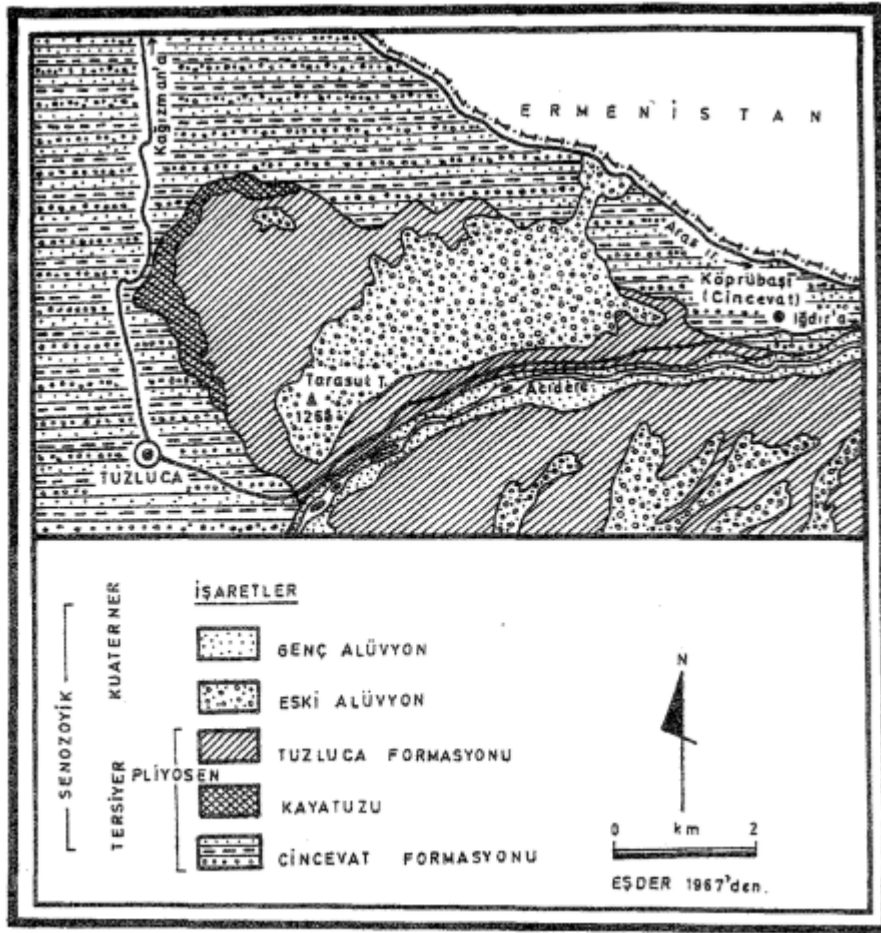
Şekil 3.1 Çalışma alanı yerbulduru haritası, Iğdır, Tuzluca.

Bu bölgeden çıkarılan tuzlar, il içinde ve çevre illerde pazarlanmaktadır. Yatakların işletmesi, saha içinde kapalı şekilde 1075 metre yükseklikte olup, tuzlar ardalanmış seri

tepecikler halinde görülmektedir. Tuz yataklarının bulunduğu bölge Sürmeli Çukurluğu'nun batı uç noktasında bulunmakta olup, ılıman karasal iklime sahiptir. Bu nedenle tuzun işletilmesi ve depolanmasında önemli sorunlar yaşanmamaktadır.

Üretilen tuzlar, öncelikle insan gıdası, gıdaların saklanması, hayvansal yemlere katkı, kara yollarında tuzlama, ilde düz toprak çatılı evlerin çatılarına serpilmek üzere kullanılmaktadır.

İnceleme alanının en yaşlı kaya stratigrafisi birimi kumtaşı-çakıl taşı-çamur taşı ardalanmasından oluşan "Cincevat Formasyonu"dur. Bu formasyonun üzerinde uyumlu olarak özellikle ince taneli çökellerle evaporitlerin hakim olduğu "Tuzluca Formasyonu" gelir. Her ikisi de olası Ost Pliyosen yaşındadır. İnceleme alanının jeolojik haritası Şekil 3.2'de verilmiştir. Kuvartener' de ise "eski alüvyon" ve "yeni alüvyon" çökelmiş, ayrıca erime şekilleri gelişmiştir



Şekil 3.2. Iğdır Tuzluca Tuz Yatakları Jeoloji Haritası [31]

Cincevat Formasyonu, aynı isimle anılan köyün (köyün yeni adı Köprübaşı'dır), çakıltası-kumtaşı-çamurtaşı ardalanmasına 1967 yılında verilen isimdir. Birim, güneydoğuya doğru Tuzluca senklinalinin her iki kanadında devam ederek 700 metre kalınlığı ölçülmüştür. Üzerine uyumlu olarak Tuzluca formasyonu gelmekte olup, birim içinde fosile rastlanmamış ve kırmızı çökellerin varlığı tuzların oluştuğu kapalı ortamın ürünü olarak görülmüştür. Bu formasyonda oluşan tuzlar 100-150 metre kalınlıkta ve devamlılığı olan tuzlardır [31].

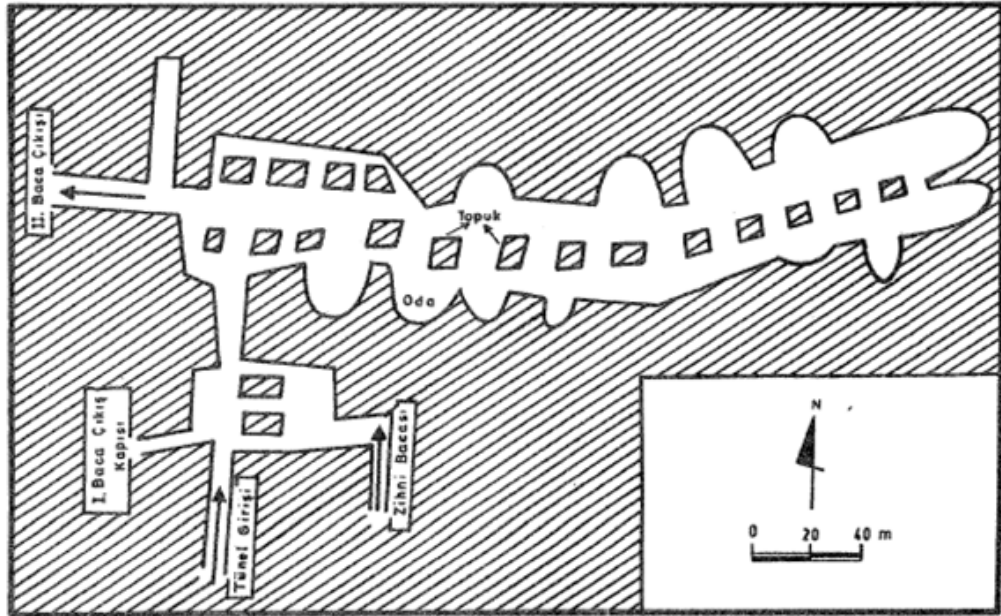
Tuzluca Formasyonu, evaporitlerin fazlalığı ile öne çıkmaktadır. Bu birim Pliyosen'nin en üst çökellerindedir. Formasyon için 650 metre kalınlık ölçülmüş olup, ince taneli çökeller için yaş tayini verecek fosil varlığı gözlenemediğinden bu birim için Üst Pliyosen taşı verilmiştir. 5 km alana yayılan birimin hemen üstünden eski ve yeni alüvyonlar bulunmaktadır [31]. Diskordan şekilde birim üzerine gelen eski alüvyonlar çakıltasından yeni alüvyonlar ise kil, kum ve çakıllı malzemeden oluşmaktadır.

Pliyosen dönemindeki sığ deniz şartları bölgeyi etkisi altına aldıktan sonra, oluşan yapısal hareketler bölgeyi gösel hale getirmiştir. Kırıntılı akımın fazla olduğu kıltaşı, miltaşı, evaporasyonla birlikte tuz ve jips çökelleşmeleri gözlenmiştir.

Jipsler içinde olan tuzlar merccekler halinde kalınlık ve devamlılığı olmadığı için işletilmemektedir [32]. Yatak içerisinde yapılan işletme kapalı olarak galeriler halinde yapılmakta olup, Şekil 3.3.'de galeri yapısı, Resim 3.1.'de galeri girişi fotoğrafı ve sahadan genel bir görünüm de Resim 3.2. de verilmiştir.



Resim 3.1. Iğdır Tuzluca galeri girişi



Şekil 3.3. Tuzluca kaya tuzlası maden galerisi



Resim 3.2. Iğdır-Tuzluca Tuz Yatakları

3.2. Numune Toplama ve Analize Hazırlama

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

Tablo 3.1. Toplanan numunelerin kodları, kullanım amaçları ve miktarları

Numunenin Kodu	Numunenin Genel Kullanım Alanı	Numune (Kg)	Miktarı
T1	Doğrudan öğütülüp sofralık tuz olarak kullanılan kayaç formu tuz	15	
T2	T1 kodlu numunenin işletmede öğütülüp toz haline getirilmiş hali	10	
T3	İşlem görmeden ve öğütülerek X marka adıyla satılan tuz	22	
T4	İlaç sanayiinde ve hayvan yemlerinde kullanılan tuz	14	
T5	İrice kırılarak kış aylarında karayollarında buzlanmayı önlemede kullanılan tuz	25	



Resim 3.3. Örnek bir kaya tuzu numunesi

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 3.4. Numunelerin toplandığı yerlerin lokasyon bilgilerini gösteren harita

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 $H_2O-HF-HClO_4-HNO_3$ 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 çözeltiden 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 çözeltiden 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 [30, 33]. 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 (T1 ve T3), 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 [34-37] kullanıldı.

Ayrıca sonuçlar, Türkiye ve Dünyada kaya tuzlarına ilişkin yapılan benzer çalışmaların sonuçları ile de karşılaştırıldı.

3.6. Sonuçların İstatistiksel Değerlendirilmesi

T1 ve T3 numunelerinde ICP-MS analiziyle tayini yapılan sağlık için gerekli ve muhtemelen gerekli elementler ile potansiyel zararlı elementler için elde edilen ortalama konsantrasyon değerleri, iki numune arasında ilgilenilen element konsantrasyonları açısından anlamlı bir fark olup olmadığını belirlemek amacıyla Student’s t-Testine tabi tutuldular. 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

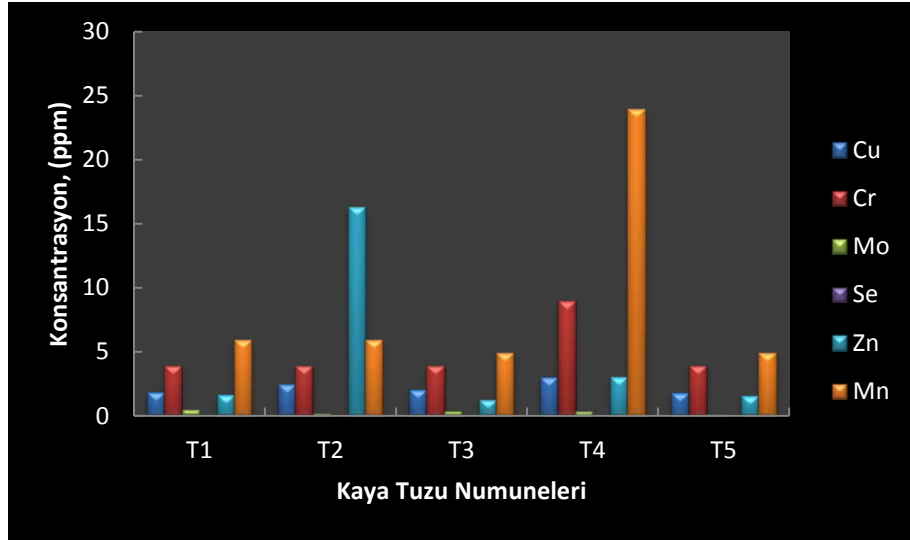
Numunelerin eser element profilini ortaya koymak için, Acme Analytical Laboratories Ltd'nin 61 elementi kapsayan standart prosedürlerinden ikisi (Group 1T ve Group 1DX, Bkz EK-2) uygulandı. Elde edilen sonuçlardan ilgilenilen ve tespit edilen ilave bazı elementlerin isimleri ve konsantrasyonları aşağıdaki Tablo 4.1. 'de verildi.

Tablo4.1. Ön analizde tespit edilen elementlerin ppm (veya%) olarak konsantrasyonları

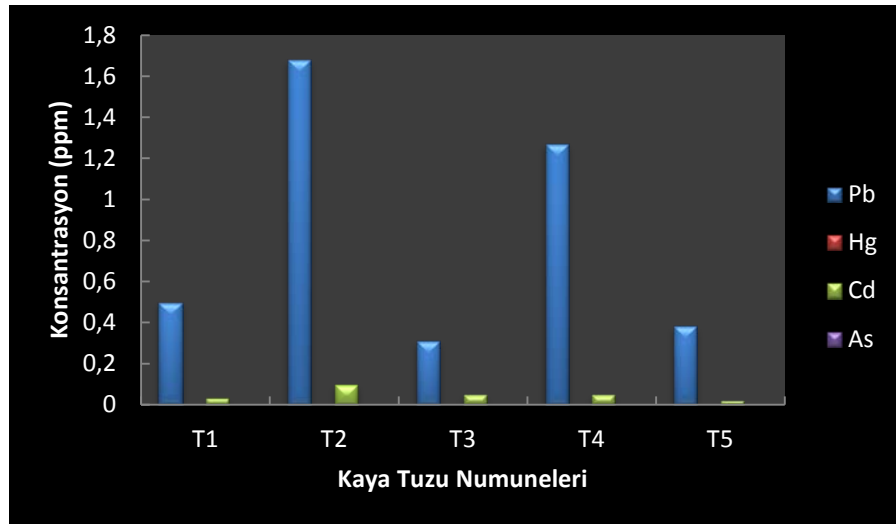
Metod	Analit	Birim	MTL*	Kaya Tuzu Numuneleri				
				T1	T2	T3	T4	T5
1T	Mo	ppm	0,05	0,49	0,19	0,38	0,41	0,11
	Cu	ppm	0,02	1,88	2,48	2,11	3,05	1,82
	Pb	ppm	0,02	0,50	1,68	0,31	1,27	0,38
	Zn	ppm	0,20	1,70	16,40	1,30	3,10	1,60
	Ni	ppm	0,10	0,70	1,30	1,70	4,90	1,40
	Mn	ppm	2,00	6,00	6,00	5,00	24,00	5,00
	Fe	%	0,02	TE**	0,02	TE**	0,14	TE**
	As	ppm	0,20	TE**	TE**	TE**	TE**	TE**
	Cd	ppm	0,02	0,03	0,10	0,05	0,05	0,02
	V	ppm	1,00	TE**	TE**	1,00	4,00	TE**
	Cr	ppm	1,00	4,00	4,00	4,00	9,00	4,00
	Al	%	0,02	TE**	0,02	0,02	0,21	0,03
	Sn	ppm	0,10	TE**	TE**	TE**	TE**	TE**
	Mg	%	0,02	0,03	0,02	0,03	0,19	0,04
Se	ppm	0,30	TE**	TE**	TE**	TE**	TE**	
1DX	Hg	ppm	0,01	TE**	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 ilk göze çarpan husus As, Sn, Se ve Hg'nın tüm numunelerdeki konsantrasyonlarının metod tayin limitinin altında kalmış olması nedeniyle tespit edilemediğidir. Ayrıca T1, T3 ve T5 kodlu numunelerde Fe; T1, T2 ve T5 kodlu numunelerde V ve T1 numunesinde Al tespit edilemedi. T2 numunesinde Zn, T4 numunesinde ise Mn, Cr, Ni ve Mg'un diğer numunelere göre çok daha yüksek miktarlarda olduğu da dikkat çekmektedir (sırasıyla 16,40 ppm, 24,00 ppm, 9,00 ppm, 4,90 ppm ve % 0,19).

Bunların haricinde bazı numunelerde farklı olarak Co, Th, Sr, Sb, Ca, P, La, Ba, Ti, Na (yüksek oranda), K, Zr, Sc, Y, S, Ce, Pr, Nd, Sm, Dy, Hf, Li, Rb, Nb, Cs, Ga, Te ve Tl gibi 28 element de tespit edildi (EK-2). Bu elementlerin çoğunun, hayvan yemi ve ilaç sanayinde kullanılan T4 kodlu numunede tespit edilmiş olması da ayrıca dikkat çekmektedir.

4.1.2. Numunelerin Ana ICP-MS Analizlerinden Elde Edilen Bulgular

Ön analizlerde elde edilen bulgulardan ve numunelerin kullanım alanları da dikkate alınarak, T1 ve T3 kodlu numunelerin içeriklerinde mevcut olan eser elementlerin kesin konsantrasyonlarının belirlenmesi amacıyla hazırlanan tekrar numunelerinin (4'er 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 (EK-3).

Sonuçlar dört paralelin ortalaması \pm standart sapma olarak aşağıdaki Tablo 4.2.'de verildi. Ayrıca karşılaştırma yapabilmek amacıyla bu tablodan yararlanarak Şekil 4.3. ve Şekil 4.4.'deki grafikler çizildi.

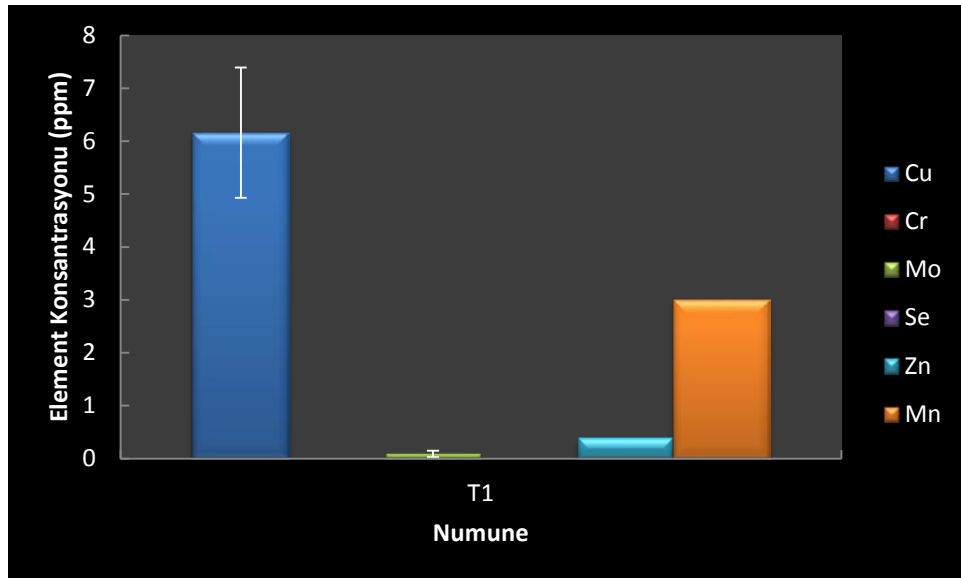
Tablo 4.2 Ana ICP-MS analizlerinde tespit edilen elementlerin ppm (veya %) \pm standart sapma olarak konsantrasyonları

Metod	Analit	Birim	MTL*	Kaya Tuzu Numuneleri		Açıklama***
				T1	T3	
MA250	Mo	ppm	0,05	0,09 \pm 0,06	0,13 \pm 0,03	T1: 3 paralelden
	Cu	ppm	0,02	6,16 \pm 1,23	4,20 \pm 0,21	
	Pb	ppm	0,02	0,19 \pm 0,07	0,17 \pm 0,02	
	Zn	ppm	0,20	0,40 \pm 0,00	1,08 \pm 0,33	T1: 2 paralelden
	Mn	ppm	2,00	3,00 \pm 0,00	2,50 \pm 0,58	T1: 2 paralelden
	Fe	%	0,02	0,03 \pm 0,01	TE**	T1: 2 paralelden
	As	ppm	0,20	0,55 \pm 0,35	0,50 \pm 0,35	T1: 2, T2: 3 paralelden
	Cd	ppm	0,02	TE**	TE**	
	Cr	ppm	1,00	TE**	TE**	
	Se	ppm	0,30	TE**	TE**	
AQ200	Hg	ppm	0,01	TE**	TE**	

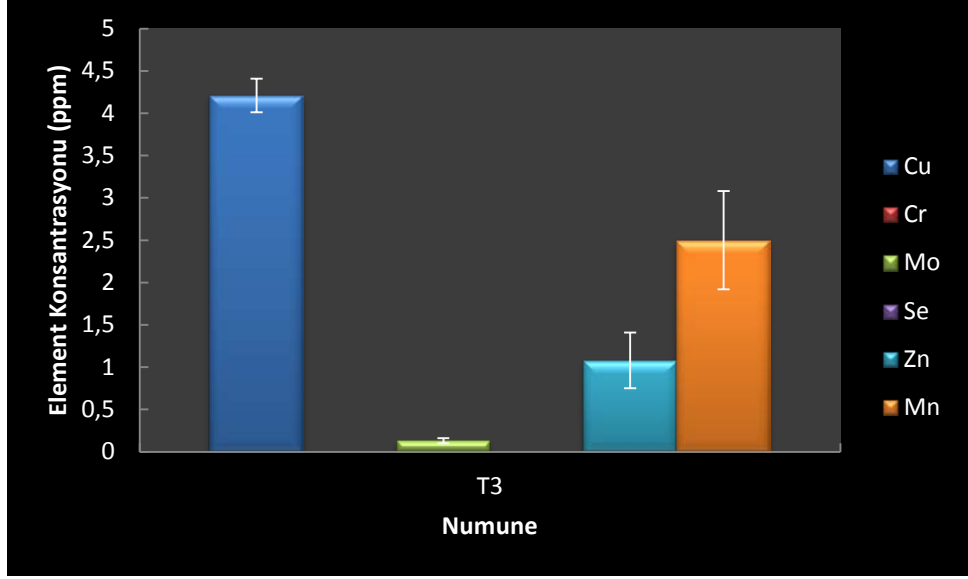
*MTL: Metod Tayin Limiti

**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.

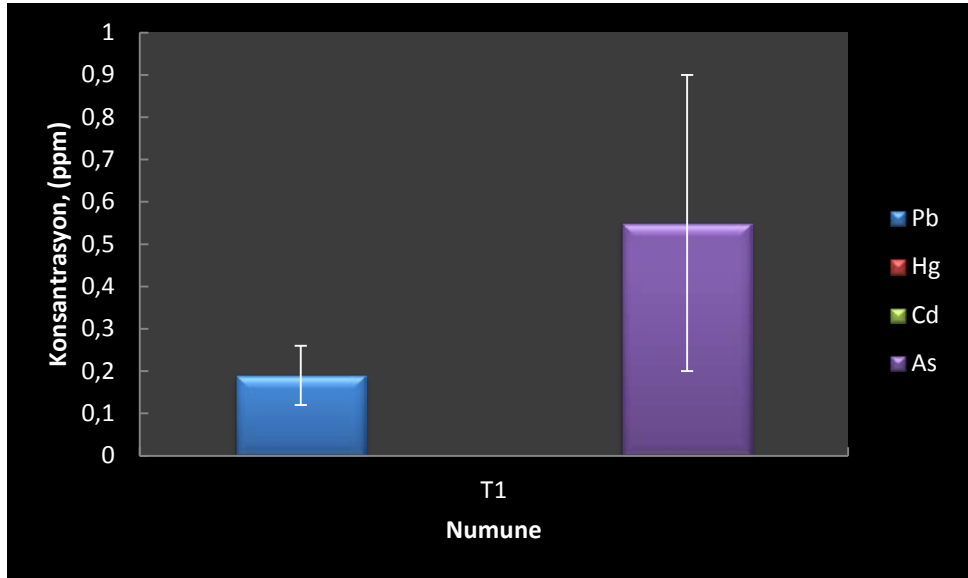


Şekil 4.3. T1 Numunesinin karşılaştırmalı eser element içeriği grafiği (Konsantrasyonu % cinsinden olan Fe verilmedi)

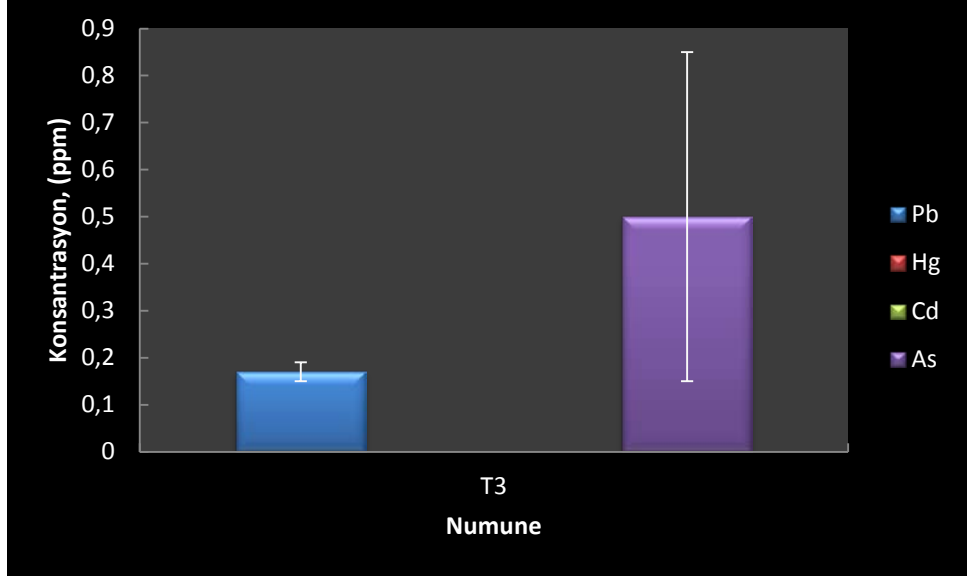


Şekil 4.4. T3 Numunesinin karşılaştırmalı eser element içeriği grafiği (Konsantrasyonu % cinsinden olan Fe verilmedi)

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



Şekil 4.5. T1 kodlu numune için sağlık açısından potansiyel zararlı kabul edilen elementlerin konsantrasyonlarının karşılaştırmalı grafiği



Şekil 4.6. T3 Kodlu numune için sağlık açısından potansiyel zararlı kabul edilen elementlerin konsantrasyonlarının karşılaştırmalı grafiği

Burada ilk dikkati çeken husus, ön analizde numunelerde tespit edilen Cd ve Cr gibi elementlerin bu analizlerde hiçbir numunede tespit edilememiş olması ve ön analizde tespit edilemeyen As elementinin (T1 ve T3 için $0,55 \pm 0,35$ ve $0,50 \pm 0,35$ ppm) ise bu kez gözlenebilmiş olmasıdır. Bu durum, ön analizler için hazırlanan numunelerin homojenlik özelliklerinin, ana analizler için hazırlanan numunelerinkinden daha düşük olabileceği düşüncesiyle açıklanabilir. Ayrıca Cd için ön analizde elde edilen değerlerin (0,03 ve 0,05 ppm) MTL civarında olması nedeniyle, bir sonraki analizde tayin limitinin altına düşmüş olabileceği düşünülebilir. Her iki numunede de Cu ve Mn, diğer elementlere göre daha yüksek konsantrasyonda tespit edilmiştir.

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 ± Standart Sapma)						
	Cu (ppm)	Cr (ppm)	Fe (%)	Mo (ppm)	Se (ppm)	Zn (ppm)	Mn (ppm)
T1	6,16±1,23	TE*	0,03±0,01	0,09±0,06	TE*	0,40±0,00	3,00±0,00
T3	4,21±0,20	TE*	TE*	0,13±0,03	TE*	1,08±0,33	2,50±0,58
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
T1	0,19±0,07	TE**	TE**	0,55±0,35
T3	0,17±0,02	TE**	TE**	0,50±0,35
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

Daha iyi karşılaştırma yapabilmek adına sağlık açısından vücut için gerekli eser elementlerin tayin edilen konsantrasyonları ve ilgili kurullarca belirlenen değerler (DATEM, AUGM, GTEHA, GTEA) kullanılarak, ortalama 60 kg ağırlığındaki bir

yetişkinin bir günde diyet ile almasına müsaade edilen miktarların ne kadarının karşılanabileceği de hesaplanmış ve bu değerler aşağıdaki Tablo 4.5.'de ve Şekil 4.7. de verilmiştir. Literatürde yer alan bazı çalışmalara göre bir yetişkinin günlük ortalama 6 g'lık tuz alımına ihtiyaçı bulunmaktadır [38]

Gerekli elementler için hesap şu eşitlikten yapılmıştır:

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

Burada; YKO: Yüzde Karşılanma Oranı

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

DATEM: Diyetle Alınması Tavsiye Edilen Miktar (mg)

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

Sağlık açasından 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 değerı olarak)

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

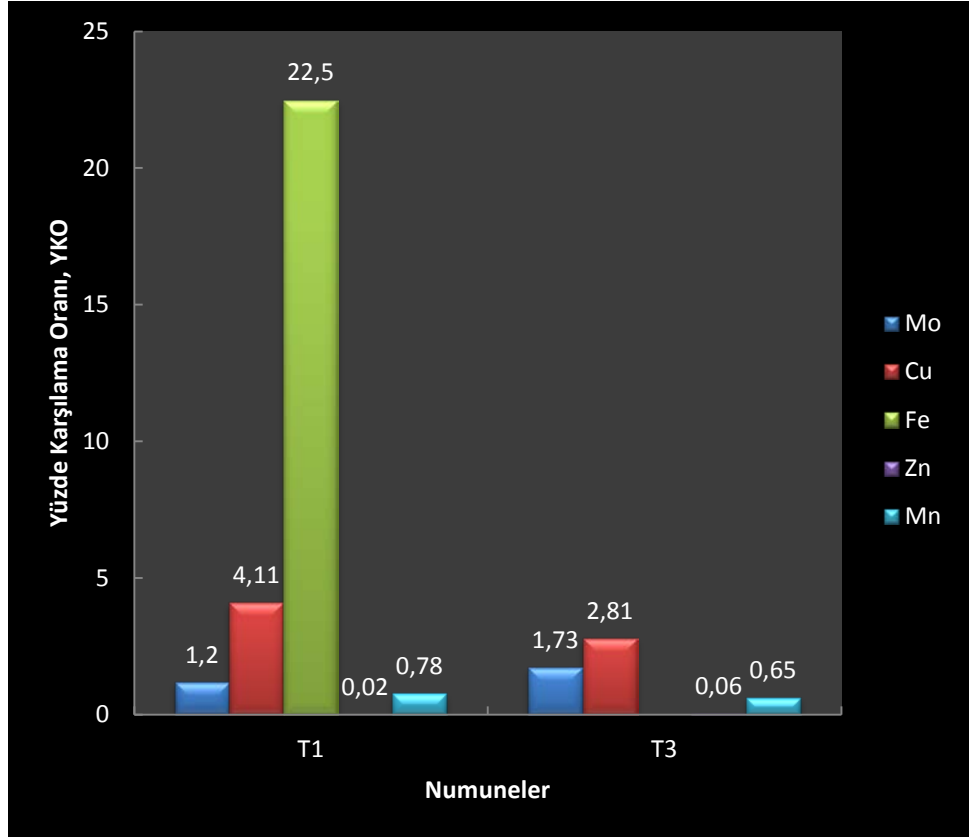
4.2.1. Sağlık İçin Gerekli ve Muhtemelen Gerekli Elementlerin Diyette Tuz

Kullanımıyla Karşılanma Oranları

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

Tablo 4.5. Sağlık için gerekli elementlerin diyetle tuz kullanımıyla karşılanma oranları (YKO) (%)

	Mo	Cu	Fe	Zn	Mn
T1	1,20	4,11	22,50	0,02	0,78
T3	1,73	2,81		0,06	0,65



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

Tablo 4.5. ve Şekil 4.7.'e 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 (% 4,11 ve 2,81). Daha sonra sırasıyla Mo (% 1,20 ve 1,73), Mn (% 0,78 ve 0,65) ve Zn gelmektedir (% 0,02 ve 0,06). Oranlar düşük kalmakla birlikte, bu elementlerin diğer besin kaynaklarıyla da alımı muhtemel olduğundan, “kaya tuzunun” tamamlayıcı bir besin kaynağı olarak değerlendirilmesi mümkündür. Bu durumda analiz

edilen tuz numunelerinin özellikle Fe elementi başta olmak üzere, Cu ve Mn alımı için uygun bir diyet kaynağı olduğu söylenebilir.

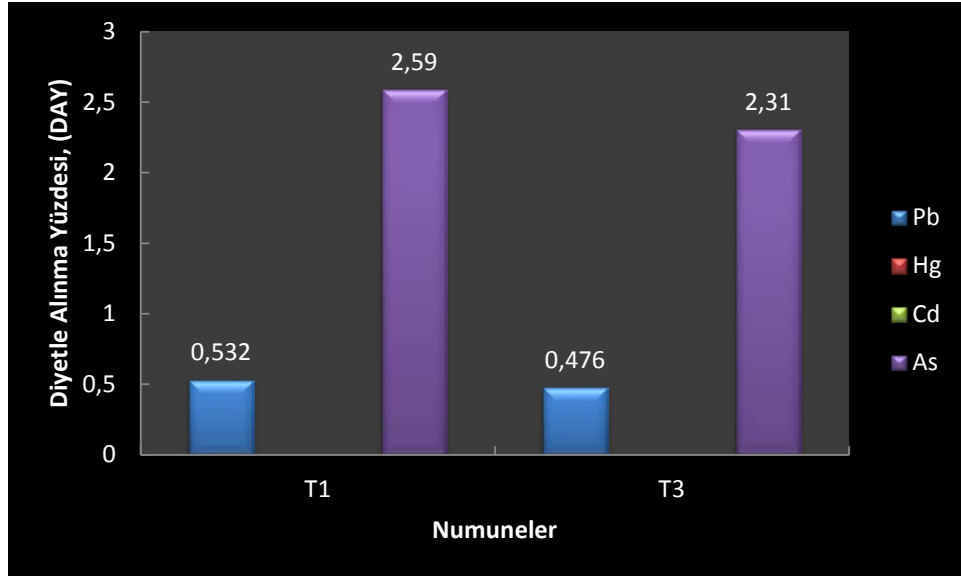
4.2.2. Sağlık İçin Potansiyel Olarak Zararlı Kabul Edilen Elementlerin Diyetle Tuz Kullanımıyla Alınma Oranları

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

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

	Pb	Hg	Cd	As
T1	0,532	-*	-*	2,59
T3	0,476	-*	-*	2,31

*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 neden olacağını göstermektedir. Tespit edilen iki element olan Pb ve As için bu değerler sırasıyla T1 numunesi için % 0,532 ve 2,59 ve T3 numunesi için % 0,467 ve 2,31 gibi oldukça düşük değerlerdir. FAO ve WHO'nun ortak komisyonları bu iki element için yukarıdaki Tablo 4.7. de verilen GTEHA miktarlarını iptal etmiş olmakla birlikte [35, 36] yine de elde edilen bu değerler oldukça düşük miktarlar olup, sağlık açısından güvenli sınırlar içerisinde olduğu söylenebilir. Bu değerler, ilgili komisyonlarca ileride açıklanacak ve daha düşük olması beklenen yeni sınır değerlerini de, büyük olasılıkla, tolere edebilecek kadar düşük seviyede bulunmaktadır.

4.2.3. Tespiti Yapılan Bazı Eser Element Konsantrasyonlarının Literatürdeki

Verilerle Karşılaştırılması

Bu çalışmada elde edilen eser element konsantrasyonları ile Türkiye ve Türkiye'ye komşu bazı ülkelerdeki kaya tuzu örneklerinin analiz sonuçları karşılaştırma amacıyla aşağıdaki Tablo 4.7.'de verildi.

Buradan da görüleceği üzere, T1 ve T3 numunelerinin vücut için gerekli element düzeyleri (Cu ve Mn) diğer hepsinden daha yüksektir. Ayrıca, Pb ve As içerikleri de diğer çalışmalardan elde edilen verilerle kıyaslandığında (As için bir değer hariç) çok daha düşük düzeyde olduğu görülmektedir.

Tablo 4.7. Türkiye ve komşu bazı ülkelerdeki kaya tuzu numunelerinde tespit edilen eser elementler ve konsantrasyonları

Numune	Analiz Tekniği	Özellik	Element Konsantrasyonları (ppm)						Referans
			Cu	Mn	Pb	Cd	Hg	As	
Palas (Kayseri)	FAAS	Rafine Edilmemiş	0,38±0,05	<0,26	1,32±0,20	0,15±0,01	-	-	[39]
Konya	FAAS	Rafine Edilmemiş	0,20±0,09	0,36±0,04	0,72±0,20	0,17±0,01	-	-	[39]
Kalas (Yunanistan)	FAAS	Rafine	0,22±0,03	0,66±0,05	0,50±0,20	0,18±0,01	-	-	[39]
Cook's (Mısır)	FAAS	Rafine	0,22±0,03	0,41±0,04	0,42±0,20	0,18±0,01	-	-	[39]
İsfahan (İran)	AAS-ICP	Rafine Edilmemiş	0,86±0,06	-	0,61±0,13	0,16±0,02	0,058±0,004	0,63±0,07	[40]
Şiraz (İran)	Voltametri	Yıkanmış	0,198±0,180	-	0,370±0,276	0,017±0,021	-	-	[41]
Tahran (İran)	FAAS	Rafine Edilmiş	-	-	0,438±0,021	0,024±0,002	0,021±0,001	0,094±0,013	[42]
T1 (İğdır)	ICP-MS	Rafine Edilmemiş	6,16±1,23	3,00±0,00	0,19±0,07	-	-	0,55±0,35	
T3 (İğdır)	ICP-MS	Rafine Edilmemiş	4,21±0,20	2,50±0,58	0,17±0,02	-	-	0,50±0,35	

4.3. Analiz Sonuçlarının İstatistiksel Değerlendirilmesi

Ana analizlerden elde edilen sonuçlar, T1 ve T3 numuneleri açısından her bir element için Student's t-Testi kullanılarak karşılaştırıldı. Buna göre, her iki numunede de tespit edilebilen elementlerden, Mo, Zn ve Mn için T1 ve T3 numunelerinde tespit edilen konsantrasyonlar arasında anlamlı bir fark bulunamazken ($p>0,05$), Cu konsantrasyonları anlamlı derecede farklı bulundu ($p<0,05$). Buna göre T1 numunesi T3 numunesine göre anlamlı derecede daha yüksek Cu içermektedir denilebilir.

Sağlık için potansiyel zararlı kabul edilen elementler açısından da T1 ve T3 numuneleri karşılaştırılmış ve tespiti yapılabilen iki element olan Pb ve As için elde edilen konsantrasyonlar arasında % 95 güven seviyesinde istatistiksel olarak anlamlı farklılıklar bulunamamıştır ($p>0,05$).

5. SONUÇ

Iğdır Tuzluca Bölgesinden çıkarılan ve çeşitli maksatlarla kullanılan kaya tuzu numunelerinin, sağlık açısından faydalı veya zararlı olduğu ilgili WHO/FAO komisyonlarınca ifade edilen bazı eser elementler açısından “ön analiz” ve “ana analizleri”, dört asitli çözündürme işlemlerinden sonra ICP-MS kullanılarak gerçekleştirildi. Buna göre çalışmadan elde edilen sonuçlar şu şekildedir:

- Bölgede çıkarılan kaya tuzu, hayvan yemi üretimi, ilaç sanayii, karayollarında buzlanmayı önlemede ve yöre insanları tarafından gıda hazırlamada kullanılmaktadır.
- Alınan beş farklı numunenin yapılan analizlerinde, analizi mümkün 61 elementten sadece As, Se, Sn ve Hg hiç bir numunede tespit edilemedi.
- Bu çalışma kapsamında sağlık ve beslenmeyle ilişkili olarak ele alınan elementlerden Mo, Cu, Pb, Zn, Mn, Cd ve Cr tüm numunelerde tespit edildi.
- Hayvan yemi üretiminde ve karayollarında buz önlemede kullanılan T4 kodlu numunede Mn, Cr, Ni ve Mg diğer numunelere göre çok daha yüksek miktarlarda tespit edildi. Ayrıca çoğu bu numunede (T4) olmak üzere tüm numunelerde analiz için ilgilenilen elementlerin haricinde Co, Th, Sr, Sb, Ca, P, La, Ba, Ti, Na (yüksek oranda), K, Zr, Sc, Y, S, Ce, Pr, Nd, Sm, Dy, Hf, Li, Rb, Nb, Cs, Ga, Te ve Tl gibi 28 element de tespit edildi.
- Yöre halkı tarafından gıda hazırlamada kullanılan T1 ve T3 kodlu numunelerin ana ICP-MS analizlerinde Cd, Cr, Se ve Hg tayin edilemedi. Bunun haricinde T3 kodlu numunede ise Fe tayin edilemedi.
- Sağlık için faydalı ve muhtemelen faydalı elementlerden her iki numunede de tespiti yapılan Mo, Cu, Zn ve Mn'dan sadece Cu her iki numunede de anlamlı derecede farklı konsantrasyonlarda tayin edilmişken (% 95 güven seviyesi için $p < 0,05$), diğer 3 element için konsantrasyonlar arasında anlamlı bir fark bulunamadı ($p > 0,05$). Zararlı elementlerden tayini yapılan iki element olan Pb ve As için T1 ve T3 numunelerindeki konsantrasyonları arasında anlamlı farklar bulunamadı ($p > 0,05$).

- Tayini yapılan sağlık açısından gerekli veya muhtemelen gerekli elementlerin günlük 6 g kaya tuzu kullanımıyla karşılanma oranlarına bakıldığında WHO/FAO ortak komisyonlarınca belirlenen sınır değerlerin 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 oranlarında karşılanabileceği görülmektedir. Bu oranlar düşük görünmekle birlikte, kaya tuzunun beslenmede ilgili elementlerin alınabileceği diğer kaynakların yanında uygun bir tamamlayıcı kaynak olarak değerlendirilmesi mümkün gözükmektedir.
- Ayrıca sağlık açısından zararlı olan element içerikleri itibarıyla da değerlendirilirse, T1 ve T3 kaya tuzu rneklarının tuz numunelerinde bulunmasına veya vücuda alınmasına müsaade edilen sınır değerlerinde ya da bunun çok altında miktarlarda Pb ve As içerdiği görülmektedir. Günlük 6 g kaya tuzu tüketimi ile WHO/FAO ortak komisyonlarınca belirlenen geçici tolere edilebilen haftalık alım değerlerinin Pb için sadece % 0,48-0,53 ve As için ise % 2,31-2,59'unun vücuda alınmakta olduğu görülmektedir. Hesaplama yapılırken kullanılan ilgili değerler bu komisyonların sonraki toplantılarında iptal edilmiş olmakla birlikte, hesaplanan % alım değerlerinin çok düşük olması, analizi yapılan tuz numunelerinin yeni açıklanacak değerlerle de uyumlu olacağı izlenimi uyandırmaktadır. Bu açıdan analizi yapılan tuz numunelerinin zararlı element içerikleri açısından da güvenli oldukları söylenebilir.
- Elde edilen sonuçlar, Türkiye'de ve bulunduğu bölgede yapılan diğer bazı kaya tuzu numunelerinin analizlerinin sonuçlarıyla da karşılaştırılmış ve bunlara kıyasla daha yüksek konsantrasyonlarda faydalı element içeriği ve As hariç daha düşük konsantrasyonlarda zararlı element içeriklerine sahip olduğu görülmüştür.
- Unutulmaması gereken husus, kullanılan analiz yönteminin içerdiği prosedürlerin (zellikle çözme işlemi) ilgili kurumca da ifade edildiği üzere bazı elementler açısından kısmi olabileceği (rneğin ilgilenilen elementlerden Cr ve Mn) ve bazılarında ise uçuculuk nedeniyle kayıp problemleri oluşabileceğidir (rneğin As). Bu açıdan bahsi geçen bu elementler açısından diğer bazı yöntemlerle de (rneğin farklı çözme prosedürleri, Alev-veya Grafit Fırın-Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi ya da X-Işını Floresans Spektrometrisi gibi) analizlerinin yapılıp yeniden değerlendirilmesine ihtiyaç bulunmaktadır.

- Ayrıca, numune alma ve laboratuvar numunelerinin hazırlanmasında özellikle homojenizasyon açısından bazı yetersizliklerin oluşmuş olması da mümkündür. Bu durum özellikle ön analizde tayin edilip, ana analizde tayini yapılamayan Cd ve Cr gibi elementler ile ön analizde tayin edilemeyip ana analizde tayin edilebilen As gibi elementler söz konusu olduğunda akla gelmektedir. Ayrıca Zn elementi için analiz edilen paralellerin analiz sonuçları arasındaki büyük farklar da (bkz EK-3) bu düşünceye destek vermektedir. Bu nedenle numunelerin toplandığı yerlerden daha fazla noktadan numune alınması ve parçacık boyutu düzeyinde homojenizasyona mümkün olduğunca dikkat edilerek analiz yapılmasıyla bu farklılıkların en aza indirgenebileceği söylenebilir.
- Elde edilen sonuçlar, Iğdır-Tuzluca tuz ocaklarından çıkarılan kaya tuzunun besinsel açıdan sağlıklı ve değerli olduğunu düşündürse de (ki zaten yöre halkı tarafından çeşitli gıdaların hazırlanmasında ve yemeklerde uzun yıllardır kullanıldığı bilinmektedir), daha kesin bir yargıya varabilmek için, bu tuz kaynağının uzun dönemli analiz verilerine ihtiyaç bulunmaktadır. İlgilenilen elementlerin haricinde tespiti yapılan diğer elementlerin de sağlıkla ilişkili yönleri olabileceği unutulmamalı ve bu açıdan da değerlendirmeye tabi tutulmalıdır.
- Çıkarılan tuzun, sağlık açısından gerekli olan elementleri muhafaza edip, zararlı olanların konsantrasyonunu azaltmaya yönelik türden çalışmalar (örneğin çözünürlük farklılıklarına dayalı çoklu tuz sistemleri analizi gibi) bu kaynağın daha verimli değerlendirilebilmesine katkı sağlayabilecektir.

6. 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]. Yalçın, E., Ertem, M.E., “Deniz Tuzlarının Türkiye Tuz Potansiyelindeki Yeri”, 2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 208-215, İzmir, Türkiye, 16-17 Ekim 1997.
- [7]. 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.
- [8]. 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
- [9]. 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.
- [10]. Ayaz, A., “Tuz Tüketimi ve Sağlık”, T.C Sağlık Bakanlığı Temel Sağlık Hizmetleri Genel Müdürlüğü Beslenme ve Fiziksel Aktiviteler Daire Başkanlığı Yayını No:727, ISBN: 978-975-590-243-2, Klasmat Matbaacılık, Ankara, ss: 9, 19, 2008

- [11]. <http://www.betterhealth.vic.gov.au/bhcv2/bhcarticles.nsf/pages/Salt>
(Erişim Tarihi: 13.09.2012)
- [12]. 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.
- [13]. G. Westphal et al., “Sodium Chloride. In: Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry: Electronic Release”, Wiley-VCH Verlag GmbH, ISBN 10: 3527329838, ISBN 13: 9783527329830, Weinheim, 2012.
- [14]. World Health Organization, “Trace Elements in Human Nutrition and Health”, Macmillan/Ceuterick, ISBN: 92 4 156173 4, Belgium, 1996.
- [15]. Boşgelmez, A., Boşgelmez, İ.İ., Paslı, N., Savaşçı, S., Kaynaş, S., “Ekoloji I” ISVAK Yayınları, No: 6, Ankara, 38-404, 2000.
- [16]. 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.
- [17]. Arthur, J.R., 1992, “Selenium Metabolism and Function”, Proc Nutr Soc Aust, 17, 91-98.
- [18]. Boşgelmez, A., Boşgelmez, İ.İ., Paslı, N., Savaşçı, S., Kaynaş, S., “Ekoloji II: Toprak”, ISVAK Yayınları No: 6, Ankara, 460-707, 2001.
- [19]. Frassinetti et al, 2006, “The Role of Zinc in Life”, J Environ Pathol Oncol, 25 (3), 567-610.
- [20]. 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.
- [21]. Fathi Habashi, “Handbook of Extractive Metallurgy”, ISBN 10: 3527287922, ISBN 13:9783527287925, Volume II, WILEY-VCH, Germany, 1997.
- [22]. Köleli, N ve Kantar, Ç., 2005. “Fosfat Kayası, Fosforik Asit ve Fosforlu Gübrelerdeki Toksik Ağır Metal (Cd, Pb, Ni, As) Konsantrasyonu”, Ekoloji Dergisi, 14 (55), 1-5.
- [23]. Özbek, H., Kaya, Z., Gök, M ve Kaptan, H., “Toprak Bilimi”, Çukurova Üniversitesi Ziraat Fak. Genel Yayın No: 73, Ders Kitapları Yayın No:16, Adana, 1995
- [24]. Chen et al., 2009, “Arsenic Exposure at Low-to-Moderate Levels and Skin

- Lesions, Arsenic Metabolism, Neurological Functions, and Biomarkers for Respiratory and Cardiovascular Diseases: Review of Recent Findings from the Health Effects of Arsenic Longitudinal Study (HEALS) in Bangladesh”, *Toxicol Appl Pharmacol*, 239 (2), 184-192.
- [25]. 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.
- [26]. Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S., “Enstrümantal Analiz Yöntemleri”, II. Baskı, ISBN: 975-491-028-6, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, A-64, Ankara, 1997.
- [27]. Kacar, B., İnal, A., “Bitki analizleri”, ISBN: 6053950363, Cilt 1., Nobel Yayın Dağıtım, 892 s, Ankara, 2008.
- [28]. http://www.hitachi-hitec-science.com/en/products/icp/tec_descriptions/descriptions1_e.html (Erişim Tarihi: 09.07.2014)
- [29]. Steinhouser et al., 2006, “Trace Elements in Rock Salt and Their Bioavailability Estimated from Solubility in Acid”, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 20, 143–153.
- [30]. West, B.M., 2004, “A Primer for ICP-Mass Spectrometry”, *Labmedicine*, 35 (12), 745-747.
- [31]. Çelik, E., “Tuzluca Kayatuzu Etüd ve Aramaları Ön Raporu”, MTA Enstitüsü Gene1 Direktörlüğü Endüstriyel Hammaddeler Dairesi, Endüstriyel Tuzlar Servisi, Ankara, s. 4, 1979.
- [32]. Keskin, B., “Pernavut-Aras Havzası'nın Detay Petrol Etüd Raporu”, MTA Derleme No: 4287, 32 s., Ankara, 1967.
- [33]. Domínguez-González et al., 2010, “Evaluation of an in Vitro Method to Estimate Trace Elements Bioavailability in Edible Seaweeds”, *Talanta*, 82, 1668-1673.
- [34]. Otten, J.J., Hellwig, J.P., and Meyers, L.D. (Eds), “Dietary reference intakes: The essential guide to nutrient requirements, ISBN: 0-309-65646-X, Institute of Medicine of the National Academies, The National Academies Press, Washington DC, USA, pp. 1329, 2006.
- [35]. CODEX General Standard for Contaminants and Toxins in Food and Feed, CODEX Stan 193-1995, Amendment: 3-2013.
- [36]. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, Seventy-Second

- Meeting Report, Rome, Italy, 2010a.
- [37]. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, Seventy-Third Meeting Report, Geneva, Switzerland, 2010b.
- [38]. 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.
- [39]. Soylak et al., 2008, “Heavy Metal Contents of Refined and Unrefined Table Salts from Turkey, Egypt and Greece”, *Environ Monit Assess*, 143, 267-272.
- [40]. Pourgheysari et al., 2012, “Heavy Metal Content in Edible Salts in Isfahan and Estimation of Their Daily Intake via Salt Consumption”,
- [41]. Eftekhari et al., 2014, “Content of Toxic and Essential Metals in Recrystallized and Washed Table Salt in Shiraz, Iran”, *Journal of Environmental Health Sciences & Engineering*, 12 (10), Pp. 1-5
- [42]. Cheraghali et al., 2010, “Heavy Metals Contamination of Table Salt Consumed in Iran”, *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*, 9 (2), 129-132.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Anıl AKSEL

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Tarihi :14.06.1979

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Antalya Gazi Lisesi

Lisans : Selçuk Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Jeoloji
Mühendisliği

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

Çalıştığı Kurum/Kurumlar

Ardahan İl Özel İdaresi 2007 ---

Yayımlar

Diğer Konular

Uluslararası ve AB kaynaklı hibe destekleri konusunda PCM eğitmeni ve PCM uzmanı

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 (Pb_{206} , Pb_{207} , Pb_{208} , Pb_{210}) 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
Ce*	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 Full Suite
1F-MS Basic 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
Ca*	-	-	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
Re	-	-	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 ₂₀₆	-	-	0.01 ppm	10000 ppm
Pb ₂₀₈	-	-	0.01 ppm	10000 ppm
Pb ₂₀₇	-	-	0.01 ppm	10000 ppm
Pb ₂₀₉	-	-	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

+1F08

+1F07

+1F06





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*	0.02%	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*	1 ppm	1 ppm	1 ppm	10000 ppm
Be*	1 ppm	1 ppm	1 ppm	1000 ppm
Bi	5 ppm	0.1 ppm	0.04 ppm	4000 ppm
Ca	0.02%	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
Co	2 ppm	0.2 ppm	0.2 ppm	4000 ppm
Cr	2 ppm	1 ppm	1 ppm	10000 ppm
Cu	-	-	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*	0.02%	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	0.02%	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



Element	Group III Detection	Group IIIK Detection	Group III Detection	Upper Limit
Lu	-	-	0.1 ppm	2000 ppm
Mg*	0.02%	0.01%	0.02%	20%
Mn*	5 ppm	1 ppm	2 ppm	10000 ppm
Mo	2 ppm	0.1 ppm	0.05 ppm	4000 ppm
Na	0.02%	0.001%	0.002%	10%
Nb	2 ppm	0.1 ppm	0.04 ppm	2000 ppm
Nd	-	-	0.1 ppm	2000 ppm
Ni	2 ppm	0.1 ppm	0.1 ppm	10000 ppm
P	0.002%	0.001%	0.002%	2%
Pb	5 ppm	0.1 ppm	0.02 ppm	10000 ppm
Pr	-	-	0.1 ppm	2000 ppm
Re	-	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
Ti	2 ppm	0.1 ppm	0.1 ppm	4000 ppm
Tl	0.02%	0.001%	0.002%	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

WWW.ACMELAB.COM

Revision Date: July 2018

Page 2 of 2



EK-2



www.acmelab.com

Acme Analytical Laboratories (Vancouver) Ltd.
9050 Shaughnessy St Vancouver BC V6P 6E5 CANADA
PHONE (604) 253-3158

Client: **Kafkas Universitesi**
Fahri Celal Faculty
KARS 36100 TURKEY

Submitted By: Anil Aksel
Receiving Lab: Turkey-Ankara
Received: November 25, 2013
Report Date: December 20, 2013
Page: 1 of 2

CERTIFICATE OF ANALYSIS

ANK13001576.1

CLIENT JOB INFORMATION

Project: KARS KAGZMAN(Y)TUZLUCA(T)
Shipment ID:
P.O. Number
Number of Samples: 9

SAMPLE DISPOSAL

DSP-PLP Dispose of Pulp After 90 days
DSP-RJT Dispose 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: Anil Aksel
Kongre cad Ozel Idare Is hani
AB proje ofisi Kat:5 Merkez/Ardahan
ARDAHAN
TURKEY

CC: Yakup Aksel

SAMPLE PREPARATION AND ANALYTICAL PROCEDURES

Procedure Code	Number of Samples	Code Description	Test Wgt (g)	Report Status	Lab
R200-250	9	Crush, split and pulverize 250 g rock to 200 mesh			ANK
Shp	9	Per sample shipping charges for branch shipments			ANK
Group 1T	9	4 Acid digestion Ultratrace ICP-MS analysis	0.25	Completed	VAN
G807	9	Hg by AR digestion ICP-MS analysis	0.5	Completed	VAN

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 liability 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.

CERTIFICATE OF ANALYSIS

ANK13001576.1

Method	Analyte	Unit	1T																			
			1T																			
			Wgt	Mo	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Mn	Fe	As	U	Au	Th	Sr	Cd	Sb	Bi	V	Ca
		MCL	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	
T1	Rock		0.37	0.49	1.86	0.50	1.7	<20	0.7	+0.2	5	+0.02	+0.2	+0.1	+0.1	44	0.03	0.10	+0.04	+1	0.73	
T2	Rock		0.22	0.19	2.40	1.86	16.4	<20	1.3	+0.2	5	0.02	+0.2	+0.1	+0.1	33	0.10	0.02	+0.04	+1	0.46	
T3	Rock		0.30	0.38	2.11	0.31	1.3	<20	1.7	+0.2	5	+0.02	+0.2	+0.1	+0.1	60	0.05	0.04	+0.04	1	0.87	
T4	Rock		0.81	0.41	3.05	1.27	3.1	<20	4.9	0.8	24	0.14	+0.2	+0.1	+0.1	190	0.05	0.05	+0.04	4	1.71	
T5	Rock		0.88	0.11	1.82	0.38	1.8	<20	1.4	+0.2	5	+0.02	+0.2	+0.1	+0.1	32	0.02	0.02	+0.04	+1	0.41	
K1	Rock		0.53	0.10	1.53	0.41	2.3	<20	1.4	+0.2	4	+0.02	+0.2	+0.1	+0.1	34	0.05	+0.02	+0.04	+1	0.43	
K2	Rock		0.83	+0.05	1.13	0.15	1.8	<20	0.7	+0.2	2	+0.02	+0.2	+0.1	+0.1	17	0.03	0.02	+0.04	+1	0.34	
K3	Rock		0.46	0.90	6.54	1.34	10.9	<20	14.4	3.5	70	0.51	0.7	0.4	+0.1	0.9	395	0.05	+0.04	17	4.72	
K4	Rock		0.30	0.92	4.65	1.15	4.7	<20	7.7	1.8	31	0.22	0.3	0.2	+0.1	0.4	218	0.03	0.04	+0.04	5	3.21

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 original and should be used for reference only.

CERTIFICATE OF ANALYSIS

ANK13001576.1

Method	Analyte	Unit	1T																			
			1T																			
			P	La	Cr	Mg	Ba	Ti	Al	Na	K	W	Zr	Sr	Be	Sc	S	Y	Ce	Fr	Nd	Sm
		MCL	0.001	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	5.1
T1	Rock		<0.001	+0.1	4	0.03	3	0.001	+0.02	+10	+0.02	+0.1	+0.2	+0.1	+1	+0.1	0.56	+0.1	0.15	+0.1	0.1	<0.1
T2	Rock		<0.001	+0.1	4	0.02	3	0.001	0.02	+10	+0.02	+0.1	+0.2	+0.1	+1	+0.1	0.36	+0.1	0.16	+0.1	<0.1	<0.1
T3	Rock		0.001	+0.1	4	0.03	4	0.001	0.02	+10	+0.02	+0.1	+0.2	+0.1	+1	+0.1	0.68	+0.1	0.15	+0.1	<0.1	<0.1
T4	Rock		0.003	0.7	9	0.19	18	0.012	0.21	+10	0.07	+0.1	2.2	+0.1	+1	0.2	1.15	0.5	1.26	0.1	0.5	0.1
T5	Rock		<0.001	+0.1	4	0.04	2	0.002	0.03	+10	+0.02	+0.1	0.3	+0.1	+1	+0.1	0.27	+0.1	0.21	+0.1	<0.1	<0.1
K1	Rock		<0.001	+0.1	3	0.03	2	0.002	0.03	+10	+0.02	+0.1	0.3	+0.1	+1	+0.1	0.31	+0.1	0.19	+0.1	0.2	<0.1
K2	Rock		<0.001	+0.1	3	+0.02	+1	+0.001	+0.02	+10	+0.02	+0.1	+0.2	+0.1	+1	0.2	0.27	+0.1	0.06	+0.1	<0.1	<0.1
K3	Rock		0.009	2.7	18	0.47	81	0.042	0.80	+10	0.29	+0.1	8.9	+0.1	+1	2.8	3.44	1.9	5.49	0.5	2.3	0.3
K4	Rock		0.004	1.2	11	0.24	29	0.019	0.37	+10	0.14	+0.1	4.1	+0.1	+1	1.3	2.46	0.8	2.23	0.2	0.7	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 that approval, preliminary reports are original and should be used for reference only.



www.acmelab.com

Acme Analytical Laboratories (Vancouver) Ltd.
9050 Shaughnessy St. Vancouver BC V6P 6E5 CANADA
PHONE (604) 253-3158

Client: Kafkas Universitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi
KARS 36100 TURKEY

Project: KARS KAGIZMAN(K)TUZLUCA(T)
Report Date: December 20, 2013

Page: 2 of 2

Part: 3 of 4

CERTIFICATE OF ANALYSIS ANK13001576.1

Method	Analyte	1T		1T		1T		1T		1T		1T		1T		1T		1T		1T		1T	
		ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Unit		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	0.01			
MCL		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	0.01			
T1	Rock	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.02	0.6	0.2	<0.1	<0.04	<0.1	0.06	<0.01	<0.002	<0.3	<0.01			
T2	Rock	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.02	1.0	0.3	<0.1	<0.04	<0.1	0.13	<0.01	<0.002	<0.3	<0.01			
T3	Rock	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.02	0.6	0.3	<0.1	<0.04	<0.1	0.06	<0.01	<0.002	<0.3	<0.01			
T4	Rock	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.04	2.3	2.1	<0.1	0.27	0.1	0.41	<0.01	<0.002	<0.3	0.16			
T5	Rock	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.02	0.7	0.3	<0.1	<0.04	<0.1	0.06	<0.01	<0.002	<0.3	<0.01			
K1	Rock	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.02	1.0	0.3	<0.1	<0.04	<0.1	0.06	<0.01	<0.002	<0.3	0.01			
K2	Rock	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.02	0.3	<0.1	<0.1	<0.04	<0.1	<0.02	<0.01	<0.002	<0.3	<0.01			
K3	Rock	0.1	0.5	<0.1	0.3	<0.1	0.2	<0.1	0.2	<0.1	0.26	5.2	5.6	<0.1	1.07	0.3	1.47	<0.01	<0.002	<0.3	0.33		
K4	Rock	<0.1	0.2	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.15	2.6	2.6	<0.1	0.50	0.1	0.69	<0.01	<0.002	<0.3	0.15		

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

Acme Analytical Laboratories (Vancouver) Ltd.
9050 Shaughnessy St. Vancouver BC V6P 6E5 CANADA
PHONE (604) 253-3158

Client: Kafkas Universitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi
KARS 36100 TURKEY

Project: KARS KAGIZMAN(K)TUZLUCA(T)
Report Date: December 20, 2013

Page: 2 of 2

Part: 4 of 4

CERTIFICATE OF ANALYSIS ANK13001576.1

Method	Analyte	1T	10L
		Tl	Hg
Unit		ppm	ppm
MCL		0.05	0.01
T1	Rock	<0.05	<0.01
T2	Rock	<0.05	<0.01
T3	Rock	<0.05	<0.01
T4	Rock	0.05	<0.01
T5	Rock	<0.05	<0.01
K1	Rock	<0.05	<0.01
K2	Rock	<0.05	<0.01
K3	Rock	0.06	<0.01
K4	Rock	<0.05	<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 unsigned and should be used for reference only.

QUALITY CONTROL REPORT

ANK13001576.1

Method	Analyte	Unit	1T																			
			Wgt	Mo	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Mn	Fe	As	U	Au	Th	Sr	Cd	Sb	Bi	V	Ca
			kg	ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppm	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	0.1	1	0.02	0.02	0.04	1	0.02
Pulp Duplicates																						
K4	Rock		0.30	0.92	4.85	1.18	4.7	<20	7.7	1.8	31	0.22	0.3	0.2	<0.1	0.4	216	0.03	0.04	<0.04	6	3.27
REP K4	DC																					
Reference Materials																						
STD DS10	Standard																					
STD OREAS24P	Standard		1.45	55.34	2.93	128.8	113	145.2	47.7	1136	7.53	<0.2	0.8	<0.1	3.1	380	0.25	0.15	0.22	172	6.09	
STD OREAS45EA	Standard																					
STD OREAS45E	Standard		2.45	777.01	20.13	49.0	393	490.6	95.4	591	25.01	15.0	2.8	<0.1	13.7	11	0.14	0.96	0.27	3.49	0.09	
STD DS10 Expected																						
STD OREAS24P Expected			1.5	52	2.9	119	93	141	44	1100	7.53	1.2	0.75		2.85	403	0.15	0.09		158	5.83	
STD OREAS45E Expected			2.4	790	19.2	48.7	311	454	87	570	24.12	16.3	2.41	0.05	12.9	15.9	0.06	1	0.26	3.22	0.09	
BLK	Blank																					
BLK	Blank		<0.05	<0.02	<0.02	0.5	<20	0.2	<0.2	<2	<0.02	<0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<1	0.02	<0.02	<0.04	<1	<0.02	
Prep Blank																						
QUARTZ_ANK	Prep Blank		0.12	5.08	2.04	20.9	42	0.7	<0.2	24	0.17	<0.2	0.2	<0.1	0.2	<1	0.08	0.23	0.06	<1	<0.02	

This report supersedes all previous preliminary and final reports with the 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.

QUALITY CONTROL REPORT

ANK13001576.1

Method	Analyte	Unit	1T																			
			P	La	Cr	Mg	Ba	Ti	Al	Na	K	W	Zr	Sr	Ba	Sc	S	Y	Ca	Pr	Nd	Sm
		MDL	0.001	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
Pulp Duplicates																						
K4	Rock		0.004	1.2	11	0.24	29	0.019	0.37	>10	0.14	<0.1	4.1	<0.1	<1	1.3	2.48	0.8	2.23	0.2	0.7	0.1
REP K4	DC																					
Reference Materials																						
STD DS10	Standard																					
STD OREAS24P	Standard		0.137	18.7	209	4.13	290	1.067	7.62	2.951	0.66	0.5	140.7	1.8	2	16.4	<0.04	22.8	37.85	4.7	21.7	4.7
STD OREAS45EA	Standard																					
STD OREAS45E	Standard		0.033	11.3	1013	0.16	272	0.563	6.96	0.059	0.33	1.0	97.4	1.3	<1	86.4	0.04	7.1	24.12	2.5	10.0	2.4
STD DS10 Expected																						
STD OREAS24P Expected			0.136	17.4	196	4.13	285	1.1	7.66	2.34	0.7	0.5	141	1.6		20		21.3	37.6	4.7	22	4.7
STD OREAS45E Expected			0.034	11	979	0.156	252	0.559	6.70	0.059	0.304	1.07	97	1.32		83	0.046	8.28	23.5	2.47	9.06	2.28
BLK	Blank																					
BLK	Blank		<0.001	<0.1	3	<0.02	<1	<0.001	<0.02	0.005	<0.02	<0.1	<0.2	<0.1	<1	<0.1	<0.04	<0.1	<0.02	<0.1	<0.1	<0.1
Prep Blank																						
QUARTZ_ANK	Prep Blank		0.002	0.3	3	<0.02	4	0.003	0.17	0.071	0.03	0.3	0.3	0.2	<1	<0.1	<0.04	1.2	0.79	<0.1	0.4	0.2

This report supersedes all previous preliminary and final reports with the 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

Acme Analytical Laboratories (Vancouver) Ltd.
 9050 Shaughnessy St Vancouver BC V6P 6E5 CANADA
 PHONE (604) 253-3158

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

Project: KARS KAGIZMAN(K)TUZLUCA(T)
 Report Date: December 20, 2013

Page: 1 of 1 Part: 3 of 4

QUALITY CONTROL REPORT ANK13001576.1

Method	Analyte	1T	1T	1T	1T	1T	1T	1T	1T	1T	1T	1T	1T	1T	1T	1T	1T	1T	1T	1T	
Unit		Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Lj	Rb	Ta	Nb	Ca	Ga	In	Ra	Se	Ta
MDL		ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Pulp Duplicates																					
KA	Rock	<0.1	0.2	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.15	2.6	2.6	<0.1	0.50	0.1	0.69	<0.01	<0.002	<0.3	0.15
REP KA	QC																				
Reference Materials																					
STD D510	Standard																				
STD ORESAS24P	Standard	1.8	4.7	0.8	4.9	0.9	2.2	0.3	1.8	0.2	3.88	7.4	21.6	1.3	16.17	0.8	21.17	0.15	<0.002	0.3	0.96
STD ORESAS45EA	Standard																				
STD ORESAS45E	Standard	0.7	2.1	0.3	1.9	0.4	1.3	0.2	1.2	0.2	3.00	7.2	21.9	0.5	6.11	1.3	15.49	0.12	<0.002	2.6	0.06
STD D510 Expected																					
STD ORESAS24P Expected		1.6	5.3	0.81	4.6	0.8	2.2	0.3	1.83	0.25	3.6	6.7	22.4	1.04	21	0.8	19.43				
STD ORESAS45E Expected		0.52	1.62	0.33	2.05	0.36	1.2	0.17	1.21	0.175	3.11	6.56	21.2	0.54	6.6	1.26	16.5	0.099		2.97	0.1
BLK	Blank																				
BLK	Blank	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.02	0.5	<0.1	<0.1	<0.04	<0.1	<0.02	<0.01	<0.002	<0.3	0.14
Prep Wash																					
QUARTZ_ANK	Prep Blank	<0.1	0.1	<0.1	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.02	2.2	1.5	<0.1	0.21	<0.1	0.56	0.01	<0.002	<0.3	0.05

This report supersedes all previous preliminary and final reports with the 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

Acme Analytical Laboratories (Vancouver) Ltd.
 9050 Shaughnessy St Vancouver BC V6P 6E5 CANADA
 PHONE (604) 253-3158

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

Project: KARS KAGIZMAN(K)TUZLUCA(T)
 Report Date: December 20, 2013

Page: 1 of 1

Part: 4 of 4

QUALITY CONTROL REPORT

ANK13001576.1

Method Analyte Unit MCL		1T	1DR
		Tl ppm	Hg ppm
		0.05	0.01
Pulp Duplicates			
K4	Rock	+0.05	+0.01
REP K4	QC		+0.01
Reference Materials			
STD DS10	Standard		0.30
STD OREAS24P	Standard	0.06	
STD OREAS48EA	Standard		0.01
STD OREAS48E	Standard	0.10	
STD DS10 Expected			0.269
STD OREAS24P Expected			
STD OREAS48E Expected		0.09	
BLK	Blank		+0.01
BLK	Blank	+0.05	
Prep Wash			
QUARTZ_ANK	Prep Blank	+0.05	0.01

This report supersedes all previous preliminary and final reports with the 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.



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

www.aomelab.com

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

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

CERTIFICATE OF ANALYSIS ANK14000615.1

CLIENT JOB INFORMATION

Project: **Kafkas University**
 Shipment ID:
 P.O. Number
 Number of Samples: **8**

SAMPLE DISPOSAL

DISP-PLP **Dispose of Pulp After 90 days**
 DISP-RJT **Dispose 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.

SAMPLE PREPARATION AND ANALYTICAL PROCEDURES

Procedure Code	Number of Samples	Code Description	Test Wgt (g)	Report Status	Lab
PRP70-250	8	Crash, split and pulverize 250 g rock to 200 mesh			ANK
SHIP01	8	Per sample shipping charges for branch shipments			ANK
MA250	8	4 Acid digestion Ultrabrace ICP-MS analysis	0.25	Completed	VAN
AQ200-HIG	8	Hg by AR digestion ICP-MS analysis	0.5	Completed	VAN
DRPLP	8	Warehouse handling / disposition of pulps			ANK
DRRJUT	8	Warehouse handling / Disposition of reject			ANK

ADDITIONAL COMMENTS

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

CC: **Fikret Akdeniz**



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 liability 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.



A Bureau Veritas Group Company
 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

Project: Kafkas University
 Report Date: August 04, 2014

Page: 2 of 2

Part: 1 of 4

CERTIFICATE OF ANALYSIS ANK14000615.1

Method	WGHT	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	Tb	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	0.001	
T11	Rock	0.22	<0.05	5.94	0.14	0.4	<20	0.8	<0.2	<2	<0.02	<0.2	<0.1	<0.1	17	<0.02	0.74	<0.04	<1	0.17	<0.001
T12	Rock	0.16	0.06	4.53	0.13	0.4	<20	0.4	<0.2	<2	<0.02	<0.2	<0.1	<0.1	19	<0.02	0.36	<0.04	<1	0.26	<0.001
T13	Rock	0.05	0.15	7.33	0.21	2.9	<20	0.6	<0.2	3	0.03	0.6	<0.1	<0.1	34	<0.02	2.22	<0.04	<1	0.43	<0.001
T14	Rock	0.03	0.05	6.03	0.26	12.6	<20	0.8	<0.2	3	0.02	0.3	<0.1	<0.1	35	<0.02	2.14	<0.04	<1	0.42	<0.001
T31	Rock	0.14	0.32	4.41	0.17	0.6	<20	1.1	<0.2	3	<0.02	0.3	<0.1	<0.1	61	<0.02	0.36	<0.04	<1	0.64	<0.001
T32	Rock	0.15	0.25	4.28	0.20	1.1	<20	0.9	<0.2	2	<0.02	0.3	<0.1	<0.1	65	<0.02	0.33	<0.04	<1	0.66	<0.001
T33	Rock	0.15	0.32	4.20	0.14	1.3	<20	1.1	<0.2	2	<0.02	<0.2	<0.1	<0.1	66	<0.02	0.34	<0.04	<1	0.64	<0.001
T34	Rock	0.09	0.33	3.94	0.17	1.3	<20	0.7	<0.2	3	<0.02	0.9	<0.1	<0.1	72	<0.02	0.31	<0.04	<1	0.65	<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 unapproved and should be used for reference only.



A Bureau Veritas Group Company
 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

Project: Kafkas University
 Report Date: August 04, 2014

Page: 2 of 2

Part: 2 of 4

CERTIFICATE OF ANALYSIS ANK14000615.1

Method	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250
Analyte	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
MDL	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
T11	Rock	<0.1	<1	<0.02	<1	<0.001	<0.02	>10	<0.02	<0.1	<0.2	<0.1	<1	<0.1	0.14	<0.1	0.07	<0.1	<0.1	<0.1
T12	Rock	<0.1	<1	0.02	<1	<0.001	<0.02	>10	<0.02	<0.1	<0.2	<0.1	<1	<0.1	0.19	<0.1	0.06	<0.1	<0.1	<0.1
T13	Rock	<0.1	<1	0.03	2	<0.001	<0.02	>10	<0.02	<0.1	0.3	<0.1	<1	<0.1	0.34	<0.1	0.10	<0.1	<0.1	<0.1
T14	Rock	<0.1	<1	0.03	2	<0.001	<0.02	>10	<0.02	<0.1	0.4	<0.1	<1	<0.1	0.33	<0.1	0.10	<0.1	<0.1	<0.1
T31	Rock	<0.1	<1	0.04	2	<0.001	<0.02	>10	<0.02	<0.1	0.3	<0.1	<1	<0.1	0.66	<0.1	0.15	<0.1	<0.1	<0.1
T32	Rock	<0.1	<1	0.04	2	<0.001	<0.02	>10	<0.02	<0.1	0.4	<0.1	<1	<0.1	0.66	<0.1	0.12	<0.1	<0.1	<0.1
T33	Rock	<0.1	<1	0.04	3	<0.001	<0.02	>10	<0.02	<0.1	0.3	<0.1	<1	<0.1	0.63	<0.1	0.09	<0.1	<0.1	<0.1
T34	Rock	<0.1	<1	0.04	2	<0.001	<0.02	>10	<0.02	<0.1	0.3	<0.1	<1	<0.1	0.64	<0.1	0.07	<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 unapproved and should be used for reference only.



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

www.aomelab.com

Client: Kafkas Üniversitesi
 Fen-Edebiyat Fakültesi
 KARS 36100 TURKEY

Project: Kafkas University
Report Date: August 04, 2014

Page: 2 of 2

Part: 3 of 4

CERTIFICATE OF ANALYSIS

ANK14000615.1

Method	Analyte	MA250																			
		Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Li	Rb	Ta	Nb	Cs	Ga	In	Re	Se	Te	Tl
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	0.02
T11	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	0.03	<0.01	<0.002	<0.3	<0.05	<0.02
T12	Rock	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.02	0.3	<0.1	<0.1	<0.04	<0.1	<0.02	<0.01	<0.002	<0.3	<0.05	<0.02
T13	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	0.03	<0.01	<0.002	<0.3	0.18	<0.02
T14	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	<0.02	<0.01	<0.002	<0.3	<0.05	<0.02
T31	Rock	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.02	0.5	0.4	<0.1	<0.04	<0.1	0.03	<0.01	<0.002	<0.3	<0.05	<0.02
T32	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	0.04	<0.01	<0.002	<0.3	0.06	<0.02
T33	Rock	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.02	0.6	0.3	<0.1	<0.04	<0.1	0.09	<0.01	<0.002	<0.3	<0.05	<0.02
T34	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	0.06	<0.01	<0.002	<0.3	0.06	<0.02

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 unsigned and should be used for reference only.



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

www.aomelab.com

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

ANK14000615.1

Method	AG200	
Analyte	Hg	
Unit	ppm	
MDL	0.01	
T11	Rock	<0.01
T12	Rock	<0.01
T13	Rock	<0.01
T14	Rock	<0.01
T31	Rock	<0.01
T32	Rock	<0.01
T33	Rock	<0.01
T34	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 that approved preliminary reports are unsigned and should be used for reference only.



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

www.somelab.com

Client: Kafkas Universitesi
Fen-Edebiyat Fakultesi
KARS 36100 TURKEY

Project: Kafkas University
Report Date: August 04, 2014

Page: 1 of 1

Part: 1 of 4

QUALITY CONTROL REPORT

ANK14000615.1

Method	WGT	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	
Unit	kg	ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	
MDL	0.01	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	
Pulp Duplicates																				
T34	Rock	0.09	0.33	3.94	0.17	1.3	<20	0.7	<0.2	3	<0.02	0.9	<0.1	<0.1	72	<0.02	0.31	<0.04	<1	0.85
REP T34	QC	0.31	4.49	0.17	1.8	<20	1.0	<0.2	2	<0.02	0.8	<0.1	<0.1	67	<0.02	0.39	<0.04	<1	0.85	
Reference Materials																				
STD DS10	Standard																			
STD OREAS25A-4A	Standard	2.31	37.19	24.85	50.8	64	49.9	7.7	493	6.50	9.5	2.8	15.2	49	0.05	0.88	0.36	159	0.27	
STD OREAS48EA	Standard																			
STD OREAS48E	Standard	2.20	786.42	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	326	0.05	
STD DS10 Expected																				
STD OREAS48E Expected		2.4	790	18.2	46.7	311	454	57	570	24.12	16.3	2.41	12.9	15.9	0.06	1	0.28	322	0.05	
STD OREAS25A-4A	Standard	2.55	33.9	25.2	44.4		45.8	8.2	470	6.6		2.94	15.8	46.5		0.67	0.35	157	0.309	
BLK	Blank																			
BLK	Blank	<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	
Prep Wash																				
QUARTZ_ANK	Prep Blank	<0.05	2.71	0.72	2.0	39	0.8	<0.2	18	0.30	0.8	0.2	0.1	<1	<0.02	1.75	<0.04	1	0.02	

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 unassigned and should be used for reference only.



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

www.somelab.com

Client: Kafkas Universitesi
Fen-Edebiyat Fakultesi
KARS 36100 TURKEY

Project: Kafkas University
Report Date: August 04, 2014

Page: 1 of 1

Part: 2 of 4

QUALITY CONTROL REPORT

ANK14000615.1

Method	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250	MA250
Analyte	La	Cr	Mg	Ba	Ti	Al	Na	K	W	Zr	Sn	Be	Sc	S	Y	Ce	Pr	Nd	Sm
Unit	ppm	ppm	%	ppm	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
MDL	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
Pulp Duplicates																			
T34	Rock	<0.1	<1	0.04	2	<0.001	<0.02	>10	<0.02	<0.1	0.3	<0.1	<1	<0.1	0.64	<0.1	0.07	<0.1	<0.1
REP T34	QC	<0.1	<1	0.04	3	<0.001	<0.02	>10	<0.02	<0.1	0.4	<0.1	<1	<0.1	0.85	<0.1	0.07	<0.1	<0.1
Reference Materials																			
STD DS10	Standard																		
STD OREAS25A-4A	Standard	20.0	107	0.36	155	0.976	9.02	0.152	0.53	2.0	158.6	4.5	<1	12.6	0.05	10.1	46.90	4.7	19.2
STD OREAS48EA	Standard																		
STD OREAS48E	Standard	10.2	1070	0.18	252	0.543	7.04	0.090	0.36	1.0	101.5	1.3	<1	95.4	0.04	7.3	24.50	2.3	10.0
STD DS10 Expected																			
STD OREAS48E Expected		11	979	0.156	252	0.559	6.78	0.099	0.324	1.07	97	1.32		93	0.046	6.28	23.5	2.47	9.05
STD OREAS25A-4A	Standard	21.8	115	0.327	147	0.977	8.07	0.134	0.462	2.1		4.06	1.02	13.7	0.061	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
Prep Wash																			
QUARTZ_ANK	Prep Blank	0.5	<1	0.02	1	0.003	0.14	0.067	0.02	0.3	0.4	0.4	<1	0.3	<0.04	1.0	1.20	<0.1	0.7

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 unassigned and should be used for reference only.



www.aacmelab.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 36100 TURKEY

Project: Kafkas University
 Report Date: August 04, 2014

Page: 1 of 1

Part: 3 of 4

QUALITY CONTROL REPORT **ANK14000615.1**

Method	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	Ce	Ga	In	Ru	Se	Te
Unit	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
Pulp Duplicates																			
T34	Rock	+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	0.06	+0.01	+0.002	+0.3	0.06
REP T34	DC	+0.1	+0.1	+0.1	+0.1	+0.1	+0.1	+0.1	+0.02	0.3	0.1	+0.1	+0.04	+0.1	+0.02	+0.01	+0.002	+0.3	+0.06
Reference Materials																			
STD DG10	Standard																		
STD OREAS25A-4A	Standard	2.4	0.4	2.3	0.5	1.3	0.2	1.3	0.2	4.12	42.2	60.3	1.7	20.40	5.9	27.99	0.06	+0.002	2.1
STD OREAS46EA	Standard																		
STD OREAS46E	Standard	1.6	0.3	2.2	0.4	1.1	0.2	1.2	0.2	3.06	8.0	22.4	0.6	6.75	1.2	17.00	0.13	+0.002	2.6
STD DG10 Expected																			
STD OREAS46E Expected		1.62	0.33	2.06	0.38	1.2	0.17	1.21	0.175	3.11	6.58	21.2	0.54	6.8	1.26	16.5	0.099		2.97
STD OREAS25A-4A										4.53	36.7	61	1.6	22.4	6.46	26.9			
BLK	Blank																		
BLK	Blank	+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	0.06
Prep Wash																			
QUARTZ_ANK	Prep Blank	+0.1	+0.1	0.2	+0.1	+0.1	+0.1	+0.1	+0.02	2.0	2.2	+0.1	0.20	+0.1	0.47	+0.01	+0.002	+0.3	+0.06

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 Üniversitesi**
 Fen-Edebiyat Fakültesi
 KARS 36100 TURKEY

Project: Kafkas University
 Report Date: August 04, 2014

Page: 1 of 1

Part: 4 of 4

QUALITY CONTROL REPORT

ANK14000615.1

	Method	AG200
	Analyte	Hg
	Unit	ppm
	MDL	0.01
Pip Duplicates		
T34	Rock	<0.01
REP T34	GC	<0.01
Reference Materials		
STD DG10	Standard	0.28
STD OREAS25A-1A	Standard	
STD OREAS48EA	Standard	0.01
STD OREAS48E	Standard	
STD DG10 Expected		0.3
STD OREAS48E Expected		
STD OREAS25A-1A		
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 final approval; preliminary reports are unsigned and should be used for reference only.