T. C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ŞIRNAK ASFALTİT ÖRNEKLERİNDEKİ İNORGANİK BİLEŞENLERİN TAYİNİ ve SRM KULLANILMASIYLA VALİDASYONU

Celal FİDAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DİYARBAKIR
Nisan 2017

T.C

DİCLE UNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

DİYARBAKIR

Celal FİDAN tarafından yapılan "**Şırnak Asfaltit Örneklerindeki İnorganik Bileşenlerin Tayini ve SRM Kullanılmasıyla Validasyonu**" konulu bu çalışma , jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir

Jüri Üyesinin

	Ünvanı	Adı Soyadı
Başkan:	Prof. Dr.	Mehmet YAMAN
Üye :	Prof. Dr.	Ömer YAVUZ
Üye :	Prof. Dr.	Fırat AYDIN

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 27/02/2017

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

.../...../2017

Doç.Dr.Sevtap SÜMER EKER

ENSTİTÜ MÜDÜR V.

(MÜHÜR)

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmam süresince bilgi, tecrübe, anlayış, engin hoşgörü ve teşvikleri ile bana büyük destek olan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Fırat AYDIN' a çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca yakın ilgisini gördüğüm Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Ömer YAVUZ'a ve Prof. Dr. Recep ZİYADANOĞULLARINA, teşekkür ederim.

Numune temin etme konusunda yardımlarını esirgemeyen Maden Mühendisliği öğretim üyesi Doç. Dr. Orhan KAVAK'a teşekkür ederim.

Numune hazırlama konusunda yardımlarını esirgemeyen, Adli Tıp Kurumu Diyarbakır Grup Başkanlığı Kimya İhtisas Dairesi Başkanı Fatih YİĞİT'e ve mesai arkadaşım Mehmet AKDENİZ'e ayrıca Gurbet CANPOLAT'a teşekkür ederim.

Bu Yüksek Lisans Tez Çalışması, FEN.15.007 nolu DÜBAP projesi ile Dicle Üniversitesi tarafından desteklenmiştir. Dicle Üniversitesi DÜBAP birimine'de Teşekkürü bir borç bilirim.

Bu çalışmalarım süresince maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen değerli eşim Gönül FİDAN'a çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEŞEKKÜR I
İÇİNDEKİLER II
ÖZET IV
ABSTRACT V
ÇİZELGE LİSTESİ VI
ŞEKİL LİSTESİ VIII
KISALTMALAR IX
1. GİRİŞ 1
2. KAYNAK ÖZETLERİ 3
2.1. Asfaltit: Tanımı ve Genel Bilgiler 3
2.1.1. Tanımı 3
2.1.2. Doğada Bulunuş Şekilleri 5
2.1.3. Genel Özellikleri 6
2.1.4. Kullanım Alanları 6
2.2. Türkiyedeki Rezervler 7
2.2.1. Harbul Filonu 8
2.2.2. Silip Filonu 8
2.2.3. Üçkardeşler Filonu 9
2.2.4. Avgamasya Filonu 9
2.2.5. Milli Filonu 9
2.2.6. Karatepe Filonu 10
2.2.7. Seridahli Filonu 10
2.2.8. Nivekara Filonu 10
2.2.9. Segürük Filonu 11
2.2.10. İspindoruk Filonu 11
2.2.11. Rutkekurat Filonu 11
2.2.12. Uludere-Ortasu Filonu 11
2.3. Türkiyedeki Asfaltitlerin Sınıflandırılması 12
2.4. Türkiyedeki Üretim ve Tüketim Miktarları 18

2.5. Analiz Yöntemleri 18
2.5.1 İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma - Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) 18
2.5.2 İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma - Kütle Spektrometresi (ICP-MS) 20
2.6. Spektroskopik Analizlerde Elementlerin Kantitatif Tayini 20
2.6.1. Kalibrasyon Eğrilerinin Kullanılması 20
2.6.2. Standart İlave Yöntemi 21
2.7. Analiz Metodlarında Bazı Analitiksel Terimler 21
2.7.1. Gözlenebilme Sınırı 21
2.7.2. Kesinlik 22
2.7.3. Doğruluk 22
2.7.4. Mutlak Hata 22
2.7.5. Bağıl Hata 22
2.7.6. Tayin Sınırı 22
2.7.7. Dinamik Aralık 22
2.7.8. Sinyal/Gürültü Oranı 23
2.8. Önceki Çalışmalar 23
3. MATERYAL VE METOD 27
3.1. Kullanılan Çözeltiler, Kimyasallar ve Standart Maddeler 27
3.2. Analizlerde Kullanılan Cihaz ve Malzemeler 27
3.3. Metod 30
3.3.1. BCR Ardışık Ekstraksiyon Metod 30
3.3.2. Tessier Ardışık Ekstraksiyon Metod 31
3.3.3. Stover Ardışık Ekstraksiyon Metod 31
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 35
4.1. Şırnak Asfaltit Külleri İle Yapılan Çalışmalar 35
4.2. Standart Referans Maddeler (SRM) İle Yapılan Çalışmalar 43
5. SONUÇ VE ÖNERİLER 53
6. KAYNAKLAR 61
ÖZGEÇMİŞ 67

ÖZET

ŞIRNAK ASFALTİT ÖRNEKLERİNDEKİ İNORGANİK BİLEŞENLERİN TAYİNİ ve SRM KULLANILMASIYLA VALİDASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Celal FİDAN

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

2017

Sanayi ve endüstri alanında enerji kaynağı olarak önemli yer tutan kömürler ve asfalt türevi olan asfaltitler yakıldıktan sonra geriye atık olarak küllerini bırakırlar. Bu atık olan küllerin çevreye oldukça fazla zararı bulunmaktadır. Aynı zamanda bu küllerde metal oranı oldukça fazladır. Bu çalışmada, Şırnak yöresinde yeni tespit edilmiş madenlerden alınan asfaltitlerin, kül haldeki yapısının belirlenerek, küldeki metal tayini ve metalin bulunduğu yapının tespit edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, Şırnak ta bulunan Harbul, Milli, Avgamasya, Seridahli ve Karatepe isimli 5 ayrı maden sahasından alınan asfaltit örnekleri, kül haline getirildikten sonra Bureau Communautaire de Reference (BCR), Tessier ve Stover ardışık ekstraksiyon yöntemleri ile analiz edilmiştir. Analizler Perkin Elmer Optima 2100-DV model ICP-OES cihazı ile yapılmıştır. Analizlerin doğruluk kontrolü aynı analiz yöntemleri ile European Commission Reference Material Incineration Ash (Sample no: 0158) ve Polish Certified Reference Material Fine Fly Ash (CTA-FFA-1) isimli farklı, 2 Standart Referans Madde (SRM) numunesi kullanılarak yapılmıştır. SRM numunelerinin analizleri Agilent 7700X model ICP-MS cihazı ile yapılmıştır. Yapılan analizlerin sonucunda, çevreye zararlı metallerin suda çok az çözündüğü tespit edilmiştir, bu nedenle metallerin suda çözünmeye bağlı olarak çevreye verdikleri zararların az miktarda olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Asfaltit külü, SRM, BCR, Tessier, Stover ekstraksiyon metodu, ICP-MS, ICP-OES.

ABSTRACT

DETERMINATION OF INORGANIK COMPONENTS IN THE ŞIRNAK ASPHALTITE SAMPLES and VALIDATION BY USING SRM

Msc. THESIS

Celal FİDAN

DICLE UNIVERSITY
INSTUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

2017

Coals and asphaltites which are important sources of energy in industry and industrial field leave their ashes as waste after burning. These waste ashes have a serious amount of damage to the environment. At the same time, the rate of metal in these ashes is quite high. In this study, it was aimed to determine the metals and the structure that have present the metals by determining the structure of the asphaltite ashs, that taken in newly discovered mines in Şırnak region. For this purpose, asphaltite samples which are taken from 5 different mine sites named Harbul, Milli, Avgamasya, Seridahli and Karatepe in Şırnak were analyzed with Bureau Communautaire Reference (BCR), Tessier and Stover squential extraction methods in ash form. Analyzes were performed with the Perkin Elmer Optima 2100-DV model ICP-OES device. The accuracy of the analyzes was checked by using the European Commission Reference Material Incineration Ash (Sample no: 0158) and Polish Certified Reference Material Fine Fly Ash (CTA-FFA-1) named 2 diffent Standart Reference Material (SRM) samples with same methods. SRM samples analyzes were performed with the Agilent 7700X model ICP-MS device. As a result of these analyzes it has been found that the environmentally harmful metals are slightly dissolved in water, therefore the metal damage to the environment due to the water-solubility is found in little amount.

Key Words: Asphaltite ash, SRM, BCR, Tessier, Stover extraction method, ICP-MS, ICP-OES.

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge No		Sayfa
Çizelge 2.1.	Asfaltit filonları ve rezerv miktarı	13
Çizelge 2.2.	Asfaltitlerin Kimyasal Özellikleri	14
Çizelge 3.1.	PerkinElmer Optima 2100DV model ICP-OES cihazının çalışma şartları	28
Çizelge 3.2.	PerkinElmer Optima 2100DV model ICP-OES cihazı için analitik performans değerleri	28
Çizelge 3.3.	Agilent 7700X model ICP-MS cihazının çalışma şartları	29
Çizelge 3.4.	Agilent 7700X model ICP-MS cihazı için analitik performans değerleri	29
Çizelge 3.5.	BCR ardışık ekstraksiyon metodu	30
Çizelge 3.6.	Tessier ardışık ekstraksiyon metodu	31
Çizelge 3.7.	Stover ardışık ekstraksiyon metodu	31
Çizelge 4.1.	Carbolite marka (Seri no: 21-203261) kül fırını ile 800°C de yapılan analiz sonuçları	35
Çizelge 4.2.	Perkin Elmer Optima DV2100 model ICP-OES cihazı için Analitik Performans Değerleri	36
Çizelge 4.3.	Şırnak asfaltit sahalarından alınan asfaltit örneklerin metal içerikleri	37
Çizelge 4.4.	Şırnak Harbul bölgesi asfaltit örneklerinin, farklı ekstraksiyon metodları ile yapılan analiz sonuçları	38
Çizelge 4.5.	Şırnak Milli bölgesi asfaltit örneklerinin, farklı ekstraksiyon metodları ile yapılan analiz sonuçları	39
Çizelge 4.6.	Şırnak Avgamasya bölgesi asfaltit örneklerinin, farklı ekstraksiyon metodları ile yapılan analiz sonuçları	40
Çizelge 4.7.	Şırnak Seridahli bölgesi asfaltit örneklerinin, farklı ekstraksiyon metodları ile yapılan analiz sonuçları	41
Çizelge 4.8.	Şırnak Karatepe bölgesi asfaltit örneklerinin, farklı ekstraksiyon metodları ile yapılan analiz sonuçları	42

Çizelge 4.9. Incineration ash (European Commission 0158) isimli SRM numunesinin ICP-MS ile belirlenen metal değerleri ile sertifika değerlerinin karşılaştırılması 43

Çizelge 4.10. Incineration ash (European Commission 0158) isimli SRM numunesinin ICP-OES ile belirlenen metal değerleri ile sertifika değerlerinin karşılaştırılması 44

Çizelge 4.11. Fine Fly Ash (Polish Academy of Sciences CTA-FFA-1) isimli SRM numunesinin ICP-MS ile belirlenen metal değerleri ile sertifika değerlerinin karşılaştırılması 45

Çizelge 4.12. Fine Fly Ash (Polish Academy of Sciences CTA-FFA-1) isimli SRM numunesinin ICP-OES ile belirlenen metal değerleri ile sertifika değerlerinin karşılaştırılması 46

Çizelge 4.13. Incineration ash (European Commission 0158) isimli SRM numunesinin BCR ardışık ekstraksiyon metodu ile analiz sonuçları 47

Çizelge 4.14. Incineration ash (European Commission 0158) isimli SRM numunesinin Tessier ardışık ekstraksiyon metodu ile analiz sonuçları 48

Çizelge 4.15. Incineration ash (European Commission 0158) isimli SRM numunesinin Stover ardışık ekstraksiyon metodu ile analiz sonuçları 49

Çizelge 4.16. Fine Fly Ash (Polish Academy of Sciences CTA-FFA-1) isimli SRM numunesinin BCR ardışık ekstraksiyon metodu ile analiz sonuçları 50

Çizelge 4.17. Fine Fly Ash (Polish Academy of Sciences CTA-FFA-1) isimli SRM numunesinin Tessier ardışık ekstraksiyon metodu ile analiz sonuçları 51

Çizelge 4.18. Fine Fly Ash (Polish Academy of Sciences CTA-FFA-1) isimli SRM numunesinin Stover ardışık ekstraksiyon metodu ile analiz sonuçları 52

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil No	Sayfa
Şekil 2.1. Metamorfozun ilerleyiş derecesine göre açığa çıkan asfaltik maddeler	4
Şekil 2.2. Şırnak bölgesinde bulunan asfaltit sahalarını gösterir harita	8
Şekil 2.3. Avgamasya damarının basitleştirilmiş haritası	15
Şekil 2.4. Asfaltit Sahasını Gösterir Fotoğraf	16
Şekil 2.5. Şırnak İli Maden Haritası	17
Şekil 2.6. ICP-OES Plazma Torch'un şematik gösterimi	19

KISALTMALAR

ICP: Indüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma

ICP-MS: Indüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma - Kütle Spektrometresi

ICP-OES: İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma - Optik Emisyon Spektrometresi

MTA: Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü

TKİ: Türkiye Kömür İşletmeleri

SRM: Standart Referans Madde

LOD: Gözlenebilme sınırı

LOQ: Tespit sınırı

^{o}C: Celsius

K: Kelvin

g: Gram

mg: Miligram

m: Metre

mm: Milimetre

nm: Nanometre

ppm: Milyonda bir birim

ppb: Milyarda bir birim

L: Litre

mL: Mililitre

1. GİRİŞ

Son yıllarda çeşitli ardışık ekstraksiyon prosedürleri metallerin kimyasal durumunu incelemek için geliştirilmiştir. Çevre kirliliği nedenlerinin büyük bölümü metal kirliliğinden gelmektedir. Çevre kirliliği doğal nedenlerden veya teknolojinin gelişmesi sonucu oluşmaktadır. Endüstri devriminden önce çevreye yayılan metal kaynakları Lithogenik, yani maden yatakları ve volkanik kökenliydi. Bununla birlikte günümüzde çevredeki ağır metaller çoğunluk olarak insan faaliyetleri sonucu ortaya çıkmaktadır. Bu metaller çevreye direkt olarak atık veya su sızıntısı yoluyla ya da dolaylı olarak atmosferde toz ve partiküllerin üzerine adsorbe olarak dağılmaktadır. Ağır metallerin çevrenin her yerinde bulunması nedeniyle günümüzde insanoğlu özellikle yiyeceklerde ve içme sularında bunların düzeylerini dikkate almak zorunda kalmıştır.

Şırnak yöresinde asfaltit ve kömür madenleri eski zamanlardan beri bilinmektedir. Son yıllarda bu bölgemizde Termik santrallerde kurulmuştur. Burada günlük 405 MVE elektrik üretilmekte ve bu üretilen elektrikle yaklaşık 600 bin insanın elektrik ihtiyacı karşılanmaktadır. Buradan yola çıkarak termik santrallerin küllerinin değerlendirilmesi hem çevre kirliliği açısından hemde metallerin tekrar kazanılarak ülke ekonomisine kazanılması büyük önem arz etmektedir. Bu çalışmada literatürlerde en fazla kullanılan 3 yöntem seçildi. Bu yöntemler, Bureau Communautaire de Reference (BCR), Tessier ve Stover ardışık ekstraksiyon yöntemleridir.

Metallerin bulunuş şekillerini belirlemek için, Bureau Communautaire de Reference (BCR) yönteminin'de Suda çözünen ve yer değiştiren türler için pH=7'de CH_3COOH, Fe ve Mn oksit türlerini belirlemek için NH_2OH–HCl, Organik maddeleri ve sülfür miktarını belirlemek için H_2O_2 ve CH_3COONH_4 karışımı ve geri kalanlar için Kral suyu (HCl/HNO_3, 3:1) kullanılmıştır.

Tessier ardışık ekstraksiyon yöntemi için ise yerdeğiştiren türler için NH_4CH_3COO, Karbonatlı türler için CH_3COOH, Organik maddeler ve sülfürler için H_2O_2, geri kalanlar iiçin ise kral suyu (HCl/HNO_3, 3:1) kulanılarak örnekler analize hazırlanmıştır.

Stover ardışık ekstraksiyon yöntemi ise 6 basamaktan oluşmaktadır. Bunlar yer değiştiren türler için KNO_3, Sorbed KF, Organik bağlı yapılar için $Na_4P_2O_4$, Karbonatlı bileşikler için EDTA, Sülfürlü bileşikler için HNO_3, Geri kalanlar için kral suyu (HCl/HNO_3, 3:1) kullanılarak türlendirme işlemi yapılmıştır. Analizler Agilent 7700X model ICP-MS cihazı ve Perkin Elmer Optima 2100-DV model ICP-OES cihazı ile yapılmıştır. Bu yöntemler önce 2 farklı Standart referans madde'ye (SRM) uygulandı. Analizlerin doğruluğu ve validasyon çalışmaları da bu SRM'ler ile yapılmıştır.

Bu işlemlerden sonra Şırnaktaki 5 ayrı maden sahasından alınan asfaltit örnekleri aynı yöntemler ile analiz edilmiştir. Örneklerin alındığı maden sahaları Harbul, Milli, Avgamasya, Seridahli ve Karatepe'dir. Bu maden sahalarından alınan örneklerde Zn ve Fe miktarı çok fazla olduğu için çözeltideki miktarları (%), Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Se, Tl ise (mg/L) olarak verilmiştir. Örnekler'de Mo, Ni, Fe ve Zn miktarının önemli oranda olduğu tespit edilmiştir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2. 1. Asfaltit : Tanımı ve Genel Bilgiler

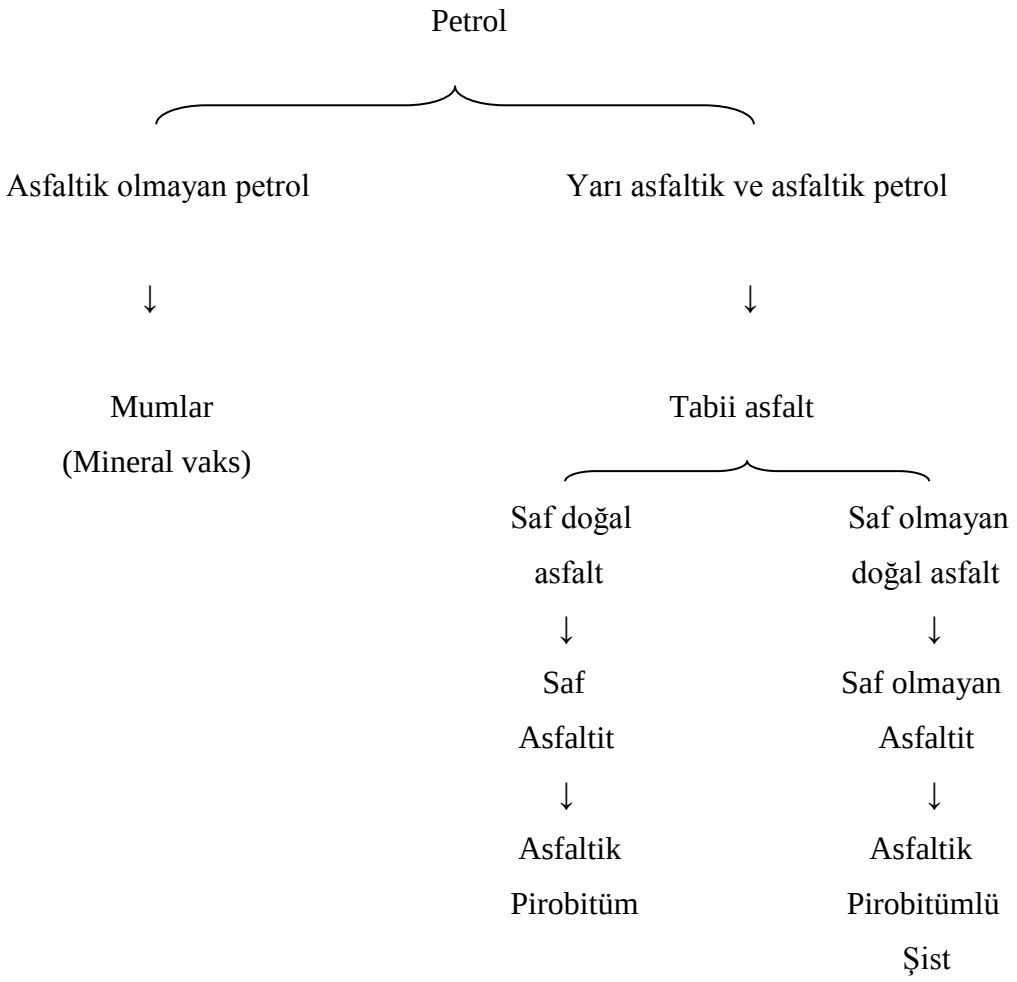
2.1.1. Tanımı

Asfaltitler petrol kökenli olup, Mo, Ni, V gibi kıymetli metallerin yanısıra U ve Th gibi bazı radyoaktif metalleride içeren potansiyel hidrokarbon kaynaklarıdır. (Karayigit ve Querol 2002)

Genel anlamda asfaltitleri, derinlerde bulunan sıvı veya yarı sıvı haldeki asfaltik materyallerin hidrostatik basınç, gravitasyon, sıcaklık gibi sebeplerle taşınarak, yarık, çatlak ve boşluklara yerleşmesiyle oluşan maddeler şeklinde ifade edebiliriz (DPT 2001).

Asfaltit, petrolün metamorfoz denilen bir değişimi sonucu oluşmuş maddelerdendir. Zaman, ısı, basınç gibi faktörlerin ve aynı zamanda komplike kimyasal tepkimelerin rol oynadığı bu değişim sonucu oluşan asfaltitler, nispeten sert (2-3 sertlikte), 1-1,1 g L^{-1} yoğunlukta, uçucu olmayan, temel itibariyle hidrokarbonlardan oluşan, oksijenli bileşikleri ve kristalleşen parafinleri içerisinde bulundurmayan veya çok az bulunduran koyu renge sahip (siyah parlak veya donuk parlak) katı maddelerdir. Kayaç çatlaklarında birikmiş veya damar şeklinde bulunurlar.

Asfaltit maddelerinin petrol orjinli olduguna dair en kesin ispat, linyitin ihtiva ettiği oksijen miktarının (% 3 - 44), asfaltit maddelerindeki oksijen miktarından (yaklasık % 3) çok daha fazla olmasıdır (Kural ve Pişkin 1988; Kural 1991).



Şekil 2.1. Metamorfozun ilerleyiş derecesine göre açığa çıkan asfaltik maddeler (Orhun 1969)

Metamorfoz ise kısaca şöyle açıklanabilir . Yarı asfaltik ve asfaltik petrol, bir zaman süresi içinde gaz gibi hafif bileşenlerini kaybederek ısı ve basıncın etkisi altında, ortamdaki metal oksitlerin katalitik etkisi ile bir takım kompleks kimyasal ve fiziksel degisikliğe ugrar (oksidasyon, sülfürizasyon, polimerizasyon, kondenzasyon gibi) ve çeşitli yapılardaki asfaltik maddeleri oluşturur. Bu değişim esnasında hidrokarbonlar, hidrojen kaybına uğrarlar, karbonca zenginleşirler ve yukarıda değinilen kimyasal tepkimeler sonucunda daha yüksek molekül ağırlıklı kompleks molekülleri meydana getirirler. Bunlar ya tamamen saftırlar ya da çok az mineral bulundururlar.

Petrol, metamorfizma etkisinde önce koyu renkli, ısıtılınca eriyebilen, bir dereceye kadar uçucu olmayan ve karbon sülfürde yüksek ölçülerde çözünebilen tabii asfaltlara çevrilir. Daha sonra koyu renkli, ısıtılınca oldukça zor eriyen, uçucu olmayan ve karbon sülfürde çözünen katı asfaltlara, en nihayetinde ise siyah, katı, ısıtılınca erimeyen, karbon sülfürde çözünmeyen ve uçucu olmayan asfaltik pirobitümlere dönüşür. Bu sıralamaya göre tabii asfaltların, metamorfizmanın en etkisiz birinci aşamasında oluşmaları sebebiyle bir buharlaşma işlemi sonucu meydana geldiği düşünülebilir.

Asfaltik pirobitümler ise metamorfizmanın en etkili son aşamasında olusurlar. Metamorfizmanın ileri aşamalarında oksidasyon, polimerizasyon ve kondensasyon olayları olur. Hidrokarbon molekülleri, molekül agırlıgı yüksek olan daha kompleks moleküller haline dönüşürler. Bu nedenle asfaltik pirobitümler buharlasmadan çok bir reaksiyon ve dönüşüm ürünleridir (Kural ve Pişkin 1988; Kural 1991).

2.1.2. Doğada Bulunuş Şekilleri

Asfaltik maddelerin yerleşmesi, petrolün yer değiştirmesine neden olan, gaz ve hidrostatik basınç, sıcaklık, gravitasyon v.b. gibi etkenlerle ilgili olup, bunun sonucu hareket eden sıvı- yarı sıvı durumdaki asfalt, çeşitli yapılara yerleşir veya yüzeye kadar çıkarak yüzeyde akar. Bunların doğadaki bulunuş şekilleri ise aşağıdaki gibidir. (MTA 1990).

1) Yüzeyde alana: Sızıntı, göl ve sıvama şeklinde görülür.

a) Sızıntı: Sıvı haldeki asfalt veya petrol kırık, yarık ve faydan yüzeye sızar

b) Göl: Yüzeye sızan büyük ölçekli sıvı veya yarı sıvı asfaltın geniş alana yayılarak göl oluşturması şeklidir.

c) Sıvama: Asfaltik maddenin mostradan güneş ısısı ve basınç ile kurtulması sonucu yamaç aşağı akarak, yamaçta asfaltla sıvanmış yüzey oluşturulmasıdır (MTA 1990).

2) Enprenye Kayaçlar: Bunlar, başlıca iki şekildedir.

Örtü kayanın aşınması ile bazı uçucuların başkalaşması sonucu geriye kalan asfaltik maddenin katılaşması. Alttaki tabakalar içindeki sıvı asfaltın basınç veya kapilarite ile üsteki kayaların gözenek veya çatlakları içine girmesi halidir (MTA 1990).

3) Dolgu yapılar: Asfaltitlere çoğunlukla bu tür yapılarda rastlanır. Bunlar;

Fay ve çatlak dolguları: Tektonik hareketlerle oluşan açık fay ve çatlakların basınç etkisi ile asfaltik madde tarafından doldurulması sonucu oluşur. Güneydoğu Anadolu'daki asfaltit oluşumları bu tür oluşumlardır.

Yatay kaymaların neden olduğu dolgular: Bunlar iki tabakanın birbiri üzerinden kaymasıyla oluşan boşlukların asfaltik madde ile dolması sonucu oluşur (MTA 1990).
4-) Sedimanter şekilli yataklanmalar: Önceden oluşmuş asfaltik madde birikimlerinin daha sonra çökeller tarafından örtülmesi ile meydana gelirler (MTA 1990).

2.1.3. Genel Özellikleri

Doğal asfaltların erime noktası yaklaşık 15-160ºC' iken, asfaltitler 200-315ºC gibi yüksek sıcaklıklarda erirler. Mohs sertlik cetveline göre doğal asfaltların sertliği 1 ve daha az iken, asfaltitlerin sertliği ise 2-3 arasındadır.

Asfaltitler ile asfaltik pirobitümler arasındaki en önemli ayırt edici özellik ısı etkisiyle eriyebilme ve karbon sülfürde çözünebilme özelliğidir. Asfaltitlerin, ısı etkisiyle erimesi ve karbon sülfürde çözünmesi sağlanabilir. Asfaltik pirobitümler ise, ısıtılınca erimezler ve karbon sülfürde çok az çözünürler (Orhun 1982). Asfaltitin bir diger önemli ayırt edici özelligi ise düsük oksijen içerigidir (Hiçyılmaz ve Altun 2006).

Asfaltitler koyu renkli, nispeten sert ve uçucu olmayan katı maddelerdir. Hidrokarbonlardan oluşmuş olup, oksijenli bileşikleri ve kristalleşen parafinleri içermezler yada çok az içerirler (Orhun 1982). Asfaltik pirobitümler yüksek sıcaklıkta sıvılaşmadan şişerek kimyasal parçalanmaya ugrarlar (Kural 1991).

Asfaltitin ısıl değeri (18000 kJ/kg) (Tüsiad 1998), yaklaşık erime sıcaklığı ise 200-315ºC'dir. Karbon disülfid ile çözünebilirler. Mesozoik-Senozoik yaslı asfaltit rezervleri önemli miktarda kuvars, pirit, karbonat ve kil mineralleri içerir (Hiçyılmaz ve Altun 2006).

2.1.4. Kullanım Alanları

Güney Doğu Anadolu bölgesinde bulunan asfaltitler 4500-5000 kcal/kg gibi bir ısı değerine sahip olduğu için önceleri çoğunlukla ısınma amaçlı kullanılmaktaydı; ancak son zamanlarda yapılan çalışmalar neticesinde asfaltitler geniş bir kullanım alanına kavuşmuştur.

Asfaltitler, elektrik enerjisi üretimi yapan bir termik santralde yakıt olarak kullanılabilir. Asfaltit, iz elementlerin bir kaynağı olarak kullanılabilir, piroliz yöntemiyle hafif hidrokarbon gazları, katran, ve yüksek kaliteye sahip yakıt çarı (char) gibi değerli ürünlere dönüştürülebilir (Hiçyılmaz ve Altun 2006; Elbeyli Yakar 2006).

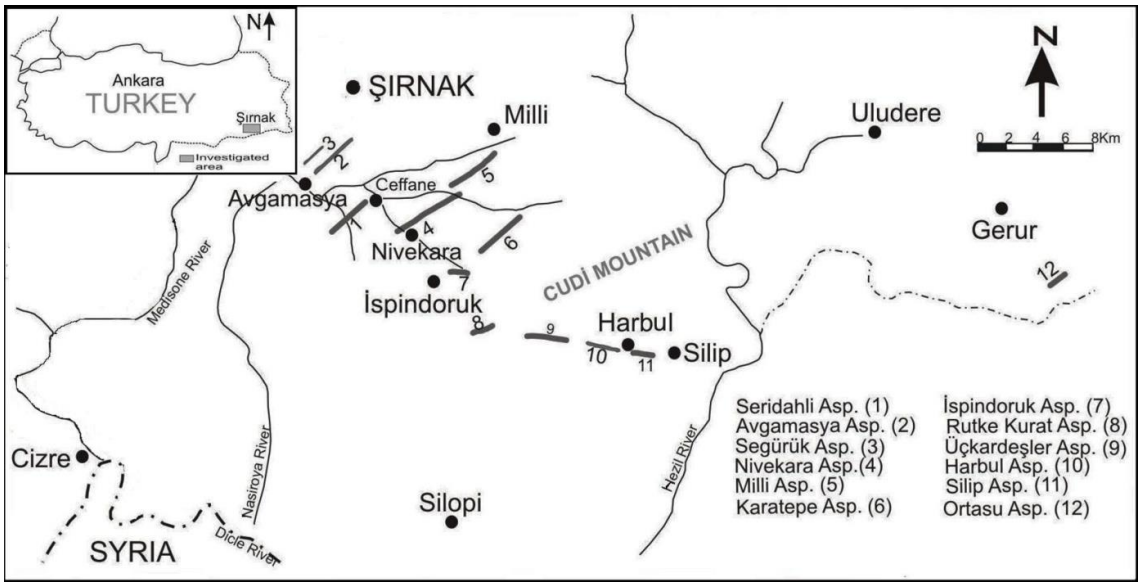
Asfaltitler ayrıca boya, vernik, yol inşası, otomobil lastiği, yer döşemesi, su geçirmez kablolar, paslanma önleyici örtü boyaları, elektrik izolasyonu, mürekkep v.b. günümüzde binlerce kullanım alanı bulunan maddelerin üretiminde kullanılırlar. Ham petrol gibi bazı rafine işlemlerinden sonra sentetik gaz, sıvı yakıt, amonyak ve sülfür elde edilebilir. Aynı zamanda güç tesislerinde elektrik enerjisi üretimi için de kullanılabilir. Dünyada, asfaltit küllerinden vanadyum, nikel ve uranyum üretilebilir, fakat Türkiye'de Silopi Bölgesinde sınırlı rezerv olduğundan dolayı bu tip üretimin ekonomik olmayacağı düşünülmektedir (Kök ve ark. 2005).

2.2. Türkiye'deki Rezervler

Türkiye'deki önemli asfaltit filonları, aynı zamanda petrol üretimi yapılan Güneydoğu Anadolu Bölgesinde Şırnak il sınırları içinde yer almaktadır.

Bunlardan Şırnak yöresindekiler; Avgamasya, Milli, Seridahli, Karatepe, Nivekara, İspindoruk, Segürük, Şırnak-Silopi yöresindekiler ise; Harbul, Üçkardeşler, Silip ve Rutke-karat filonlarıdır (MTA 1990). Bu filonlar yaklasık 1700 km^2'lik bir alanı kapsamaktadır. Türkiye bulunan asfaltit rezervleri yaklasık 80 milyon ton'dur (Hiçyılmaz ve Altun 2006).

Bu rezervlerin 45 milyon tonu görünür rezerv, 29 milyon tonu muhtemel rezerv ve 6 milyon tonu ise mümkün rezerv olarak belirlenmistir (Ünalan 2003). Ayrıca Uludere-Ortabağ filonundan da söz edilebilir. Bunların dışında fazla önemli olmayan diğerleride; Şırnak-Hebiş, Dergül, Ceffane, Gündükiremo; Besiri, Mardin – Gercüş, Şikeftikon zuhurlarıdır.



Şekil 2.2. Şırnak bölgesinde bulunan asfaltit sahalarını gösterir harita (MTA 1990)

2.2.1. Harbul Filonu

Harbul filonu Silopi'nin güneydoğusunda Beşbin (Görümlü) ve Harbul (Aksu) köyleri arasında yer alır. Harbul filonu daha önceki çalışmalarda A ve B sektörüne ayrılarak incelenmiştir. 1986 yılından itibaren B sektörü Silip filonu olarak adlandırılmıştır. Harbul filonu ile ilgili ilk çalışmaların başlaması 1940'lı yılların başlarıdır; ancak ayrıntılı ve sondajlı çalışmalara 1976 yılının başında başlanabilmiştir. Filon Gerçüş formasyonu içinde kuzeybatı-güneydoğu yönünde gelişmiş bir çatlak dolgusu şeklindedir. Uzunluğu 1785 m. genişliği batıda 2.00-55.00 m. arasında değişmekte, orta bölümde ortalama 50 m., doğu kesiminde ise ortalama 14.50 m.dir. Bu çalışmalar sonucu Harbul filonununda ortalama 300 m. derinliğe kadar olan kısmı için 17.914.000 ton görünür, 7.851.000 ton muhtemel olmak üzere toplam 25.765.000 ton asfaltit rezervi hesaplanmıştır. Türkiye Kömür İşletmeleri (TKİ) tarafından hesaplanan 150 m. derinliğe kadar olan açık işletme rezervi ise 7.000.000 tondur (MTA 1990).

2.2.2. Silip Filonu

Harbul filonunun 1 km. doğusundadır. Yapılan çalışmalar sonucu Silip asfaltitlerinin yataklanma şeklinin diğer filonlardan farklı, ince kenarlı bir mercek şeklinde olduğu anlaşılmıştır. Uzunluğu yaklaşık 410 m, genişliği ise 200 m. dolayındadır. Kalınlığı 5-52 m. arasında değişmekte olup, kenarlara doğru

incelmektedir. 1986 yılı sonuna kadar yapılan tüm sondajların değerlendirilmesi sonucu Silip filonunda 3.070.950 ton görünür, 1.335.364 ton muhtemel olmak üzere toplan 4.406.314 ton asfaltit rezervi belirlenmiştir (MTA 1990).

2.2.3. Üçkardeş1er Filonu

Harbul filonunun 4 km. batısında aynı doğrultuda yer alır. Filon üzerindeki ayrıntılı çalışmalar 1980-84 yılları arasında yapılmıştır. Üçkardeşler filonu Gercüş formasyonu içinde tabakalanmaya uygun olarak gelişmiş tek bir çatlak dolgusu şeklindedir. Uzunluğu 1265 m. genişliği 2.00-75.00 m. arasında değişmektedir. Yapılan çalışmaların değerlendirilmesi ile Üçkardeşler filonunda 9.850.000 ton görünür, 10.900.000 ton muhtemel olmak üzere toplam 20.750.000 ton asfaltit rezervi hesaplanmıştır (MTA 1990).

2.2.4. Avgamasya Filonu

Filon Şırnak'ın 10 km. güneybatısındadır. İlk çalışmalar MTA Genel Müdürlüğü tarafından 1963 yılında başlatılmıştır. Avgamasya asfaltit filonu Germav formasyonu içinde batıda tek bir çatlak dolgusu, orta ve doğu bölümlerinde saçaklı huni yapısında gelişmiştir. güneybatı-kuzeydoğu uzanımla uzunluğu 3500 m, genişliği ise 35-100 m. arasında değişmektedir. Filonun üzeri 10-40 m. arasında değişen yanık marn ve cüruf tabakasıyla örtülüdür. Çalışmalar sonucu MTA Genel Müdürlüğü tarafından yapılan fizibilite etüdüne göre Avgamasya filonunda 150 m. derinliğe kadar 7.481.000 ton görünür, 643.000 ton muhtemel olanak üzere toplam 8.154.000 ton açık işletmeye elverişli asfaltit rezervi belirlenmiştir. Bunun 7.000.000 tonu işletilebilirdir (MTA 1990).

2.2.5. Milli Filonu

Şırnak'nın 10 km güneydoğusunda, Uludere yolu üzerindeki Milli Karakolunun güneyindedir. Filonun ilk defa MTA Genel Müdürlüğü tarafından 1964 yılında "Aca köy zuhuru" olarak prospeksiyonu yapılmıştır. Lokal olarak ağaç yapısında saçaklıdır. Uzunluğu 3500 m, genişliği 0,30-13,00 m. arasında değişmektedir.

Yapılan çalışmalarla 200 m. derinlik için toplam 6.500.000 ton asfaltit rezervi belirlenmiştir. Bu rezervin 2.000.000 tonu görünür, 2.900.000 tonu muhtemel ve 1.600.000 tonu da mümkün rezervdir (MTA 1990).

2.2.6. Karatepe Filonu

Şırnak - Anılmış (Gündükromo) köyünün yaklaşık 2.3 km. kuzeydoğusundadır. Uzunluğu 2950 m., genişliği 1.50-12.00 m. arasında değişmekte olup, ortalama 5.50 m.dir. Yapılan çalışmalar sonucu 200 m. derinlik için yaklaşık 500 bin ton görünür, olmak üzere yaklaşık toplam 5 milyon ton asfaltit rezervi olduğu tespit edilmiştir (MTA 1990).

2.2.7. Seridahli Filonu

Avgamasya (Toptepe) köyüne bağlı Seridahli mahallesinin 1 km. güneydoğusundadır, kuzeydoğu-güneybatı uzanımlı ve 2750 m. uzunluğunda bir ana ve iki yan filondan oluşmuştur. Genişliği 0.45-14.30 m. arasında değişmektedir. Kuzeydoğu ucunda yaklaşık 200 m. uzunluğunda ve 3.50 m. genişliğinde, Güneybatı ucunda da 220 m. uzunluğunda ve 4-5 m genişliğine sahip iki tali filon bulunmuştur. Filon üzerinde yapılan yarma ve sondaj verilerinin değerlendirilmesi sonucu, Seridahli filonununda 3.533.868 ton görünür, 1.254.502 ton muhtemel, 1.279.202 ton mümkün olmak üzere toplam 6.067.572 ton asfaltit rezervi belirlenmiştir. Ayrıca Seridahli filonuna ait asfaltitler ve çevre kayaçlardan alınan örnekler üzerinde yapılan toplam organik karbon, piroliz, ekstraksiyon ve gaz kromatografisi analizleri sonucunda;

a) Asfaltik maddelerin atmosferik koşullarda bozulmadığı,

b) Asfaltitleri çevreleyen kayaçların petrol oluşumu için yeterli olgunlaşmaya ve kaynak kaya potansiyeline sahip olduğu,

c) Asfaltitlerde doymuş hidrokarbonların oldukça fazla oranda bulunduğu saptanmıştır (A.Uluşahin 1988).

2.2.8. Nivekara Filonu

Filon Şırnak-Güllündür köyünün Nivekara mahallesinin yaklaşık 1 km. kuzey batısındadır. Uzunluğu 1285 m., genişliği 0,40-11.80 m. arasında (ortalama 4,50 m.) değişmektedir.

Çalışmalar sonucu 200 m. derinlik için 300.000 ton görünür, 1.000.000 ton muhtemel ve 700.000 ton mümkün olmak üzere toplan 2.000.000 ton asfaltit rezervi belirlenmiştir (MTA 1990).

2.2.9. Segürük Filonu

Şırnak-Cizre karayolu üzerinde Şırnak'a yaklaşık 7 km. mesafededir. Segürük filonu germav formasyonu içinde ağaç yapısı şeklinde gelişmiş bir çatlak dolgusudur.

Filonda 1938 yılı öncesi yapılan çalışmalarla 550.000 ton görünür, 450.000 ton muhtemel olmak üzere toplam 1.000.000 ton asfaltit rezervi belirlenmiştir (MTA 1990).

2.2.10. İspindoruk Filonu

Şırnak'ın güney doğusunda İsfindoruk ve Gündukrema (Anılmış) köyleri arasındadır. Uzunluğu 1250 m., genişliği ise 4-15 m. arasında değişmektedir. İspindoruk filonunda 100 m. derinlik için 100.000 ton görünür, 500.000 ton muhtemel ve 500.000 ton mümkün olmak üzere toplam 1.100.000 ton asfaitit rezervi hesaplanmıştır (MTA 1990).

2.2.11. Rutkekurat Filonu

Silopi'nin kuzeyindeki Cudi dağı üzerinde yer alır. Bazı bölümleri kireçtaşı bloklarıyla ayrılmış şekilde saçaklı yapı gösterir. Uzunluğu 1500 m. genişliği 0.50-20.00 m. arasında değişmektedir. Yapılan yarmalardan yararlanılarak daha elverişli genişlik sunan 800 m.lik uzanım ve 50 m. derinlik için yaklaşık 1 milyon ton, asfaltit rezervi tespit edilmiştir (MTA 1990).

2.2.12. Uludere-Ortasu Filonu

Şırnak-Uludere'nin yaklaşık 20 km. güneydoğusunda Ortasu köyü yakınlarında yer alır. Uzunluğu 230 m., genişliği ise 6-25 m. arasında değişmektedir. Yapılan çalışmalar sonucu Ortasu asfaltit filonunda 551.278 ton görünür, 53.707 ton muhtemel olmak üzere toplam 604.985 ton asfaltit rezervi belirlenmiştir (MTA 1990).

2.3. Türkiye'deki Asfaltitlerin Sınıflandırılması

Güneydoğu Anadolu'daki asfaltik oluşlarının sınıflandırılması F.Orhun (1969) tarafından karbon sülfürdeki çözünürlük değerleri üzerine dayandırılmıştır. Karbon sülfürde çözünürlük değerleri (su ve mineral maddesiz esasta) % 15'e kadar olanlar asfaltik pirobitüm, % 15-25 arasındakiler asfaltik pirobitüme yakın karakterdeki madde , % 25-90 arasında olanlar asfaltit ve asfaltik pirobitüm arasındaki madde olarak kabul edilmiştir.

Filonlara ait örneklerin incelenmesi sonucu;

Avgamasya filonu	: Asfaltik pirobitüma yakın özellikteki madde,
Milli	: Asfaltik pirobitüm (Mineral maddeyle birleşmiş)
Seridahli	: Asfaltik pirobitüm (Mineral maddeyle birleşmiş)
Nivekara	: Asfaltik pirobitüm (Mineral maddeyle birleşmiş)
Anılmış – İspindoruk	: Asfaltik pirobitüm (Mineral maddeyle birleşmiş)
Segürük	: Asfaltik pirobitüme yakın özellikteki madde,
Ortasu	: Asfaltik pirobitüm
Rutkekurat	: Asfaltik pirobitüm
Harbul ve Silip	: Asfaltit ve asfaltik pirobitüm arasındaki madde
Üçkardeşler	: Asfaltit ve asfaltik pirobitüm arasındaki madde

olarak sınıflandırılmışlardır (Orhun 1969).

Çizelge 2.1. Asfaltit filonları ve rezerv miktarı (MTA 1990)

SAHA ADI	REZERV (1000 ton)				
	Görünür	Muhtemel	Mümkün	Toplam	İşletilebilir
Silopi Harbul	17914	7851	-	25765	7000
Silopi Silip	3071	1335	-	4406	-
Silopi Üçkardeşler	9472	10881	-	20352	-
Avgamasya	7481	673	-	8154	7000
Milli	2000	2900	1600	6500	-
Karatepe	500	2000	2500	5000	-
Seridahli	3534	1254	1279	6067	-
Nivekara	300	1000	700	2000	-
İspindoruk	100	500	500	1100	-
Segürük	550	450	-	1000	-
Rutkekurat	-	-	1000	1000	-
Uludere Ortasu	551	53	-	604	-
TOPLAM	45473	28897	7579	81949	14000

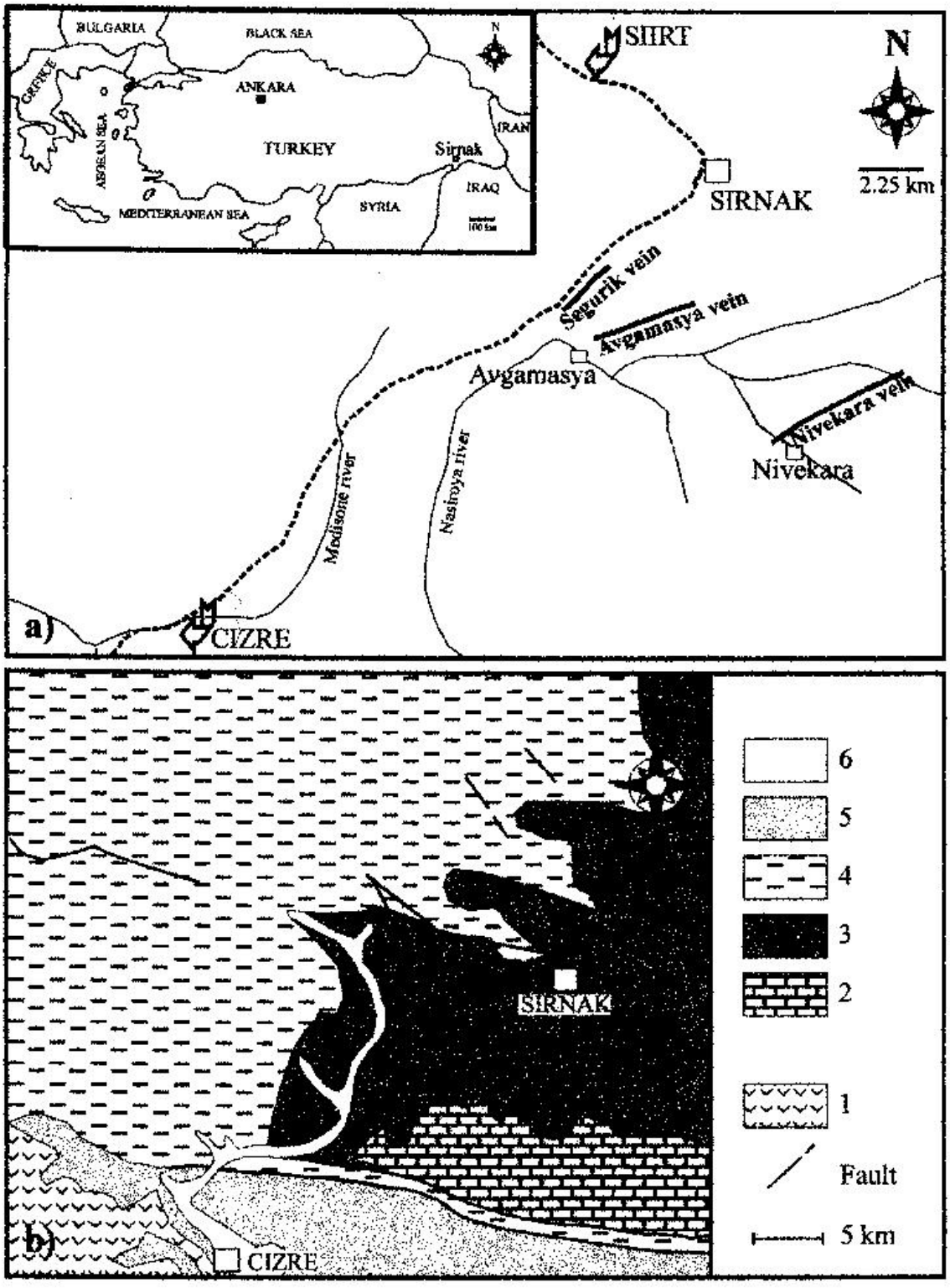
Farklı asfaltit damarları, asfaltik materyallerin konumuna, jeolojik formasyona ve metamorfizma derecesine bağlı olarak farklı fiziksel ve kimyasal özellikler göstermektedir (Ballice 2002).

Çizelge 2.2. Asfaltitlerin Kimyasal Özellikleri (MTA 1990)

Saha Adı	Su (%)	Kül (%)	Uçucu Madde (%)	Sabit Karbon (%)	Yanar Kükürt (%)	Külde Kükürt (%)	Toplam Kükürt (%)	Alt Isı Değeri Kcal/kg
Harbul	0,88	35,93	48,86	13,20	3,86	4,37	8,23	5540
Silip	1,35	36,25	49,66	12,76	3,91	4,09	8,10	5485
Üçkardeşler	1,21	35,55	48.77	14,47	4,00	3,70	7,70	5474
Avgamasya	0,47	39,68	-	-	-	-	5,64	3975
Milli	2,13	47,387	29,41	-	-	-	4,01	3400
Karatepe	3,58	42,56	19,44	-	-	-	3,48	3695
Seridahli	0,22	46,77	25,18	27,295	-	-	4,92	3174
Nivekara	5,40	42,72	32,29	-	-	-	5,83	3374
Segürük	1,20	38,80	44,93	-	-	-	6,36	4500
İspindoruk	0,33	51,93	20,80	-	-	-	4,76	3252
Rutkekurat	3,60	42,12	-	-	-	-	4,40	3250
Uludere Ortasu	0,40	46,03	28,44	25,13	3,22	1,86	5,08	3108

Tespit edilen yataklar çoğunlukla filon şeklinde Şırnak çevresinde görülmektedir. M.T.A tarafından yürütülen çalışmalarda ince yarıklardaki oluşumların kayda değer bir öneme sahip olmadığı belirtilmiştir. Bununla birlikte, Cudi Sariyajı olarak isimlendirilen ters fayın içinde ve altında 6 tane filon (Harbul, Besiri, Kasrik, Kalük-Sivit, Gercüş, Teffi) belirlenmiştir. Aynı ters fayın tavan kısmında ise 10 tane filon (Avgamasya, Milli, Seridahli, Segürük, Herbis, Nivekara, Ceffane, Gündüküremo, Dergül, Navyan) saptanmıştır. Bu isimlerle anılan filonlardan bazıları bir dizi filonlar şeklindedir. Ayrıca faylarla parçalanmış sahalarda yapılan incelemelerde de Sikeftikan olarak isimlendirilen filon mühim görülmüştür. Bu filonlar içerisinde rezerv bakımından, bulunduğu yer, şekil bakımından ve nitelik bakımından en değerlisi Avgamasya filonudur (URL-1 www.maden.org.tr/resimler/ekler/74bfc5f6b72706f_ek. pdf).

Isıl degerleri 3000-5600 kcal/kg arasındadır (Köksoy, 1985). Avgamasya damarının basitlestirilmis haritası Şekil 2.3'de verilmistir (Karayigit ve Querol 2002).



Şekil 2.3. a) Avgamasya bölgesinin lokasyonu ve basit jeolojik haritası (Karayigit ve Querol 2002).

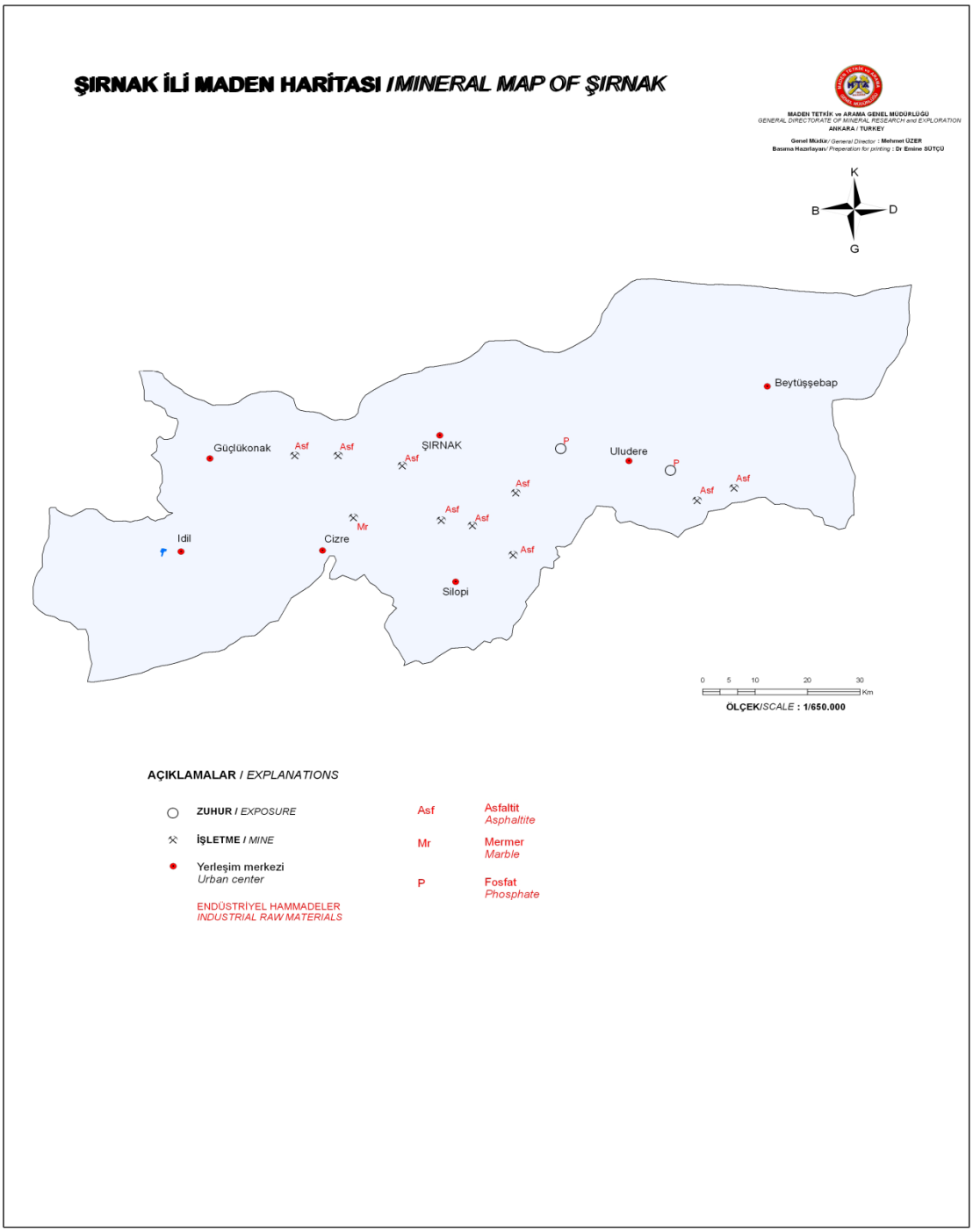
b) Sırnak ilinin basit jeolojik haritası (1 : bazalt, dolerit ; 2 : Jura, Kratese ; 3 : Üst Kratese-Paleosen ; 4 : Eosen ; 5 : Alüvyon)

Bu bölgedeki Milli, Seridahli, Karatepe, Nivekara, Segürük ve Avgamasya filonlarında asfaltit üretimi yapılmaktadır. Avgamasya damarı 15-100 m genisliğinde ve 3500 m uzunluğundadır (DPT 2001).



Şekil 2.4. Asfaltit Sahasını Gösterir Fotoğraf (Ciner 2010)

Türkiye asfaltit damarlarında yılda yaklaşık olarak 35000 ton üretim yapılmaktadır. Üretim temelde açık işletme şeklinde yapılmaktadır. Buradan çıkan asfaltit herhangi bir fiziksel temizleme işlemi yapılmaksızın, doğrudan yerel ısınmada kullanılmaktadır. Bu asfaltitler kül ve sülfür içerikleri yüzünden düşük kalitededir.



Şekil 2.5. Şırnak İli Maden Haritası (URL-2 www.mta.gov.tr/v2.0/turkiye_maden/maden_potansiyel_2010/Sirnak_Madenler.pdf)

2.4. Türkiye'deki Üretim ve Tüketim Miktarları

Asfaltit üretimi, talebi karşılayacak sekilde 2000-2020 yılları arasında her yıl sabit olarak 100.000 ton olarak belirlenmiştir (DPT 2001; Akkoyunlu 2005). Resmi verilere göre, 1982 yılında 860.000 ton üretim yapılır iken, 2001 yılında 31.000 ton ve 2002 yılında ise 5.000 ton üretim yapılmıştır (Ünalan 2003). Bu yıllar arasında üretimde bir düşüş olduğu tespit edilmiştir. 2002 yılından itibaren ise asfaltit üretimi artmaya başlamıştır (DPT 2001; Akkoyunlu 2005). Tüketime göre üretim yapıldığından üretim miktarları aynı zamanda tüketim miktarlarını da vermektedir.

2.5. Analiz Yöntemleri

Gıda, çevre v.b örneklerin ağır metal tayininde düşük duyarlık ve matriks etkisi gibi zorluklar vardır. Asfaltitlerdeki metallerin yapısını tespit etmek için ekstraksiyon yöntemleri geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden yararlanarak metalin bulunuş şekli tespit edilecektir. Çünkü toksik metaller suda kolayca çözünürse canlı sağlığını tehdit eder (Aydin 2013).

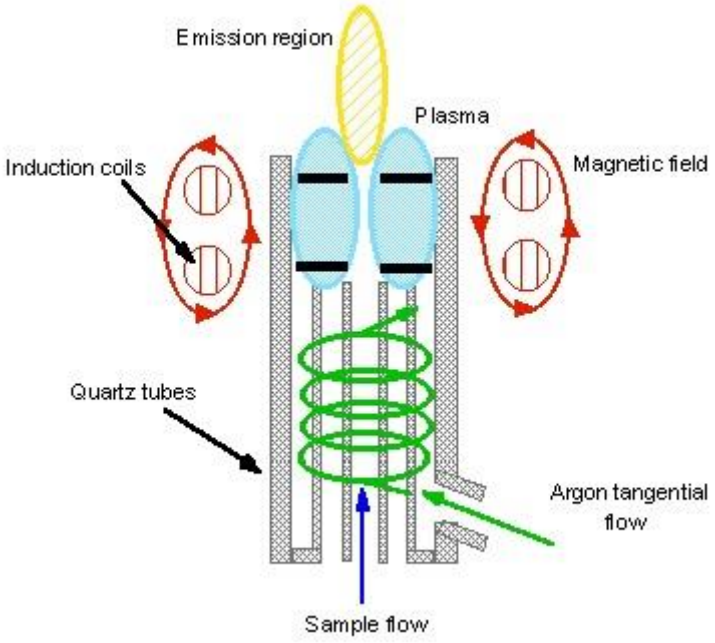
Asfaltit örneklerinin içindeki metal miktarları oldukça az olduğundan analizler ICP-OES, ICP-MS gibi düşük miktarları analiz edebilen cihazlarla yapılmalıdır. Bu nedenle çalışmamızda ICP-OES ve ICP-MS cihazları ile analizler yapılmıştır.

2.5.1. İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES)

İndüktif olarak eşleşmiş plazma, en genişi 2,5 cm çap'a sahip, iç içe geçmiş üç kuartz tüpten (torch) oluşmaktadır. En dıştaki tüp, sisteme dakikada 15 L argon gazı taşıyarak plazmayı besler, korur ve soğumasını sağlayarak kuartz tüpünün erimesini önler. Ortadaki tüp, organik numuneler ile çalışırken yardımcı gaz olarak plazmaya 1L/dk argon gazı taşır. En içteki tüp ise 0,3-1,5 L/dk aralığında numuneyi plazmaya taşır (Kacar ve İnal 2008; Atakuru 2009; Keleşoğlu 2011).

ICP-OES'nin çalışma esası şu şekildedir: Argon gazı, metal indükleme sarmalından geçer ve bir radyo frekans (RF) jeneratörü ile uyarılır. Radyo frekans elektrik akımı, sarmalın içine yerleştirilmiş kuartz tüplerden geçerek manyetik bir alan oluşturur. Tesla sarmalından çıkan kıvılcım çekirdek elektron ve iyonlar oluşturur.

Elektronların kuvartz tüp içinde dairesel yörüngelerde hareket etmeleri için manyetik alan vasıtası ile hızlanmaları sağlanır. Elektronların gaz ile çarpışmasıyla enerji aktarılır ve böylelikle gaz ısınır (Gülşen M. ve Şen S. 2014). Elektromanyetik indüksiyonla Argon gazının sıcaklığı 10.000 K seviyelerine ulaştırılır. Bu seviyelere ulaşan sıcaklık, yüksek konsantrasyonlarda uyarılmış atom ve iyonların oluşmasını sağlar. ICP-OES cihazı atomik emisyon spektrometresinin yüksek sıcaklıktaki plazma ile donatılmasıyla geliştirilmiştir. Cihazın çalışma esası, genellikle çözelti halindeki örnek, aerosol haline getirilerek, 6000-10000 ^{0}K civarı sıcaklığa sahip argon gazından oluşan plazmaya gönderilir. Plazma içinde aerosol tanecikleri kuruyup, parçalanır böylelikle moleküler bağlar kırılır, atom ve iyonlar oluşur. Oluşan bu atom ve iyonlar plazma içinde uyarıldıktan hemen sonra kendilerine özgü dalga boylarında ışınım yaparak yeniden eski enerji seviyelerine dönerler. Plazmada uyarılmış duruma geçen elementlerin yaydıkları ışınlar uygun bir emisyon spektrometresi ile ölçülerek çözeltideki elementlerin miktar tayinleri yapılır. Aynı anda birden fazla element tayin edilebilir. Gözlenebilme sınırları µg/L düzeyindedir (Daşdemir 2008; Atakuru 2009, Keleşoğlu 2011).



Şekil 2.6. ICP-OES Plazma Torch'un şematik gösterimi (URL-3 https://www.uam.es/docencia/quimcursos/Scimedia/chem-ed/spec/ atomic/emission/icp.htm)

2.5.2. İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma - Kütle Spektrometresi (ICP-MS)

Analitik bir cihaz olarak ICP-MS iki üniteden oluşmaktadır; indüktif olarak eşleştirilmiş plazma (ICP) ve kütle spektrometresi (MS). Analize alınan numunedeki elementler ICP'de iyonlaştrıldıktan sonra kütle spektrometresine gönderilirler ve burada kütle/yük (m/z) oranlarına göre ayrıştırılıp ölçülürler. ICP-MS'de kullanılan plazma optik emisyon spektrometrideki Ar plazma ile aynıdır. Periyodik çizelgedeki bir çok elementin birinci iyonlaşma enerjileri Ar'un iyonlaşma enerjisinden (15.76eV) küçük olduğu için elementler plazma içerisinde daha çok (+1) yüke sahip pozitif iyonlara dönüşürler (Eroğlu 1998).

Bir ICP-MS cihazında analizler şu şekilde yapılmaktadır. Örnek çözelti peristaltik pompa yardımı ile sisleştiriciye ulaştırılır ve aerosol haline dönüştürülür. Oluşan aerosol, taşıyıcı gaz Argon ile ICP kısmına taşınır; burada atomlaştınlır ve iyonlaştırılır. Cihazın MS kısmında örnekleyici (sampler) ve sıyırıcı (skimmer)'dan oluşan su soğutmalı iki aktarıcı koni vardır. İyonlar bu koniler vasıtasıyla atmosferik basınçtaki ICP'den yüksek vakum bölgesine çekilir. İyon lens sistemi ile odaklanan iyonlar kütle analizörüne gönderilir ve burada m/z oranlarına göre ayırılır. Kütle seçici (quadrupole mass fılter) belirli bir zaman diliminde sadece belirli m/z oranına sahip iyonların geçişine izin verir. Bu iyonların şiddeti detektör ile sırayla hesaplanır. (Eroğlu 1998). ICP-MS'in bir çok kullanım alanı olmasına rağmen başlıcaları şu şekildedir. Silah Sanayisi (mermi atıkları, madde karakterizasyonu, zehirler), Gıda ve Çevre analizleri, Klinik (kan, saç, idrar v.b.) gibi analizler ve toprak analizleri.

2.6. Spektroskopik Analizlerde Elementlerin Kantitatif Tayini

2.6.1. Kalibrasyon Eğrilerinin Kullanılması

Atomik absorbanslar teorikte Beer yasasına uyar. Başka bir deyişle ölçülen absorbans doğrudan konsantrasyonla orantılıdır. Bununla birlikte çoğu durumda bundan sapmalar tespit edilir. Bu sebeple, tayinler için kalibrasyon grafiği çizilir ve grafiğin doğrusal olduğu aralıkta çalışmalar yapılır. Aksi durumda çok hatalı sonuçlar elde edilir. Bununla da yetinilmez her defasında tayini yapılan numunenin konsantrasyonun altında ve üstünde iki standardın absorbansı ölçülür. Bulunan değerlerin kalibrasyon eğrisinde yerine oturup oturmadığının kontrolü yapılır. Standarttan elde edilen bu

değerlerin kalibrasyon eğrisinde yerlerine oturmamaları ne kadar bir fark oluşturuyorsa bu belirlenir, bilinmeyen numunedeki elementin tayininde bu fark dikkate alınır, buna göre düzeltmeler yapılır (Gündüz 2007).

2.6.2. Standart İlave Yöntemi

Standart katma metodu, genellikle örneğin içeriğinin bilinmediği ve analit dışındaki diğer maddelerin (safsızlıklar) de sinyali etkilediği durumlarda uygulanan bir kalibrasyon işlemidir. Topraklar, mineraller, ve fabrika külleri gibi örneklerin analizinde, örneğe benzer bileşimde standartların hazırlanması imkansız veya çok zordur. Bu gibi durumlarda matriks etkisini ortadan kaldırmak için "standart ilavesi yöntemi" uygulanır.

Fotometrik ve spektrofotometrik çalışmalarda en çok uygulanan yöntem, aynı miktardaki örneklere standart bir çözeltiden artan miktarlarda ilaveler yapılmasıdır. İlavelerden sonra çözelti sabit bir hacme tamamlanır ve absorbansları saptanır.

2.7. Analiz Metodlarında Bazı Analitiksel Terimler

2.7.1. Gözlenebilme Sınırı

Bir analitik yöntemin verimliliği genellikle gözlenebilme sınırı ile belirlenir. Gözlenebilme sınırı teorik olarak analitin tayin edilebilen en küçük derişimi olarak tanımlanır (Yılmaz 2006). Gözlenebilme sınırı; kör değerin standart sapmasının 3 katı olarak (3S ile) verilir.

LOD: Gözlenebilme sınırı

LOD = 3 s/m (s: standart sapma, m: eğim)

LOQ: Tespit sınırı

LOQ = 10 s/m (s: standart sapma, m: eğim)

Standart sapma ise

$$S = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{N-1}}$$

Formülüyle hesaplanır. X_i Deneysel değer X ortalama değer N=deney sayısı

2.7.2. Kesinlik

Kesinlik, bir analizde elde edilen ölçüm sonuçlarının tekrarlanabilirliğini ya da aynı yöntemle elde edilen sonuçların birbirlerine yakınlığını, benzerliğini ifade eder (Yıldız ve Genç 1993; Kılıç ve Köseoğlu 1996). Kesinlik bir metoda yada bir alete has bir özelliktir. Kesinliğin en sık kullanılan ölçüsü standart sapmadır (Yılmaz 2006).

2.7.3. Doğruluk

Ölçülen değerlerin gerçek değerlere veya kabul edilen değerlere yakınlığına doğruluk denir. Doğruluğun ölçüsü, hatanın büyüklüğü olarak kabul edilir.

Doğruluk ve kesinlik aynı şey değildir. Doğruluk, elde edilen bir sonuç ile gerçek değer arasındaki yakınlığın ölçüsüdür. Kesinlik ise aynı yöntemle elde edilen birçok sonuç arasındaki yakınlığı ifade eder (Yıldız ve Genç 1993; Kılıç ve Köseoğlu 1996).

2.7.4. Mutlak Hata

Bir Xi büyüklüğünün ölçümündeki mutlak hata E=Xi – Xt eşitliği ile verilir. Buradaki Xt, söz konusu büyüklüğün gerçek değer olarak kabul edilen değeridir.

2.7.5. Bağıl Hata

Genellikle mutlak hatadan daha faydalı bir büyüklüktür. Yüzde (%) bağıl hata şu eşitlikle tanımlanır;

$$E = \frac{Xi - Xt}{Xt} . 100$$

(Skoog-West-Holler-Crouch, 2009)

2.7.6. Tayin Sınırı

Kullanılan cihaz ile belirlenebilen asgari derişim değeridir.

2.7.7. Dinamik Aralık

Sinyalin derişimle doğrusal olarak değiştiği aralığa “dinamik aralık” denir.

2.7.8. Sinyal/Gürültü Oranı

Yapılan ölçümlerin tekrarlanabilirliği sinyal/gürültü (S/N) oranının yüksek olmasına bağlıdır. S/N oranı azalırsa % bağıl standart sapma artar ve tekrarlanabilirlik azalır. S/N oranı cihazın özelliklerine, kullanım ömrüne ve örneklemedeki başarıya bağlıdır (Yıldız ve Genç 1993; Kılıç ve Köseoğlu 1996)

2.8. Önceki Çalışmalar

Aydın F. ve arkadaşları; Asphaltit küllerinde bulunan Cu metalinin hangi formlarda bulunduğunu araştırmışlardır. Analizlerinde, metod olarak; değiştirilebilir, indirgenebilir, oksitlenebilir ve geriye kalanlar olmak üzere 4 adımdan oluşan BCR ekstraksiyon metodunu, cihaz olarakta ICP-OES cihazını kullanmışlardır. Analiz sonuçlarında Cu'nun, Değiştirilebilir, su ve asit-çözünür formlarda (19.07 mg/kg), yükseltgenebilir formlarda (17.49 mg /kg) , indirgenebilir formlarda (7.65 mg/ kg) ve geri kalan formlarda 15.73 mg/kg' olarak bulunduğu tespit edilmiştir.

Aydın I. ve arkadaşları; Asfaltit küllerinde V elementinin konsantrasyonunu ve hangi forlarda bulunduğunu analiz etmişlerdir. Analizlerde 7 adımdan oluşan bir ardışık ekstraksiyon metodu ile ICP-OES cihazı kullanılmıştır.. Bu 7 adımlık ekstraksiyon yönteminde V elementinin suda çözünür, değiştirilebilir, karbonatlı, indirgenebilir, oksitlenebilir, sülfürlü ve geri kalan formları incelenmiştir. Asfaltit'de toplam Vanadyum miktarı 546,15 $mg.kg^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Örnekteki en fazla Vanadyum'un sülfürlü formda olduğu belirlenmiştir.

Aydın I. ve arkadaşları; Harbul–Silopi sahalarından alınan asfaltitlerin, yakıldıktan sonra külleri içerisinde bulunan Fe ve Mn elementlerinin konsantrasyonunu ve hangi forlarda bulunduğunu analiz etmişlerdir. Analizlerinde, metod olarak; değiştirilebilir, karbonatlar, organik - sülfür bağlı ve geri kalan olmak üzere 4 adımdan oluşan Tessier ekstraksiyon yöntemini, cihaz olarakta ICP-OES cihazını kullanmışlardır. Analiz sonucunda Fe ve Mn konsantarasyonlarının normal çevre şartlarındaki konsantrasyonlarından daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

Aydın I. ve arkadaşları; Şırnak yöresindeki asfaltitlerin küllerinde Ni elementinin konsantrasyonunu ve hangi forlarda bulunduğunu analiz etmişlerdir. Analizlerde 7 adımdan oluşan bir ardışık ekstraksiyon metodu ile ICP-OES cihazı kullanılmıştır. Analiz sonucunda örnekteki toplam Ni konsantrasyonu 568,15 $mg.kg^{-1}$

olarak bulunmuştur. Ni türlendirilmesi için 7 adımlık ekstraksiyon yöntemi yapılmıştır. Külde Ni elementinin en çok sülfürlü yapıda (301,23 $mg.kg^{-1}$) olduğu belirlenmiştir. Geri kalan ise sırasıyla; İndirgenebilir (83,23 $mg.kg^{-1}$)> Su (77.94 $mg.kg^{-1}$)> Karbonat (35.67 $mg.kg^{-1}$)> Değiştirilebilir (28.11 $mg.kg^{-1}$)> oksitlenebilir (25.19 $mg.kg^{-1}$) ve geri kalan (16.78 $mg.kg^{-1}$) olarak tespit edilmiştir.

Babyak, Carol M. ve arkadaşları; toprak kayması ile nehre dökülen kömür uçucu küllerinden etkilenen nehir sedimentlerindeki iz elementlerin dağılımını incelemişlerdir. Çalışmalarında dört aşamalı sıralı ekstraksiyon yöntemini uygulamış olup indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) ile analizlerini yapmışlardır. Nehir dipinden elde edilen örnekler karbonat bağlı, demir / mangan oksit bağlı ve organik bağlı fazlar olarak tespit edildi. Bu çalışmada Co, Cr, Cu, Ni ve Zn elementleri için RSD değerleri düşük tespit ediliştir. Küldeki As elementi ise çoğunluğu demir ve mangan oksitler ile bağlanmış halde ve indirgeme koşulları altında serbest kalabildiği tespit edilmiştir.

Elif Varhan Oral ve arkadaşları (2016), Ülkemizde Elazığ ili Keban bölgesindeki, cevherlerde Fe, Co, Mn, Cu, Pb ve Zn metallerinin yapısını belirlemek için BCR ardışık ekstraksiyon metodunu, kullanmışlardır. Analizler ICP-OES ile yapılmış ve sonuçlar kemometrrik olarak verilmiştir. Cevherde, demir oranı oldukça yüksek bulunmuş Kobalt oranı da en düşük element olarak tespit edilmiştir.

Eric D. van Hullebusch ve arkadaşları (2005). Yaptıkları çalışmada metanojenik atık su arıtma tesislerinden alınan farklı 2 anaerobik granüler çamur örneklerindeki iz (Co, Ni, Zn ve Cu) ve major (Mn ve Fe) metallerin dağılımını incelemişlerdir. Bu çalışma farklı üç ekstraksiyon yöntemi ile yürütülmüştür. Bunlar BCR ardışık ekstraksiyon, Tessier ardışık ekstraksiyon ve Stover ardışık ekstraksiyon yöntemleridir. Anaerobik granüler çamur örneklerinde metal dağılımı analizi için en uygun metodun Tessier ardışık ekstraksiyon yöntemi olduğunu tespit etmişlerdir.

Kerolli-Mustafa, Mihone ve arkadaşları çalışmasında modifiye ettikleri BCR ardışık ekstraksiyon yöntemi ile Jarosit atıklarının ekolojik risk endeksi yöntemi ile farklı derinliklerde çevre aktivite ve atık metallerin ekolojik açıdan potansiyel zararları üzerine çalışma odaklanmıştır. Bunun için Mitrovica, Kosova'da bulunan üç Jarosit atık atık numuneleri, : 20 cm, 1 m ve 2 m. Derinlklerinden alınarak İncelenen örneklerin karakterizasyonu, X-ışını toz difraksiyonu (XRD), enerji dispersif X-ışını floresans

analizörü (EDXRF), CHN analiz cihazı, toplam organik karbon (TOC) analiz cihazı, iyon kromatografisiyle (IC) ve indüktif gibi çeşitli tekniklerle gerçekleştirildiği eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES). hesaplanan potansiyel ekolojik risk endeksine göre, Cd hareketliliği önemli çevresel etkiye sahip olduğunu belirlemişlerdir Potansiyel ekolojik risk sırası farklı derinlikte toplanan, tüm örnekler için Cd> Zn> Cu> Ni olduğunu tespit etmişlerdir.

Nyale, Sammy M. ve arkadaşları beş adımlı ardışık ekstraksiyon prosedürü ile 20 yıllık uçucu küldeki As, Zn, Pb, Ni, Mo, Cr ve Cu eser elementlerinin liç davranışlarını ve jeokimyasal bölümlemelerini araştırmışlardır. Analizde tuz eriyiği ile harç formunda bulunan 20 yıllık uçucu kül (uçucu kül:tuz eriyiği oranı 1:5) ile taze uçucu kül karşılaştırılmıştır. Eski kül numuneleri Güney Afrika Cumhuriyeti'nde kömür yakıtlı bir enerji istasyonundaki, delinmiş yeryüzünün derinliklerinde bulunan 3 noktadan alınırken taze kül örnekleri enerji istasyonundaki kül depolama silolarından toplanmıştır. Uçucu kül örnekleri sırayla şu işlemlerden geçirilmiştir; ultra saf su; amonyum asetat tampon çözeltisi (pH=7); amonyum asetat tampon çözeltisi (pH=5); Nitrik asitte hidroksilamin hidroklorit (pH=2); ve son olarak kalıntılar $HClO_4$: HF: HNO_3 asitlerinin bir kombinasyonu kullanılarak sindirilmiştir. Liç edilmeden alınan uçucu kül örneklerindeki toplam metal içeriğini belirlemek içinde $HClO_4$: HF: HNO_3 asitlerinin bir kombinasyonu kullanıldı. Eser element analizleri ICP-OES (Varian 710-OES) cihazı kullanılarak yapılmıştır. İz elementlerin en yüksek konsantrasyonu kalan (residual) kısımda olmasına rağmen (% 65.51 - % 86,34 arasında), her bir iz elementin önemli bir miktarı (% 4.42 - % 27,43 arasında) kararsız fazlarda (suda çözünür, değiştirilebilir ve karbonat kısımları) serbest bulunmuştur. Sonuç olarak çevreye ve yer altı sularına atık olarak atılan uçucu küllerden süzülen eser türlerin, zarar verici nitelikte olduğu belirlenmiştir.

Özcan N. Ve Altundağ H.; Sakarya 1. Organize Sanayi bölgesinden topladıkları 20 adet toz numunesinde Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb ve Zn analizi yapmışlardır. Analizlerinde, metod olarak; asit ekstrakte edilebilir, indirgenebilir ve oksitlenebilir olmak üzere 3 adımdan oluşan BCR ekstraksiyon metodunu, cihaz olarak ICP-OES cihazını kullanmışlardır. Analiz sonucunda; Cd (82.3%) > Mn (80.0%) > Zn (78.8%) > Cu (70.2%) > Ni (65.9%) > Pb (63.8%) > Cr (47.3%) > Co (32.6%) olarak bulunmuştur.

Smichowski, P. ve arkadaşları; Çalışmalarında San Nicolas (Arjantin) şehrinde bir termik santralin elektrostatik çökelticisinde biriken uçucu küllerdeki Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, S, Sb, Ti, V ve Zn dağılımlarını; geliştirdikleri üç adımlı bir metod kullanarak, araştırmışlardır. Metodun aşamaları; (I) çözünür ve değiştirilebilir elemanlar, (ii) karbonatlar, oksitler ve indirgenebilir elemanları ve (iii) geriye kalan. Metalleri ve metal analitlerini $\mu g\ g^{-1}$ hassasiyetle ICP-MS ve ICP-OES cihazları ile belirlemişlerdir. Validasyon için aynı metod ile NIST SRM 2711 (Montana soil) isimli SRM kullanmışlardır. Örnekler X-ışını kırınım tozu (XRD) analizi ve tarama elektron mikroskobu (SEM) matris içinde mevcut en büyük mineralleri karakterize etmek için kullanıldı. Genel yöntemin geri kazanımları % 106 (Mo) ve% 72 (Cr) arasında değiştiği tespit edilmiştir.

Wang, Feng-He ve arkadaşları (2016), Yaptıkları çalışmada, guanidin hidroklorür ve karbon disülfürü kullanarak, Sixthio Guanidine Acid (SGA) denilen çoklu ağır metallerin katılaştırılmasında kullanılan 3 kenetleme gruplu yeni bir kimyasal tadilat etmeni sentezlemek için tek adımlı basit bir prosedür geliştirmek ve diğer kimyasal tadilat etmenleriyle karşılaştırıldığında çeşitli konsantrasyonlardaki çoklu ağır metaller ile kirlenmiş topraklarda, biyolojik bozunabilirlik, katılaşma etkinliği ve süzülebilme özelliklerini değerlendirebilmeyi amaçlamışlardır. Bu amaçla Çin'in Nanjing kentinin güneydoğusundaki Qixiashan isimli maden sahası yakınlarından kirli toprak örnekleri almış ve üzerinde analizler yapılmışlardır. Analizlerinde metod olarak BCR ardışık ekstraksiyon metodunu cihaz olarak da ICP-OES cihazını kullanmışlardır. Çalışmalarında SGA'nın diğer kimyasal tadilat etmenlerine kıyasla bozunmadığı ve As, Cd, Ni ve Pb gib metallerin kapsamlı olarak katılaştırılmasında çok daha etkili olduğu sonucuna varmışlardır.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Çözeltiler, Kimyasallar ve Standart Maddeler

Incineration ash (Reference Material): **(**European Commission Kod: 0158)
Fine Fly Ash (Certified Reference Material): (Polish Academy of Sciences
Kod: CTA-FFA-1)
Asetik asit (CH_3COOH) çözeltisi: (Carlo Erba marka %100 Glacial, Kod: 302011)
HidroksilAmonyumklorid (NH_2OH-HCl: [Merck marka, Kod: 1.04616.0250]
Hidrojenperoksit (H_2O_2) çözeltisi: [Sigma Aldrich marka (%30,5), Kod: SZBB0100V]
Amonyumasetat (NH_4CH_3COO): [Merck marka, Kod: 1.01116.1000]
Nitrik asit (HNO_3) çözeltisi: [Carlo Erba marka (%65), Kod: 408025]
Hidroklorik asit (HCl) çözeltisi: [Carlo Erba marka (%36,5), Kod: 403872]
Potasyumnitrat (KNO_3): [Merck marka, Kod: 1.05063.1000]
Potasyumflorür (KF): [Merck marka, Kod: 1.05030.1000]
Tetrasodyumdifosfatdekahidrat ($Na_4P_2O_7.10H_2O$): [Merck marka,
Kod: 1.06591.1000]
Edtadisodyumdihidrat ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8.2H_2O$): [Carlo Erba marka, Kod: 303201]

3.2. Analizlerde Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

Yapılan çalışmanın analizleri, Agilent 7700X Indüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS), ve Perkin-Elmer Optima 2100DV Indüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon (ICP-OES) cihazları ile yapılmıştır. ICP-OES ve ICP-MS cihazının optimum çalışma şartları aşağıda verilmiştir.

Çizelge 3.1. PerkinElmer Optima 2100DV model ICP-OES cihazının çalışma şartları

Instrument parameter	Condition
RF power	1450 W
Plasma gas flow (Ar)	15 L/min
Auxiliary gas flow	0.2 L/min
Nebulizer gas flow	0.8 L/min
Sample flow	15 L/min
View mode	Axial
Read	Peak area
Source equilibration time	15 s
Read delay	50 s
Replicates	3
Background correction	2 point (manuel point correction)
Spray chamber	Scott type spray chamber
Nebulizer	Cross-Flow GemTip™ Nebulizer (HF resistant)
Detector	CCD
Purge gas	Nitrogen
Shear gas	Air
Gas	Argon
Analytical wavelengths (nm)	Cd 228.802, Co 228.616, Cr 267.716, Cu 327.393, Fe 238.204, Mn 257.610, Mo 202.031, Ni 231.604, Se 196.026, Tl 377,6, Zn 206.200

Çizelge 3.2. PerkinElmer Optima 2100DV model ICP-OES cihazı için analitik performans değerleri

Element	Linear range (µg kg^{-1})	Regression	R^2	LOD µg kg^{-1}	LOQ µg kg^{-1}
Cd	0-100	y= 118.35 x + 48.271	0.9988	6.48	21.58
Co	0-100	y=67.983 x + 9.833	1.0000	5.62	18.71
Cr	0-100	y=58.682x + 7.481	0.9998	3.35	11.15
Cu	0-100	y= 448.19 x + 29.065	0.9997	4.12	13.72
Fe	0-100	y= 127.61 x + 32.557	0.9995	4.16	13.85
Mn	0-100	y= 1.0412 x + 0.291	0.9993	6.97	23.21
Mo	0-100	y=3.7841 x + 0.673	0.9937	5.03	16.75
Ni	0-100	y= 43.389 x +10.193	0.9954	5.49	18.28
Se	0-100	y= 12.364 x + 1.876	0.9928	10.05	33.18
Tl	0-100	y= 2.6203 x + 0.752	0.9989	8.92	29.70
Zn	0-100	y=14.488 x + 3.291	0.9999	9.63	32.07

Çizelge 3.3. Agilent 7700X model ICP-MS cihazının çalışma şartları

Instrument parameter	Condition
RF power	1550 W
RF frequency	27.12 MHz
RF Matching	1.80 V
Carrier gas (inner)	1.1 L/min
Makeup Gas	0.9 L/min
Plasma gas	Ar X50S 5.0
Plasma gas flow (Ar)	15 L/min
Nebulizer pump	0.1 rps
Sample intake	0.5 mL/min
Spray chamber temperature	2 °C
Resolution m/z	244 amu
Background	<5 cps (9 amu)
Short-term stability	<3% RSD
Long-term stability	<4% RSD/2 h
Cihazda ölçülen izotoplar	^{9}Be, ^{51}V, ^{52}Cr, ^{59}Co, ^{60}Ni, ^{63}Cu, ^{75}As, ^{78}Se, ^{95}Mo, ^{107}Ag, ^{111}Cd, ^{121}Sb, ^{201}Hg, ^{207}Pb

Çizelge 3.4. Agilent 7700X model ICP-MS cihazı için analitik performans değerleri

Element	Linear range (µg kg^{-1})	Regression	R^2	LOD µg kg^{-1}	LOQ µg kg^{-1}
^{9}Be	0-100	y= 0.0247 x + 0.1662	0.9976	0.0213	0.0639
^{51}V	0-100	y= 0.1288 x + 0.0954	0.9939	0.2236	0.7446
^{52}Cr	0-100	y=1.2498x + 0.1222	0.9998	0.0472	0.1570
^{59}Co	0-100	y=2.4347 x + 0.0041	0.9998	0.0440	0.1465
^{60}Ni	0-100	y= 0.0298 x + 0.0371	0.9999	0.3108	0.9324
^{63}Cu	0-100	y= 0.0632 x + 0.1038	0.9997	0.3597	1.1978
^{75}As	0-100	y= 0.0853 x + 0.1811	0.9963	0.1607	0.5328
^{78}Se	0-100	y= 0.0364 x + 0.0075	0.9950	0.4321	1.2963
^{95}Mo	0-100	y=1.1027 x + 1.0178	0.9871	0.1287	0.4286
^{107}Ag	0-100	y= 0.4940 x - 2.5420	0.9818	0.2356	0.7068
^{111}Cd	0-100	y= 0.0354 x + 0.0180	0.9983	0.0132	0.0396
^{121}Sb	0-100	y= 0.1822 x + 0.3507	0.9982	0.4414	1.4697
^{201}Hg	0-100	y= 0.0130 x - 0.0134	0.9970	0.0543	0.1629
^{207}Pb	0-100	y= 0.0879 x + 0.1034	0.9998	0.0832	0.2771

3.3. Metod

Çalışmada Şırnakta bulunan 5 ayrı maden sahasındaki (Harbul, Milli, Avgamasya, Seridahli ve Karatepe) yeni tespit edilen rezervlerden alınan asfaltit örnekleri önce kırıcı ve öğütücü değirmenlerde kırdırıılmış daha sonra -100 mesh eleklerden geçirilerek analize uygun hale getirilmiştir. Elde edilen örnekler 800ºC'de 24 saat boyunca kül fırınında yakılıp kül haline getirildikten sonra elde edilen asfaltit külleri;

1-) içerdiği toplam metal miktarının tespit edilebilmesi için mikro dalga fırında HNO_3HCl ve HF ile çözünürleştirme işlemine tabi tutulmuştur.

2-) Bureau Communautaire de Reference (BCR), Tessier ve Stover ardışık ekstraksiyon yöntemleri ile analiz edilmiş ve küllerin metal haritası çıkarılmıştır. Analizlerin doğruluk kontrolü 2 farklı SRM numunesi kullanılarak yapılmıştır. SRM numuneleri, aynı ekstraksiyon yöntemleri uygulanarak analiz edilmiştir. Analizlerde kullanılan ekstraksiyon yöntemleri aşağıda tablo olarak verilmiştir.

3.3.1. BCR Ardışık Ekstraksiyon Metod

Çizelge 3.5. BCR ardışık ekstraksiyon metodu

Fraksiyon	Ekstraksiyon etmeni	Çalkalanma zamanı ve Sıcaklık
F1: Değiştirilebilir + su ve asitte çözünebilir (Karbonatlar)	40 mL CH_3COOH (0.11M)	16 sa 20°C de
F2: İndirgenebilir (Fe-Mn oksitler)	40 mL NH_2OH-HCl (0.5M)	16 sa 20°C de
F3: Oksitlenebilir (Organik maddeler ve sülfürler)	20 mL H_2O_2 (%30) ve sonra 50 mL NH_4CH_3COO (1M)	1, 2, 16 sa 20, 85, 20°C de
F4: Kalan	10 mL demineralize su ve 10 mL kral suyu (HCl/HNO_3, 3:1)	26 dk Mikrodalga fırın

3.3.2. Tessier Ardışık Ekstraksiyon Metod

Çizelge 3.6. Tessier ardışık ekstraksiyon metodu

Fraksiyon	Ekstraksiyon etmeni	Çalkalanma zamanı ve Sıcaklık
F1: Değiştirilebilir	10 mL NH_4CH_3COO (1M)	1 sa 20°C de
F2: Karbonatlar	10 mL CH_3COOH (1M)	1 sa 20°C de
F3: Oksitlenebilir (Organik maddeler ve sülfürler)	5 mL H_2O_2 (%30 pH=2)	3 sa 35°C de
F4: Kalan	10 mL demineralize su ve 10 mL kral suyu (HCl/HNO_3, 3:1)	26 dk Mikrodalga fırın

3.3.3. Stover Ardışık Ekstraksiyon Metod

Çizelge 3.7. Stover ardışık ekstraksiyon metodu

Fraksiyon	Ekstraksiyon etmeni	Çalkalanma zamanı ve Sıcaklık
F1: Değiştirilebilir	30 mL KNO_3 (1M)	16 sa 20°C de
F2: Sorbed	48 mL KF(0.5M)	16 sa 20°C de
F3: Organik bağlı	48 mL $Na_4P_2O_4$ (0.1M)	16 sa 20°C de
F4: Karbonatlar	48 mL EDTA (0.1M)	2 x 8 sa 20°C de
F5: Sülfürler	30 mL HNO_3 (1M)	16 sa 20°C de
F6: Kalan	10 mL demineralize su ve 10 mL kral suyu (HCl/HNO_3, 3:1)	26 dk Mikrodalga fırın

Bu yöntemlerde kullanılan kimyasalların hangi amaçla kullanıldığı şu şekilde sıralanabilinir.

1. pH=7'de numunede suda çözülebilecek bileşik yapısında olup olmadığı tespit edilmesi için bu işlem uygulanmıştır. Alkali, metal iyonları, suda çözülebilen tuzlar, geçiş elementlerinin özellikle SO_4^{2-}, NO_3^- ve CH_3COOH tuzlarının olmaları halinde suda çözünebilecekleri düşünülerek sudaki çözünürlükleri incelenmiştir. (NO_3^- ve CH_3COOH'lı formlar tamamen SO_4^{2-} ve Cl^-'lu formlar kısmen çözünür) . Örneğin asidik veya bazik yapısına göre çözeltinin pH'sı işlem sonunda 7'nin altında veya üstünde olabilir. 7'nin altında olması durumunda örnekte yukarıda belirtilen anyonların bulunması durumunda çözelti ortamına daha fazla metal iyonlarının geçebileceği düşünülebilinir. pH'nın 7'den büyük olması durumunda bir takım hidroliz olayı sonucunda çözeltiye geçen özellikle geçiş iyonlarının bulunması durumunda daha düşük değerler bulunabilinir. Bu nedenle saf suyla yapılan işlem sonucunda numunenin hangi karekterde olduğuna dair bir sonuca varılabilinir.

2. pH<7'den hidroliz olayının etkisi azalacağından çözelti ortamına geçebilen iyon miktarının daha fazla olabileceği düşünülerek bu ortamda çalışmalar sürdürülmüştür. NH_2OH–HCl pH=1.5'da özellikle Fe ve Mn bileşiklerinin ağırlıkça fazla bulunduğu örneklerde ortamda hidroksil amin gibi bir indirgen ve HCl gibi hem protonu hem de Cl^- anyonu ile bu metal iyonlarıyla kompleks yapı oluşturarak çözeltiye geçebilecekleri koşulları oluşturmak amacıyla bu işlemler yapılmıştır. Demir cevherleri genellikle Fe^{3+} ve Fe^{2+}- Fe^{3+} karışımları şeklinde mineral yapısında (magnetit) olabileceği, Mn ise Mn(III) Mn-Fe silikat bileşikleri şeklinde bu metal iyonlarının 2 ve 3 yükseltgenme basamaklarındaki bileşikleri olabileceği şeklinde düşünülerek bu uygulama yapılmıştır.

3. H_2O_2 (30%, pH = 2) ve CH_3COONH_4 (1 M, pH = 2) bu analiz yönteminde H_2O_2 ilave edilmesinin amacı 1.70 V değerinde indirgeme elektrot potansiyeline sahip olmasından dolayı kuvvetli bir yükseltgen olarak organik maddelerin parçalanmasını (CO_2, H_2O ve NOx bileşikleri şeklinde) sağlamaktadır. Sülfür bileşiklerinde Sülfürleri elementel kükürt'e ve metal iyonlarını da en yüksek yükseltgenme basamağına dönüştürerek çözünmelerini sağlamak amacıyla yapılmıştır. Ortamın pH'sının 2 civarında sabitlenmesindeki amaç; metal iyonlarının asetatlı bileşiklerinin ve varsa Cl^- bileşiklerinin çözünerek sulu ortama geçmesini sağlamaktır.

4. Geri kalan kısım özellikle ilk uygulamalarda çözelti ortamına geçemeyecek durumda olan mineral yapıdaki iyonların çözelti ortamına geçebilmelerini sağlamak amacıyla HCl-HNO_3 (3-1 oranında) yarıyarıya seyreltilmiş çözeltisiyle mikro dalga fırında bu iyonların çözeltiye alınmaları amacıyla yapılmıştır.

Yapıda CO_3^{2-}'lı bileşiklerin varlığını tespit etmek amacıyla CH_3COOH ortamında yaklaşık pH=5.5'a getirmek suretiyle çözünürleştirme işlemi yapılmıştır.

CH_3COOH ortamında bazı oksi karbonat bileşiklerinin CH_3COOH işlemiyle çözeltiye geçemeyecekleri varsayılarak, ortama EDTA ilave edilmek suretiyle metal iyonlarının EDTA yapısı içine alınarak çözünme işleminin gerçekleşebileceği düşünülerek bu işlem yapılmıştır. Bu çözünürleştirme basamaklarının uygulanmasındaki amaç, örnek içinde bulunan metal iyonlarının ne şekilde bir davranış içinde olabileceklerini belirlemektir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Şırnak Asfaltit Külleri İle Yapılan Çalışmalar

Şırnakta bulunan 5 ayrı maden sahasındaki (Harbul, Milli, Avgamasya, Seridahli ve Karatepe) yeni tespit edilen rezervlerden alınan asfaltit örnekleri 800°C'de 24 saat boyunca kül fırınında yakılıp kül haline getirilmiş ve çalışmalar bunun üzerine yürütülmüştür. Alınan örneklerin Nem, Kül ve Uçuculuk miktarları belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Carbolite marka (Seri no: 21-203261) kül fırını ile 800°C de yapılan analiz sonuçları

Saha Adı	Nem %	Kül %	Uçuculuk %
Harbul	0,39	36,703	8,884
Milli	0,378	51,49	14,022
Avgamasya	0,31	53,369	19,785
Seridahli	0,344	49,726	9,265
Karatepe	0,602	48,505	16,032

Bunu takiben Şırnaktaki 5 ayrı maden sahasından alınan asfaltitlerden elde edilen küller Perkin Elmer marka Optima 2100DV model ICP-OES cihazı kullanılarak BCR ardışık ekstraksiyon, Tessier ardışık ekstraksiyon ve Stover ardışık ekstraksiyon olmak üzere farklı 3 ekstraksiyon yöntemi kullanılarak analiz edilmiştir. Kullanılan cihazın analitik performansı için LOD, LOQ ve regresyon değerleri aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

LOD: Gözlenebilme sınırı

LOD = 3 s/m (s: standart sapma, m: eğim)

LOQ: Tespit sınırı

LOQ = 10 s/m (s: standart sapma, m: eğim)

Sonuçlar Çizelge 4.2'de verildi

Çizelge4.2. PerkinElmer Optima 2100DV model ICP-OES cihazı için analitik performans değerleri

Element	Linear range ($\mu g\ kg^{-1}$)	Regression	R^2	LOD $\mu g\ kg^{-1}$	LOQ $\mu g\ kg^{-1}$
Cd	0-100	y= 118.35 x + 48.271	0.9988	6.48	21.58
Co	0-100	y=67.983 x + 9.833	1.0000	5.62	18.71
Cr	0-100	y=58.682x + 7.481	0.9998	3.35	11.15
Cu	0-100	y= 448.19 x + 29.065	0.9997	4.12	13.72
Fe	0-100	y= 127.61 x + 32.557	0.9995	4.16	13.85
Mn	0-100	y= 1.0412 x + 0.291	0.9993	6.97	23.21
Mo	0-100	y=3.7841 x + 0.673	0.9937	5.03	16.75
Ni	0-100	y= 43.389 x +10.193	0.9954	5.49	18.28
Se	0-100	y= 12.364 x + 1.876	0.9928	10.05	33.18
Tl	0-100	y= 2.6203 x + 0.752	0.9989	8.92	29.70
Zn	0-100	y=14.488 x + 3.291	0.9999	9.63	32.07

Harbul, Milli, Avgamasya, Seridahli ve Karatepe maden sahalarından alınan asfaltit örnekleri üzerinde yapılan analiz sonuçları Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Şırnak asfaltit sahalarından alınan asfaltit örneklerin metal içerikleri

Saha adı	Cd (mg/L)	Co (mg/L)	Cr (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	Mo (mg/L)	Ni (mg/L)	Se (mg/L)	Tl (mg/L)	Zn (mg/L)
HARBUL	65.35±1.38	1.63±0.24	322±6	274±8	5.24±0.18	101±2	2700±14	2822±13	10.27±0.61	48.76±1.06	1.86±0.03
MİLLİ	32.49±0.37	2.84±0.52	438±9	142±2	5.72±0.13	110±1	2246±8	3808±9	31.90±0.80	77.16±2.13	2.71±0.06
AVGAMASYA	49.78±0.82	2.64±0.25	496±10	308±6	6.05±0.17	107±4	2854±20	4755±12	42.15±1.11	61.94±1.29	2.36±0.05
SERİDAHLİ	54.12±1.84	1.79±0.17	590±9	329±13	5.96±0.12	113±2	3186±32	3652±13	67.16±1.69	84.13±2.48	3.98±0.03
KARATEPE	15.68±0.25	3.41±0.31	395±5	231±8	6.12±0.32	184±5	2447±25	2532±10	25.39±0.74	91.76±2.65	1.56±0.04

Her bir maden için bulunan sonuçlar Çizelge 4.4, 4.5, 4.6, 4.7, 4.8'de verildi.

Çizelge 4.4. Şırnak Harbul bölgesi asfaltit örneklerinin, farklı ekstraksiyon metodları ile yapılan analiz sonuçları

	Cd (mg/L)	Co (mg/L)	Cr (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	Mo (mg/L)	Ni (mg/L)	Se (mg/L)	Tl (mg/L)	Zn (mg/L)
BCR[1]	LOD>	LOD>	1.43±0.16	1.31±0.24	0.56±0.04	14.27±0.17	766±8	64.59±3.03	1.73±0.09	1.12±0.08	0.030±0.001
BCR[2]	LOD>	LOD>	3.52±0.67	7.75±0.73	0.94±0.07	7.58±0.69	286±4	53.78±2.79	1.47±0.12	2.46±0.10	0.24±0.02
BCR[3]	25.39±0.57	LOD>	26.55±0.93	159±5	1.33±0.12	1.21±0.14	989±12	101.13±1.81	2.79±0.41	17.39±1.18	0.49±0.04
BCR[4]	40.06±1.26	1.47±0.09	291±8	107±3	2.41±0.17	77.94±1.76	659±5	2604±17	4.28±0.58	27.79±0.29	1.11±0.05
TS[1]	LOD>	LOD>	0.94±0.05	1.25±0.13	0.61±0.03	13.90±0.43	789±3	75.37±2.49	0.78±0.07	1.06±0.12	0.011±0.001
TS[2]	LOD>	LOD>	5.12±0.73	4.47±0.38	1.48±0.09	25.91±0.87	302±1	62.35±3.14	1.74±0.21	12.56±0.28	0.58±0.05
TS[3]	23.76±1.21	LOD>	27.14±1.42	156±8	1.25±0.08	1.09±0.06	994±7	90.13±4.38	2.60±0.19	17.26±0.34	0.35±0.02
TS[4]	42.14±0.99	1.39±0.08	289±8	113±2	1.89±0.12	60.1±1.55	615±2	2593±17	5.21±0.36	17.88±0.23	0.92±0.01
SY[1]	LOD>	LOD>	LOD>	0.91±0.09	0.24±0.03	2.40±0.21	224±3	21.95±1.73	LOD>	0.96±0.15	0.013±0.001
SY[2]	LOD>	LOD>	LOD>	0.65±0.09	0.28±0.02	1.75±0.16	405±6	24.62±1.34	0.95±0.07	0.87±0.03	0.010±0.001
SY[3]	0.83±0.08	LOD>	1.91±0.08	0.78±0.05	0.66±0.02	1.06±0.09	306±7	52.17±2.18	1.08±0.11	9.54±0.26	0.27±0.03
SY[4]	1.11±0.24	LOD>	4.25±0.83	6.74±0.38	1.51±0.10	30.19±0.86	296±9	218±13	0.87±0.4	14.60±0.48	0.61±0.09
SY[5]	18.67±1.03	LOD>	20.95±0.96	143±5	1.16±0.09	22.51±1.38	914±11	138±9	3.39±0.24	20.19±0.53	0.39±0.06
SY[6]	44.39±0.48	1.30±0.10	295±8	122±8	1.39±0.13	43.09±1.26	555±8	2369±19	3.88±0.51	2.67±0.18	0.55±0.03

Çizelge 4.5. Şırnak Milli bölgesi asfaltit örneklerinin, farklı ekstraksiyon metodları ile yapılan analiz sonuçları

	Cd (mg/L)	Co (mg/L)	Cr (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	Mo (mg/L)	Ni (mg/L)	Se (mg/L)	Tl (mg/L)	Zn (mg/L)
BCR[1]	LOD>	LOD>	LOD>	LOD>	0.79±0.07	1.89±0.14	236±3	74.52±2.33	1.07±0.10	3.19±0.28	0.08±0.01
BCR[2]	LOD>	LOD>	2.94±0.23	1.97±0.24	1.06±0.03	22.30±1.66	101±2	186±7	4.91±0.36	3.86±0.17	0.57±0.08
BCR[3]	8.24±0.28	LOD>	16.18±0.84	33.59±5	0.98±0.02	3.19±1.17	98±2	172±9	19.07±1.74	4.48±0.46	0.96±0.12
BCR[4]	23.95±0.86	2.78±0.13	419±6	106±2	2.89±0.11	82.62±2.24	1811±6	3369±18	4.85±0.49	65.63±1.25	1.14±0.20
TS[1]	LOD>	LOD>	LOD>	LOD>	0.75±0.07	1.28±0.35	240±5	87.49±1.63	1.28±0.16	3.32±0.36	0.10±0.02
TS[2]	1.37±0.16	LOD>	3.81±0.14	0.98±0.11	0.94±0.02	13.51±0.28	99±4	199±5	3.76±0.38	3.41±0.28	1.26±0.10
TS[3]	9.14±0.21	LOD>	11.21±0.11	32.21±2.17	0.96±0.03	3.62±0.39	100±2	179±3	19.79±0.81	4.67±0.66	0.61±0.07
TS[4]	21.93±0.73	2.76±0.09	424±5	108±4	3.07±0.02	91.59±2.74	1807±3	3343±24	6.97±0.37	65.76±2.02	0.74±0.08
SY[1]	LOD>	LOD>	LOD>	LOD>	0.26±0.01	0.98±0.07	66±2	47.48±1.06	LOD>	LOD>	0.01±0.00
SY[2]	LOD>	LOD>	0.75±0.09	LOD>	0.31±0.02	0.76±0.03	123±5	52.19±2.18	LOD>	LOD>	0.02±0.00
SY[3]	0.77±0.04	LOD>	4.73±0.90	2.25±0.69	0.15±0.01	2.87±0.14	74±3	96.80±2.59	4.21±0.47	2.14±0.23	0.69±0.03
SY[4]	1.46±0.39	LOD>	27.26±1.48	19.37±0.74	1.08±0.04	15.49±0.72	101±1	88.74±1.94	6.48±0.56	3.78±0.11	1.19±0.04
SY[5]	18.43±0.92	LOD>	44.69±1.63	38.45±1.53	1.22±0.08	40.66±1.25	686±8	218±7	13.39±0.61	6.94±0.39	0.66±0.02
SY[6]	11.83±0.23	2.71±0.28	360±7	80.93±2.67	2.72±0.12	49.24±1.92	1196±11	2999±13	7.52±0.34	64.31±1.60	0.14±0.01

Çizelge 4.6. Şırnak Avgamasya bölgesi asfaltit örneklerinin, farklı ekstraksiyon metodları ile yapılan analiz sonuçları

	Cd (mg/L)	Co (mg/L)	Cr (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	Mo (mg/L)	Ni (mg/L)	Se (mg/L)	Tl (mg/L)	Zn (mg/L)
BCR[1]	0.94±0.07	LOD>	LOD>	LOD>	0.39±0.02	1.49±0.16	223±2	56.83±1.49	5.10±0.42	3.09±0.15	0.18±0.02
BCR[2]	2.49±0.31	LOD>	4.37±0.29	14.42±0.38	1.23±0.17	20.92±0.86	282±3	14.15±0.26	1.02±0.08	3.24±0.19	0.73±0.04
BCR[3]	4.27±0.51	LOD>	9.72±0.46	124±7	1.04±0.12	2.06±0.09	85±1	258±14	33.45±1.69	3.28±0.08	0.81±0.07
BCR[4]	42.08±1.03	2.53±0.14	482±7	168±6	3.78±0.36	82.53±1.68	2264±21	4427±21	2.48±0.15	52.33±0.26	0.64±0.02
TS[1]	1.17±0.09	LOD>	LOD>	LOD>	0.41±0.03	1.70±0.18	232±4	51.90±2.46	8.75±0.81	1.52±0.09	0.14±0.01
TS[2]	2.96±0.62	LOD>	3.57±0.39	12.81±0.90	1.68±0.14	19.89±0.90	276±5	28.15±1.03	1.16±0.12	2.38±0.14	0.59±0.03
TS[3]	6.24±0.31	LOD>	10.46±0.94	108±1	1.12±0.18	1.94±0.17	93±2	239±10	29.62±1.27	3.65±0.20	0.96±0.02
TS[4]	39.41±0.74	2.48±0.12	482±6	184±5	2.84±0.22	83.16±2.39	2253±18	4435±17	3.24±0.53	54.39±0.44	0.67±0.04
SY[1]	LOD>	LOD>	LOD>	LOD>	0.15±0.02	0.86±0.09	75±2	11.48±0.36	6.03±0.49	1.01±0.12	0.07±0.01
SY[2]	0.82±0.07	LOD>	LOD>	1.16±0.12	0.19±0.01	0.92±0.12	123±5	9.37±0.29	1.21±0.23	LOD>	0.09±0.01
SY[3]	1.58±0.17	LOD>	3.51±0.17	22.90±1.19	0.81±0.09	1.65±0.11	89±3	36.13±1.24	26.83±0.98	3.79±0.23	0.23±0.02
SY[4]	2.73±0.36	LOD>	1.50±0.12	70.09±2.44	1.61±0.10	24.51±0.65	274±5	130±2	0.97±0.04	2.16±0.28	0.62±0.03
SY[5]	14.82±0.72	LOD>	64.17±1.30	64.78±1.29	2.05±0.12	11.16±0.49	713±12	283±4	3.48±0.56	19.48±0.41	0.82±0.04
SY[6]	29.79±1.12	2.41±0.07	427±6	149±1	1.24±0.16	67.91±1.36	1580±19	4289±20	3.63±0.24	45.52±0.95	0.53±0.02

Çizelge 4.7. Şırnak Seridahli bölgesi asfaltit örneklerinin, farklı ekstraksiyon metodları ile yapılan analiz sonuçları

	Cd (mg/L)	Co (mg/L)	Cr (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	Mo (mg/L)	Ni (mg/L)	Se (mg/L)	Tl (mg/L)	Zn (mg/L)
BCR[1]	LOD>	LOD>	LOD>	0.85±0.08	0.24±0.03	0.86±0.03	154±5	42.55±1.21	2.49±0.33	2.14±0.42	1.42±0.08
BCR[2]	LOD>	LOD>	3.45±0.29	4.13±0.92	2.59±0.16	27.30±0.88	107±2	51.60±1.73	7.14±0.17	3.25±0.16	0.45±0.05
BCR[3]	2.43±0.26	LOD>	8.89±0.47	79.23±1.04	1.07±0.09	0.76±0.04	196±4	203±3	49.16±1.85	3.33±0.28	1.04±0.04
BCR[4]	51.67±0.93	1.71±0.36	9.86±0.26	243±5	1.99±0.13	84.08±1.31	2729±14	3354±9	8.37±0.61	75.41±2.17	1.07±0.08
TS[1]	LOD>	LOD>	LOD>	LOD>	0.21±0.07	0.94±0.02	138±3	45.57±2.18	1.92±0.12	1.98±0.17	1.36±0.06
TS[2]	LOD>	LOD>	2.98±0.09	6.92±0.59	1.76±0.06	31.84±060	143±2	46.12±1.37	19.37±0.69	5.46±0.21	1.17±0.09
TS[3]	2.69±0.13	LOD>	19.43±0.79	73.58±1.83	0.86±0.02	0.82±0.02	205±5	198±5	41.07±1.71	3.51±0.19	0.31±0.04
TS[4]	51.43±074	1.65±0.09	567±5	247±7	3.10±0.18	79.40±2.05	2700±17	3361±14	5.82±0.96	73.18±0.34	1.15±0.16
SY[1]	LOD>	LOD>	LOD>	LOD>	0.12±0.01	0.79±0.03	69±2	19.82±1.05	1.18±0.39	2.03±0.14	0.28±0.02
SY[2]	LOD>	LOD>	0.76±0.09	2.18±0.65	0.18±0.03	LOD>	94±5	27.14±1.45	9.27±0.64	LOD>	0.64±0.05
SY[3]	LOD>	LOD>	3.22±0.17	7.21±0.36	0.69±0.05	0.86±0.06	125±3	34.19±1.90	15.03±1.17	3.01±0.23	0.63±0.03
SY[4]	LOD>	LOD>	7.11±0.84	86.34±3.42	1.70±0.11	36.75±1.24	149±4	145±093	25.18±1.43	6.07±0.19	1.22±0.11
SY[5]	12.63±0.49	LOD>	74.97±1.60	57.25±2.69	2.42±0.26	23.18±0.47	1014±12	268±7	12.14±0.51	16.48±0.32	0.82±0.09
SY[6]	41.49±1.27	1.56±0.11	505±6	176±3	0.85±0.05	51.42±1.68	1735±29	3157±17	4.83±0.40	56.54±1.07	0.42±0.01

Çizelge 4.8. Şırnak Karatepe bölgesi asfaltit örneklerinin, farklı ekstraksiyon metodları ile yapılan analiz sonuçları

	Cd (mg/L)	Co (mg/L)	Cr (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	Mo (mg/L)	Ni (mg/L)	Se (mg/L)	Tl (mg/L)	Zn (mg/L)
BCR[1]	LOD>	LOD>	LOD>	0.95±0.06	0.19±0.02	1.26±0.11	291±4	7.49±0.26	3.83±0.65	3.17±0.14	0.13±0.01
BCR[2]	LOD>	LOD>	5.45±0.23	1.56±0.18	2.28±0.36	45.80±1.15	90±2	39.85±2.56	0.89±0.08	3.25±0.19	0.32±0.03
BCR[3]	LOD>	LOD>	18.94±0.47	65.91±3.09	1.53±0.24	1.09±0.15	147±3	13.92±0.76	19.52±0.43	3.35±0.20	0.45±0.02
BCR[4]	15.39±0.61	3.32±0.36	368±6	164±9	2.12±0.32	75.85±1.79	1921±15	2471±20	1.15±0.21	81.99±1.74	0.66±0.04
TS[1]	LOD>	LOD>	0.76±0.24	0.83±0.07	0.14±0.03	1.43±0.16	288±3	8.05±0.083	3.67±0.20	1.57±0.22	0.15±0.03
TS[2]	LOD>	LOD>	8.56±0.96	2.01±0.42	2.46±0.29	43.74±0.59	164±2	35.76±1.12	1.91±0.15	6.89±0.19	0.37±0.04
TS[3]	LOD>	LOD>	22.87±0.47	78.15±3.67	1.57±0.18	1.14±0.08	152±4	31.79±0.96	18.64±1.09	3.51±0.27	0.49±0.02
TS[4]	15.42±0.79	3.37±0.35	364±5	151±6	1.92±0.24	137±3	1843±14	2457±9	1.39±0.32	79.75±1.63	0.58±0.01
SY[1]	LOD>	LOD>	LOD>	LOD>	0.09±0.01	0.87±0.06	122±3	6.68±0.24	1.70±0.19	1.79±0.13	0.08±0.01
SY[2]	LOD>	LOD>	1.15±0.14	0.79±0.03	0.08±0.02	0.73±0.02	146±4	9.15±0.59	LOD>	2.86±0.25	0.05±0.01
SY[3]	LOD>	LOD>	3.68±0.26	7.47±0.82	1.07±0.06	0.92±0.04	74±3	12.76±0.81	1.07±0.06	3.98±0.18	0.12±0.02
SY[4]	LOD>	LOD>	3.44±0.18	73.55±4.17	2.36±0.25	41.89±0.73	169±6	80.16±2.49	1.13±0.14	7.07±0.34	0.41±0.05
SY[5]	9.58±0.27	LOD>	25.87±1.17	22.97±1.35	1.94±0.10	22.90±0.32	789±8	99.18±3.77	20.39±0.93	29.16±0.61	0.39±0.03
SY[6]	6.39±0.34	3.25±0.43	358±2	127±4	0.58±0.04	67.34±1.21	1147±5	2323±19	1.12±0.29	46.93±1.27	0.47±0.01

4.2. Standart Referans Maddeler (SRM) ile Yapılan Çalışmalar

Yapılan analizlerin ne kadar doğru ve güvenilir olduğunun anlaşılması için Incineration ash (European Commission 0158) ve Fine Fly Ash (Polish Academy of Sciences CTA-FFA-1) isimli 2 farklı SRM numunesi ile validasyon çalışmaları yapılmıştır. Analizler hem Perkin Elmer Optima DV2100 model ICP-OES hemde Agilent 7700X model ICP-MS cihazları ile yapılmıştır, analiz sonuçları aşağıda verilmiştir.

Çizelge 4.9. Incineration ash (European Commission 0158) isimli SRM numunesinin ICP-MS ile belirlenen metal değerleri ile sertifika değerlerinin karşılaştırılması.

Element	Sertifika değeri (mg/kg)	Bulunan değer (mg/kg)	Geri kazanım (%)
As	136.2 ± 2.6	137.8±0.9	101.17
Cd	0.784 ± 0.006	0.775±0.11	98.85
Cr	198.2 ± 4.7	195.7±0.8	98.7
Cu	112.8 ± 2.6	113.4±0.5	100.5
Mn	131.8 ± 1.7	130.7±2.2	99.1
Ni	120.6 ± 1.8	122.0±1.4	101.16
Se	10.26 ± 0.17	10.15±0.41	98.93
V	295.7 ± 3.6	295.1±1.7	99.78
Sb*	6	5.8	96.67
Tl*	5.9	5.8	98
Element	Sertifika değeri (%)	Bulunan değer (%)	Geri kazanım (%)
Fe	7.78±0.23	7.80±0.05	100.38

*Sertifikalandırılmamış değer.

Çizelge 4.10. Incineration ash (European Commission 0158) isimli SRM numunesinin ICP-OES ile belirlenen metal değerleri ile sertifika değerlerinin karşılaştırılması.

Element	Sertifika değeri (mg/kg)	Bulunan değer (mg/kg)	Geri kazanım (%)
Cd	0.784 ± 0.006	0.791±0.14	100.89
Cr	198.2 ± 4.7	196.1±1.4	98.94
Cu	112.8 ± 2.6	111.2±1.3	98.58
Mn	131.8 ± 1.7	129.7±0.9	98.41
Ni	120.6 ± 1.8	119.7±1.1	99.25
Se	10.26 ± 0.17	10.43±0.56	101.66
Tl*	5.9	6.0	101.7
Zn*	210	212	101
Element	Sertifika değeri (%)	Bulunan değer (%)	Geri kazanım (%)
Fe	7.78±0.23	7.80±0.05	100.38

*Sertifikalandırılmamış değer.

Çizelge 4.11. Fine Fly Ash (Polish Academy of SciencesCTA-FFA-1)isimli SRM numunesinin ICP-MS ile belirlenen metal değerleri ile sertifika değerlerinin karşılaştırılması.

Element	Sertifika değeri (mg/kg)	Bulunan değer (mg/kg)	Geri kazanım (%)
Co	39.8±1.7	38.7±0.4	97.23
Cr	156±8	157±1	100.64
Cu	158±9	155±2	98
Mn	1066±41	1059±16	99
Ni	99.0±5.8	99.8±0.9	100.8
Tl	2.11±0.16	2.15±0.09	101.9
V	260±10	257±5	98.85
Cd*	2.8	2.9	103.6
Mo*	17	17	100
Element	Sertifika değeri (%)	Bulunan değer (%)	Geri kazanım (%)
Fe	4.89±0.14	4.85±0.07	99.18

*Sertifikalandırılmamış değer.

Çizelge 4.12. Fine Fly Ash (Polish Academy of Sciences CTA-FFA-1) isimli SRM numunesinin ICP-OES ile belirlenen metal değerleri ile sertifika değerlerinin karşılaştırılması.

Element	Sertifika değeri (mg/kg)	Bulunan değer (mg/kg)	Geri kazanım (%)
Co	39.8±1.7	40.3±0.8	101.25
Cr	156±8	154±1	98.72
Cu	158±9	157±2	99.34
Mn	1066±41	1069±16	100.28
Ni	99.0±5.8	97.9±2.1	98.88
Cd*	2.8	2.7	96.43
Mo*	17	17	100
Element	Sertifika değeri (%)	Bulunan değer (%)	Geri kazanım (%)
Fe	4.89±0.14	4.93±0.79	100.82

*Sertifikalandırılmamış değer.

Incineration ash (European Commission 0158) ve Fine Fly Ash (Polish Academy of Sciences CTA-FFA-1) isimli SRM numunelerinin Agilent 7700X model ICP-MS cihazı ile dünya genelinde kabul görmüş farklı 3 ekstraksiyon metodu kullanılarak bulunan analiz sonuçları aşağıdaki gibidir.

Çizelge 4.13. Incineration ash (European Commission 0158) isimli SRM numunesinin BCR ardışık ekstraksiyon metodu ile analiz sonuçları

	F1 (mg/kg)	F2 (mg/kg)	F3 (mg/kg)	F4 (mg/kg)	Toplam	CRM	Kazanım
^{9}Be	0.015±.0.002	0.15±0.01	0.022±0.001	0.54±0.06	0.727		100
^{51}V	37.65±1.42	69.48±3.78	63.39±2.89	126.30±5.11	296.82±4.1	295.7±3.6	100.34
^{52}Cr	10.02±0.54	9.73±0.47	49.28±1.58	128.35±6.54	197.38±2.6	198.2±4.7	99.59
^{59}Co	3.32±0.21	3.00±0.35	0.40±0.04	10.20±0.79	16.9±1.1		100
^{60}Ni	12.24±0.54	25.45±0.54	22.75±0.54	61.13±0.54	121.6±5.4	120.6±1.8	100.8
^{63}Cu	9.47±3.95	27.66±2.41	14.80±1.25	62.67±2.33	114.6±4.2	112.8±2.6	101.6
^{75}As	2.78±0.54	3.49±0.54	32.20±0.54	95.48±0.54	134.0±6.0	136.2±2.6	98.52
^{78}Se	0.52±0.33	1.32±0.49	5.20±1.58	3.74±0.54	10.58±0.83	10.26±0.17	103.11
^{95}Mo	4.02±0.75	7.79±1.12	12.50±2.13	11.24±2.67	35.58±4.13		100
^{107}Ag	<LOD	0.85±0.08	7.48±0.26	1.88±0.14	10.21±0.89		100
^{111}Cd	0.09±0.02	0.12 ±0.04	0.51±0.06	0.06±0.01	0.78 ± 0.11	0.784± 0.01	99.48
^{121}Sb	2.89±0.26	0.73±0.08	1.44±0.48	0.89±0.03	5.95± 0.63	6	99.16
^{201}Hg	0.06±0.26	0.09±0.26	<LOD	<LOD	0.15±0.02	0.14± 0.12	107.14
^{207}Pb	16.15±1.14	7.44±0.88	35.01±2.38	9.07±0.73	67.67±1.97	68.2±1.1	99.23

Çizelge 4.14. Incineration ash (European Commission 0158) isimli SRM numunesinin Tessier ardışık ekstraksiyon metodu ile analiz sonuçları

	F1 (mg/kg)	F2 (mg/kg)	F3 (mg/kg)	F4 (mg/kg)	Toplam	CRM	Kazanım
^{9}Be	<LOD	0.15±0.02	0.019±0.001	0.55±0.06	0.719		100
^{51}V	37.18±1.44	55.58±1.24	48.24±2.68	154.12±7.13	294.97±5.2	295.7±3.6	99.75
^{52}Cr	23.28±1.39	35.76±2.13	9.87±1.58	130.05±4.13	198.96±5.2	198.2±4.7	100.38
^{59}Co	2.99±0.17	4.65±0.28	0.41±0.04	8.75±0.79	16.80±0.89		100
^{60}Ni	14.24±1.12	27.96±1.34	19.43±2.35	59.12±1.27	120.7±5.4	120.6±1.8	100.1
^{63}Cu	11.27±0.89	38.83±3.12	3.59±0.73	59.26±2.33	112.9±4.2	112.8±2.6	100.1
^{75}As	3.05±0.12	7.76±0.12	4.25±0.54	120.1±3.68	135.1±4.3	136.2±2.6	99.23
^{78}Se	1.36±0.09	2.42±0.25	3.40±0.34	2.78±0.78	9.96±0.52	10.26±0.17	97.07
^{95}Mo	4.56±0.37	1.79±1.12	15.43±1.05	13.57±1.39	35.35±2.28		100
^{107}Ag	<LOD	<LOD	4.28±0.76	5.73±1.39	10.01±0.54		100
^{111}Cd	0.11±0.01	0.18 ±0.03	0.32±0.02	0.16±0.03	0.77 ± 0.09	0.784± 0.01	98.21
^{121}Sb	3.11±0.14	0.35±0.06	2.12±0.29	0.55±0.05	6.13± 0.48	6	102.16
^{201}Hg	<LOD	<LOD	<LOD	0.14±0.01	0.14±0.01	0.14± 0.12	100
^{207}Pb	17.43±0.89	7.10±0.67	18.59±1.53	24.93±0.73	68.05±1.29	68.2±1.1	99.78

Çizelge 4.15. Incineration ash (Reference Material European Commission 0158) isimli SRM numunesinin Stover ardışık ekstraksiyon metodu ile analiz sonuçları

	F1 (mg/kg)	F2 (mg/kg)	F3 (mg/kg)	F4 (mg/kg)	F5 (mg/kg)	F6 (mg/kg)	Toplam	CRM	Kazanım
^{9}Be	0.025±.0.001	0.021±0.01	0.056±0.001	0.167±0.062	0.289±0.034	0.159±0.017	0.717		100
^{51}V	25.14±1.33	57.15±4.21	34.13±3.67	80.11±4.25	65.81±2.45	35.54±3.05	297.88±4.1	295.7±3.6	100.73
^{52}Cr	13.78±0.83	27.97±1.59	25.14±2.13	59.67±1.94	34.47±2.49	36.09±3.19	197.12±1.4	198.2±4.7	99.45
^{59}Co	3.15±0.62	0.89±0.07	1.10±0.10	1.45±0.29	4.23±0.59	5.95±0.95	16.77±1.05		100
^{60}Ni	15.64±1.13	7.76±1.81	23.42±1.78	14.69±1.82	31.09±0.83	27.14±1.06	119.7±5.4	120.6±1.8	99.28
^{63}Cu	6.18±0.36	2.38±0.38	10.25±1.76	25.94±2.76	38.37±3.29	27.49±2.69	110.61±3.89	112.8±2.6	98.06
^{75}As	2.45±0.39	2.57±0.16	24.78±1.6	5.29±0.42	45.72±2.80	54.17±2.15	134.98±5.3	136.2±2.6	99.10
^{78}Se	0.16±0.01	0.60±0.09	0.99±0.07	1.05±0.17	4.38±0.49	3.36±0.27	10.48±0.83	10.26±0.17	102.14
^{95}Mo	5.13±0.97	4.68±0.53	3.43±0.15	0.95±0.10	7.67±0.78	13.56±1.04	35.42±2.59		100
^{107}Ag	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	4.82±0.76	6.05±0.43	10.87±0.19		100
^{111}Cd	<LOD	<LOD	<LOD	0.09±0.01	0.34±0.03	0.06±0.01	0.80 ± 0.05	0.78± 0.01	102.56
^{121}Sb	0.89±0.05	1.13±0.29	0.54±0.08	0.86±0.08	1.78±0.37	0.71±0.08	5.91± 0.47	6	98.50
^{201}Hg	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.08±0.01	0.06±0.01	0.14±0.03	0.14± 0.12	100.
^{207}Pb	0.89±0.03	2.68±0.39	8.63±0.68	13.37±0.94	23.49±0.71	18.03±0.94	67.09±1.97	68.2±1.1	98.37

Çizelge 4.16. Fine Fly Ash(Polish Academy of Sciences CTA-FFA-1) isimli SRM numunesinin BCR ardışık ekstraksiyon metodu ile analiz sonuçları

	F1 (mg/kg)	F2 (mg/kg)	F3 (mg/kg)	F4 (mg/kg)	Toplam	CRM	Kazanım
^{9}Be*	1.25±.0.13	0.68±0.04	1.96±0.43	24.07±1.48	27.96	27	103.55
^{51}V	18.35±0.98	49.15±1.62	23.37±1.05	168.24±2.27	259.11±6.15	260±10	99.66
^{52}Cr	32.19±0.38	10.27±0.85	29.35±1.76	85.69±2.08	157.50±7.16	156±8	100.96
^{59}Co	5.48±0.76	1.79±0.21	3.67±0.54	28.05±1.19	38.99±1.83	39.8±1.7	97.96
^{60}Ni	8.58±0.37	4.23±0.18	2.11±0.28	83.71±2.70	98.63±7.26	99.0±5.8	99.63
^{63}Cu	28.12±1.98	9.27±0.63	42.21±3.37	77.46±3.51	157.06±5.67	158±9	99.41
^{75}As	0.89±0.17	30.51±1.85	18.85±1.11	2.85±0.14	53.1±2.53	53.6±2.7	99.06
^{78}Se*	0.47±0.05	1.34±0.21	1.49±0.34	1.28±0.27	4.58±0.50	4.6	99.56
^{95}Mo*	0.95±0.06	1.89±0.24	4.27±0.28	9.31±0.51	16.42±1.36	17	96.59
^{107}Ag	0.73±0.01	1.28±0.16	<LOD	3.12±0.43	5.13±0.76		100
^{111}Cd*	0.41±0.03	<LOD	<LOD	2.24±0.09	2.65	2.8	94.65
^{121}Sb	2.30±0.17	1.58±0.26	1.97±0.34	11.41±0.86	17.26± 1.24	17.6± 2.5	98.07
^{201}Hg	0.12±0.01	0.69±0.09	<LOD	<LOD	0.89±0.09		100
^{207}Pb	39.21±2.64	47.13±2.10	88.57±3.82	190.79±4.42	365.70±1.97	369±46	99.10

Çizelge 4.17. Fine Fly Ash(Certified Reference MaterialPolish Academy of Sciences CTA-FFA-1) isimli SRM numunesinin Tessier ardışık ekstraksiyon metodu ile analiz sonuçları

	F1 (mg/kg)	F2 (mg/kg)	F3 (mg/kg)	F4 (mg/kg)	Toplam	CRM	Kazanım
^{9}Be*	2.48±.0.27	4.43±0.29	1.30±0.17	18.24±1.48	26.45	27	97.96
^{51}V	58.29±3.71	49.87±2.47	82.45±3.28	69.98±2.27	260.59±7.89	260±10	100.22
^{52}Cr	45.26±2.89	39.27±2.94	26.18±2.04	45.83±2.49	156.54±4.38	156±8	100.34
^{59}Co	2.78±0.36	7.43±0.75	6.48±0.94	21.85±1.19	38.54±2.44	39.8±1.7	96.83
^{60}Ni	9.44±1.48	13.97±0.83	25.84±1.89	51.16±2.70	100.41±7.26	99.0±5.8	101.42
^{63}Cu	35.19±4.25	18.74±1.56	28.46±1.83	76.85±2.97	159.24±4.23	158±9	99.41
^{75}As	0.76±0.12	1.36±0.12	0.58±0.05	49.70±2.76	52.40±1.83	53.6±2.7	97.76
^{78}Se*	0.79±0.09	1.28±0.34	1.79±0.27	0.84±0.07	4.70±0.43	4.6	102.17
^{95}Mo*	1.14±0.27	0.99±0.04	8.45±0.43	9.31±0.51	16.37±0.76	17	96.29
^{107}Ag	0.68±0.03	0.94±0.04	<LOD	3.80±0.61	5.42±0.89		100
^{111}Cd*	0.31±0.01	0.59±0.07	<LOD	1.82±0.43	2.72±0.33	2.8	96.43
^{121}Sb	2.46±0.78	3.74±0.49	0.94±0.09	10.04±0.89	17.18± 1.58	17.6± 2.5	98.07
^{201}Hg	0.13±0.01	<LOD	<LOD	0.73±0.09	0.86±0.05		100
^{207}Pb	25.66±2.89	37.95±3.44	94.16±4.27	216.23±5.89	374.18±6.79	369±46	101.35

Çizelge 4.18. Fine Fly Ash (Certified Reference Material Polish Academy of Sciences CTA-FFA-1) isimli SRM numunesinin Stover ardışık ekstraksiyon metodu ile analiz sonuçları

	F1 (mg/kg)	F2 (mg/kg)	F3 (mg/kg)	F4 (mg/kg)	F5 (mg/kg)	F6 (mg/kg)	Toplam	CRM	Kazanım
^{9}Be*	<LOD	<LOD	0.52±0.04	1.24±0.49	6.18±0.86	18.74±0.97	26.16±1.47	27	96.89
^{51}V	45.86±3.78	18.43±2.36	19.08±0.97	36.49±1.54	89.06±3.83	54.18±3.78	263.10±4.12	260±10	101.15
^{52}Cr	47.23±2.57	1.82±0.15	4.35±0.89	8.26±0.79	25.13±1.58	71.19±4.73	157.89±5.69	156±8	101.21
^{59}Co	6.79±0.89	<LOD	3.28±0.87	2.45±0.68	13.21±1.76	12.48±1.25	38.21±1.67	39.8±1.7	96.00
^{60}Ni	7.07±0.37	0.41±0.05	21.96±2.43	13.43±1.35	24.37±1.42	33.81±1.54	101.05±3.84	99.0±5.8	102.07
^{63}Cu	7.67±0.86	1.04±0.021	13.16±0.37	30.49±1.43	44.51±2.39	60.99±2.69	157.86±2.10	158±9	99.91
^{75}As	2.67±0.79	1.39±0.35	8.13±1.6	7.93±0.61	16.55±1.96	53.89±1.86	53.05±1.83	53.6±2.7	101.58
^{78}Se*	0.89±0.04	<LOD	1.04±0.09	0.96±0.08	1.15±0.08	0.47±0.06	4.51±0.24	4.6	98.04
^{95}Mo*	5.91±0.46	0.75±0.07	3.20±0.17	0.69±0.08	0.78±0.14	5.97±0.84	16.42±0.31	17	96.58
^{107}Ag	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	3.41±0.35	1.98±0.61	5.39±0.54		100
^{111}Cd*	<LOD	<LOD	<LOD	0.59±0.06	1.27±0.01	0.94±0.01	2.83±0.49	2.8	101.07
^{121}Sb	4.23±0.58	2.24±0.59	2.52±0.23	2.20±0.68	3.44±0.57	2.61±0.14	17.24± 1.96	17.6± 2.5	102.88
^{201}Hg	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.29±0.07	0.55±0.04	0.84±0.08		100.
^{207}Pb	15.96±0.86	22.59±1.85	67.14±2.85	23.48±1.94	89.86±4.86	152,98±4,68	372.76±6.41	369±46	101.02

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada çevreye atık olarak atılmış asfaltit küllerindeki inorganik bileşiklerin(metallerin) tayin edilmesi ve hangi formlarda bulunduğunun tespit edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla Bureau Communautaire de Reference (BCR), Tessier ve Stover ardışık ekstraksiyon yöntemleri olmak üzere 3 farklı metod ile analizler yapılmıştır. Analizlerin validayon çalışmaları ise European Commission Reference Material Incineration Ash (Sample no: 0158) ve Polish Certfied Reference Material Fine Fly Ash (CTA-FFA-1) isimli farklı iki SRM numunesi kullanılarak yapılmıştır. Bu analizler sonucunda;

[**F** (Fraction): Herbir metod için uygulanan basamakları ifade eder BCR: 4, Tessier: 4, Stover: 6 basamaktan oluşmaktadır]

Harbul için BCR ardışık ekstraksiyon yöntemi ile yapılan analiz sonucunda Cd için F4>F3 (F1 ve F2)<LOD Co için F4 (F1,F2 ve F3)<LOD Cr için F4>F3>F2>F1 Cu için F3>F4>F2>F1 Fe için F4>F3>F2>F1 Mn için F4>F1>F2>F3 Mo için F3>F1>F4>F2 Ni için F4>F3>F1>F2 Se için F4>F3>F1>F2 Tl için F4>F3>F2>F1 Zn için F4>F3>F2>F1

Harbul için Tessier ardışık ekstraksiyon yöntemi ile yapılan analiz sonucunda Cd için F4>F3 (F1 ve F2)<LOD Co için F4 (F1,F2 ve F3)<LOD Cr için F4>F3>F2>F1 Cu için F3>F4>F2>F1 Fe için F4>F2>F3>F1 Mn için F4>F2>F1>F3 Mo için F3>F1>F4>F2 Ni için F4>F3>F1>F2 Se için F4>F3>F2>F1 Tl için F4>F3>F2>F1 Zn için F4>F2>F3>F1

Harbul için Stover ardışık ekstraksiyon yöntemi ile yapılan analiz sonucunda Cd için F6>F5>F4>F3 (F1 ve F2)<LOD Co için F6 (F1,F2,F3,F4 ve F5)<LOD Cr için F6>F5>F4>F3 (F1 ve F2)<LOD Cu için F5>F6>F4>F1>F3>F2 Fe için F4>F6>F5>F3>F2>F1 Mn için F6>F4>F5>F1>F2>F3 Mo için F5>F6>F2>F3>F4>F1 Ni için F6>F5>F4>F3>F2>F1 Se için F6>F5>F3>F2>F4 F1<LOD Tl için F5>F4>F3>F6>F1>F2 Zn için F4>F6>F5>F3>F1>F2

Milli için BCR ardışık ekstraksiyon yöntemi ile yapılan analiz sonucunda Cd için F4>F3 (F1 ve F2)<LOD Co için F4 (F1,F2 ve F3)<LOD Cr için F4>F3>F2 F1<LOD Cu için F4>F3>F2 F1<LOD Fe için F4>F2>F3>F1 Mn için F4>F2>F3>F1 Mo için F4>F1>F2>F3 Ni için F4>F2>F3>F1 Se için F3>F2>F4>F1 Tl için F4>F3>F2>F1 Zn için F4>F3>F2>F1

Milli için Tessier ardışık ekstraksiyon yöntemi ile yapılan analiz sonucunda Cd için F4>F3>F2 F1<LOD Co için F4 (F1,F2 ve F3)<LOD Cr için F4>F3>F2 F1<LOD Cu için F4>F3>F2 F1<LOD Fe için F4>F3>F2>F1 Mn için F4>F2>F3>F1 Mo için F4>F1>F3>F2 Ni için F4>F2>F3>F1 Se için F3>F4>F2>F1 Tl için F4>F3>F2>F1 Zn için F2>F4>F3>F1

Milli için Stover ardışık ekstraksiyon yöntemi ile yapılan analiz sonucunda Cd için F5>F6>F4>F3 (F1 ve F2)<LOD Co için F6 (F1,F2,F3,F4 ve F5)<LOD Cr için F6>F5>F4>F3>F2 F1<LOD Cu için F6>F5>F4>F3 (F1 ve F2)<LOD Fe için F6>F5>F4>F2>F1>F3 Mn için F6>F5>F4>F3>F1>F2 Mo için F6>F5>F2>F4>F3>F1 Ni için F6>F5>F3>F4>F2>F1 Se için F5>F6>F4>F3 (F1 ve F2)<LOD Tl için F6>F5>F4>F3 (F1 ve F2)<LOD Zn için F4>F3>F5>F6>F2>F1

Avgamasya için BCR ardışık ekstraksiyon yöntemi ile yapılan analiz sonucunda Cd için F4>F3>F2>F1 Co için F4 (F1,F2 ve F3)<LOD Cr için F4>F3>F2 F1<LOD Cu için F4>F3>F2 F1<LOD Fe için F4>F2>F3>F1 Mn için F4>F2>F3>F1 Mo için F4>F2>F1>F3 Ni için F4>F3>F1>F2 Se için F3>F1>F4>F2 Tl için F4>F3>F2>F1 Zn için F3>F2>F4>F1

Avgamasya için Tessier ardışık ekstraksiyon yöntemi ile yapılan analiz sonucunda

Cd için F4>F3>F2>F1 Co için F4 (F1,F2 ve F3)<LOD Cr için F4>F3>F2 F1<LOD Cu için F4>F3>F2 F1<LOD Fe için F4>F2>F3>F1 Mn için F4>F2>F3>F1 Mo için F4>F2>F1>F3 Ni için F4>F3>F1>F2 Se için F3>F1>F4>F2 Tl için F4>F3>F2>F1 Zn için F3>F4>F2>F1

Avgamasya için Stover ardışık ekstraksiyon yöntemi ile yapılan analiz sonucunda

Cd için F6>F5>F4>F3>F2 F1<LOD Co için F6 (F1,F2,F3,F4 ve F5)<LOD Cr için F6>F5>F3>F4 (F1 ve F2)<LOD Cu için F6>F4>F5>F3>F2 F1<LOD Fe için F5>F4>F6>F3>F2>F1 Mn için F6>F4>F5>F3>F2>F1 Mo için F6>F5>F4>F2>F3>F1 Ni için F6>F5>F4>F3>F1>F2 Se için F3>F1>F6>F5>F2>F4 Tl için F6>F5>F3>F4>F1 F2<LOD Zn için F5>F4>F6>F3>F2>F1

Seridahli için BCR ardışık ekstraksiyon yöntemi ile yapılan analiz sonucunda Cd için F4>F3 (F1 ve F2)<LOD Co için F4 (F1,F2 ve F3)<LOD Cr için F4>F3>F2 F1<LOD Cu için F4>F3>F2>F1 Fe için F2>F4>F3>F1 Mn için F4>F2>F1>F3 Mo için F4>F3>F1>F2 Ni için F4>F3>F2>F1 Se için F3>F4>F2>F1 Tl için F4>F3>F2>F1 Zn için F1>F4>F3>F2

Seridahli için Tessier ardışık ekstraksiyon yöntemi ile yapılan analiz sonucunda Cd için F4>F3 (F1 ve F2)<LOD Co için F4 (F1,F2 ve F3)<LOD Cr için F4>F3>F2 F1<LOD Cu için F4>F3>F2 F1<LOD Fe için F4>F2>F3>F1 Mn için F4>F2>F1>F3 Mo için F4>F3>F2>F1 Ni için F4>F3>F2>F1 Se için F3>F2>F4>F1 Tl için F4>F2>F3>F1 Zn için F1>F2>F4>F3

Seridahli için Stover ardışık ekstraksiyon yöntemi ile yapılan analiz sonucunda Cd için F6>F5 (F1,F2,F3 ve F4)<LOD Co için F6 (F1,F2,F3,F4 ve F5)<LOD Cr için F6>F5>F4>F3>F2 F1<LOD Cu için F6>F4>F5>F3>F2 F1<LOD Fe için F5>F4>F6>F3>F2>F1 Mn için F6>F4>F5>F3>F1 F2<LOD Mo için F6>F5>F4>F3>F2>F1 Ni için F6>F5>F4>F3>F2>F1 Se için F4>F3>F5>F2>F6>F1 Tl için F6>F5>F4>F3>F1 F2<LOD Zn için F4>F5>F2>F3>F6>F1

Karatepe için BCR ardışık ekstraksiyon yöntemi ile yapılan analiz sonucunda Cd için F4 (F1,F2 ve F3)<LOD Co için F4 (F1,F2 ve F3)<LOD Cr için F4>F3>F2 F1<LOD Cu için F4>F3>F2>F1 Fe için F2>F4>F3>F1 Mn için F4>F2>F1>F3 Mo için F4>F1>F3>F2 Ni için F4>F2>F3>F1 Se için F3>F1>F4>F2 Tl için F4>F3>F2>F1 Zn için F4>F3>F2>F1

Karatepe için Tessier ardışık ekstraksiyon yöntemi ile yapılan analiz sonucunda Cd için F4 (F1,F2 ve F3)<LOD Co için F4 (F1,F2 ve F3)<LOD Cr için F4>F3>F2>F1 Cu için F4>F3>F2>F1 Fe için F2>F4>F3>F1 Mn için F4>F2>F1>F3 Mo için F4>F1>F2>F3 Ni için F4>F2>F3>F1 Se için F3>F1>F2>F4 Tl için F4>F2>F3>F1 Zn için F4>F3>F2>F1

Karatepe için Stover ardışık ekstraksiyon yöntemi ile yapılan analiz sonucunda Cd için F5>F6 (F1,F2,F3 ve F4)<LOD Co için F6 (F1,F2,F3,F4 ve F5)<LOD Cr için F6>F5>F3>F4>F2 F1<LOD Cu için F6>F4>F5>F3>F2 F1<LOD Fe için F4>F5>F3>F6>F1>F2 Mn için F6>F4>F5>F3>F1>F2 Mo için F6>F5>F4>>F2>F1>F3 Ni için F6>F5>F4>F3>F2>F1 Se için F5>F1>F4>F6>F3 F2<LOD Tl için F6>F5>F4>F3>F2>F1 Zn için F6>F4>F5>F3>F1>F2 olarak tespit edildi.

SRM numuneleri için sonuçlar aşağıdaki gibidir.

European Commission Reference Material Incineration Ash (Sample no: 0158)

BCR ardışık ekstraksiyon metodunda

Be için F4>F2>F3>F1, V için F4>F2>F3>F1 , Cr için F4>F3>F2>F1 Co için F4>F1>F2>F3 Ni için F4>F2>F3>F1 Cu için F4>F2>F3>F1 As için F4>F3>F2>F1 Se için F3>F4>F2>F1 Mo için F3>F4>F2>F1 Ag için F3>F4>F2>F1 Cd için F3>F2>F4>F1 Sb için F1>F3>F4>F2 Pb için F3>F4>F1>F2, Hg için F2>F1 ve F3, F4 değerleri ise LOD 'den düşük olarak tespit edildi.

European Commission Reference Material Incineration Ash (Sample no: 0158)

Tessier ardışık ekstraksiyon metodunda

Be için F4>F2>F3>F1, V için F4>F3>F2>F1 Cr için F4>F2>F1>F3 Co için F4>F2>F1>F3 Ni için F4>F2>F3>F1 Cu için F4>F2>F1>F3 As için F4>F3>F2>F1 Se için F3>F4>F2>F1 Mo için F3>F4>F2>F1 Ag için F3>F4>F2>F1 Cd için F3>F2>F4>F1 Sb için F1>F3>F4>F2 Hg için F2>F1> F3 ve F4 değerleri LOD 'den düşük tespit edildi. Pb ise F3>F4>F1>F2 olarak tespit edildi.

European Commission Reference Material Incineration Ash (Sample no: 0158)

Stover ardışık ekstraksiyon metodunda

Be için F5>F4>F6>F3>F1>F2, V için F4>F5>F2>F6>F3>F1 Cr için F4>F6>F5>F2>F3>F1 Co için F6>F5>F1>F4>F3>F2 Ni için F5>F6>F3>F1>F4>F2 Cu için F5>F6>F4>F3>F2>F1 As için F6>F5>F3>F4>F2>F1, Se için F5>F6>F4>F3>F2>F1 Mo için F6>F5>F1>F2>F3>F4 Ag için F6>F5>F4,F2,F3,F1 değerleri LOD 'den düşük tespit edildi, Cd için F5>F4>F6>F2,F3,F1 değerleri LOD 'den düşük tespit edildi, Sb için F5>F2>F1>F4>F6>F3 Hg için F5>F6> F4,F2,F3,F1 değerleri LOD 'den düşük tespit edildi, Pb ise F5>F6>F4>F3>F2>F1 olarak tespit edildi.

Polish Certfied Reference Material Fine Fly Ash (CTA-FFA-1)

BCR ardışık ekstraksiyon metodunda

Be için F4>F3>F1>F2 V için F4>F3>F2>F1 Cr için F4>F1>F3>F2 Co için F4>F1>F3>F2 Ni için F4>F1>F2>F3 Cu için F4>F3>F1>F2 As için F2>F3>F4>F1 Se için F3>F2>F4>F1 Mo için F4>F3>F2>F1 Ag için F4>F2>F1 F3<LOD Cd için F4>F1 (F2 ve F3)<LOD Sb için F4>F1>F3>F2 Hg için F2>F1 (F3 ve F4)<LOD Pb için F4>F3>F2>F1

Polish Certfied Reference Material Fine Fly Ash (CTA-FFA-1)

Tessier ardışık ekstraksiyon metodunda

Be için F4>F2>F1>F3 V için F3>F4>F1>F2 Cr için F4>F1>F2>F3 Co için F4>F2>F3>F1 Ni için F4>F3>F2>F1 Cu için F4>F1>F3>F2 As için F4>F2>F1>F3 Se için F3>F2>F4>F1 Mo için F4>F3>F1>F2 Ag için F4>F2>F1 F3<LOD Cd için F4>F2>F1 F3<LOD Sb için F4>F2>F1>F3 Hg için F4>F1 (F2 ve F3)<LOD Pb için F4>F3>F2>F1

Polish Certfied Reference Material Fine Fly Ash (CTA-FFA-1)

Stover ardışık ekstraksiyon metodunda

Be için F6>F5>F4>F3 (F1 ve F2)<LOD V için F5>F6>F1>F4>F3>F2 Cr için F6>F1>F5>F4>F3>F2 Co için F5>F6>F1>F3>F4 F2<LOD Ni için F6>F5>F3>F4>F1>F2 Cu için F6>F5>F4>F3>F1>F2 As için F6>F5>F4>F3>F1>F2 Se için F5>F3>F4>F1>F6 F2<LOD Mo için F6>F1>F3>F5>F2>F4 Ag için F5>F6 (F1,F2,F3 ve F4) <LOD Cd için F5>F6>F4 (F2,F2 ve F3)<LOD Sb için F1>F5>F6>F3>F2>F4 Hg için F6>F5 (F1,F2,F3 ve F4)<LOD Pb için F6>F5>F3>F4>F2>F1

Harbul, Milli, Avgamasya, Seridahli, Karatepe sahalarından alınan örnekler incelendiğinde Fe, Zn miktarları %'lerle ifade edilmektedir. Aynı zamanda Mo ve Ni miktarlarının da oldukça fazla olduğu analiz sonucu anlaşılmıştır. Cd gibi toksik metallerin suda çözünür formlarda çok az miktarda bulunması insan ve çevre sağlığı açısından oldukça önemlidir.

Analizler sonucu her bir maden yatağında benzer özellikler görülmektedir. Bunları kısaca şöyle özetleyebiliriz.

Kadminyum sulu çözeltilerde çözünmemektedir. Bu da milyonlarca atık külün yağmur sularıyla çözünüp çevreyi kirletmediği düşünülmektedir. Buda çevre açısından önemli bir yer tutmaktadır.

Kobalt yer değiştiren iyonlar, karbonatlı yapılar, sülfürlü yapılar bulunmadığı anlaşılıyor. Çünkü bu ortamda yapılan analizler LOD'nin altında kalmaktadır.

Krom bir kısmı sulu ortamda çözünüyor. Bir kısmı karbonatlı yapıda, bir kısmıda Mn ve Fe oksitli yapıda büyük bir kısmı ise ancak kral suyunda çözünen formda olduğu düşünülmektedir.

Bakır'ın ise göze çarpan özelliği organik ve sülfür yapısında olmasıdır.

Demir'in suda bir kısmı çözünürken, sülfürlü yapıda formlarıda bulunmaktadır.

Mn'ın tespit edilen ilginç özelliği suda çözülen kısmı oldukça fazla olduğu analizler sonucu anlaşılmıştır. Bu da küllerden Mn eldesinin kolay bir şekilde olacağı düşünülmektedir.

Aynı yaklaşımı Molibden için de gözleyebilmekteyiz. Molibdenin de suda çözünen kısmı oldukça fazladır. Bunu takiben organik bağlı ve sülfür yapısıda oldukça fazla olduğu analizler sonucu anlaşılmıştır.

Nikel yapılan analizler sonucu büyük kısmının çözünmeden ortamda kaldığı tespit edildi. Bunların çoğunluğu kral suyu dediğimiz HCl/HNO_3 karışımıda çözüldüğü deneyler sonucu anlaşılmıştır.

Selenyum'un suda çözünen formu fazla olduğu deneyler sonucu anlaşılmaktadır. Selenyum'un gübre gibi çeşitli kullanım alanları bulunmaktadır. Bu sebepden saf Selenyum ile ilgili çalışmalar yapılabilir.

Talyum'un en fazla bulunduğu form CO_3'lı tuzlar, sülfür ve organik maddeler halinde külde bulunduğu düşünülmektedir.

Çinko'nun büyük bir kısmı su ve zayıf asitlerde çözünmemekteyken büyük bir kısmı külde kalmaktadır.

Sonuç olarak; Küldeki zararlı metallerin suda ve pH 3-7 arasında çözünmeyen formlarda bulunması çevrede suda çözünmeye bağlı olarak meydana gelebilecek herhangi bir metal kirliliği oluşturmadığı sonucuna varılmıştır. Asfaltitlerin enerji üretiminde yakıt olarak kullanıldığı termik santrallerin yakınlarına Fe, Mo, Zn, Cu ve Tl gibi metallerin geri kazanılması için çalışmalar yapılırsa ülke ekonomisine kazanç sağlanabileceği sonucuna varılmıştır.

6. KAYNAKLAR

Akkoyunlu, A. 2005. Türkiye'de Enerji Kaynakları ve Çevreye Etkileri, Bogaziçi Üniversitesi Seminer Notları, 1-4

Altun, N.E., Hicyilmaz, C., Kök, M.V. 2003. Effect of particle size and heating rate on the pyrolysis of Silopi asphaltite. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 67; 369-379

Anonim. 1976. Güneydoğu Anadolu asfaltitlerinden piroliz yöntemi ile sentetik gaz, sıvı ve katı yakıt eldesi olanaklarının araştırılması, MTA, 17-31 s., Ankara.

Anonim. 1977. Güneydoğu Anadolu zuhurlarının çok yönlü değerlendirilmesi projesi, MTA, 5-18 s., Ankara.

Anonim. 2001. Madencilik özel ihtisas raporu. DPT, 42-66 s., Ankara.

Atakuru, İ. 2009. Emet ve Hisarcık bölgesi sularında arsenik ve bor tayini. Yüksek lisans tezi. Dumlupınar Üniversitesi Kimya Bölümü, Kütahya

Aydin, F., Gunduz, B.; Aydin, I. ; Akba, O.; Saydut, A.; Hamamci, C. 2013. "Application of Modified BCR Sequential Extraction Method for the Fractionation and ICP-OES Determination of Copper in Asphaltite Combustion Waste" ATOMIC SPECTROSCOPY Volume: 34 Issue: 4 Pages: 140-145 Published: JUL-AUG.

Aydin, I ; Gunduz, B; Aydin, F. ; Akba, O; Saydut, A.; Hamamci, C. 2014. "Content and Mobility Behavior of Iron and Manganese in Asphaltite Burning Residue Using ICP-OES" ATOMIC SPECTROSCOPY, Volume: 35 Issue: 6 Pages: 241-246, NOV-DEC.

Aydin, Isil; Aydin, Firat; Hamamci, Candan. 2013. "Vanadium fractions determination in asphaltite combustion waste using sequential extraction with ICP-OES" MICROCHEMICAL JOURNAL Volume: 108 Pages: 64-67 Published: MAY.

Aydin, Isil; Aydin, Firat; Kilinc, Ersin; Duz, M. Zahir; Hamamci, Candan. 2013. "Chemical fractionation of nickel in asphaltite based bottom ash" CHEMICAL SPECIATION AND BIOAVAILABILITY Volume: 25 Issue: 2 Pages: 113-118 JUN.

Babyak, C.M.; Tuberty, S.R.; Carter, B.D.; Gibbs, A.; Routhier, D.; Woodruff, C. ; George, A. ; Lisenby, D. 2010. "Sequential Extraction of River Sediments Impacted by a Recent Coal Fly Ash Slide" SPECTROSCOPY LETTERS Volume: 43 Issue: 7-8 Pages: 567-579.

Ballice, L. 2002. Classification of Volatile Products Evolved from Temperature Programmed Pyrolysis of Soma-Lignite and Sırnak-Asphaltite from Turkey, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 63, 267-281.

Ballice, S., Sağlam, M. 2003. Co-pyrolysis of Göynük-oil shale and Şırnak-asphaltite from Turkey and analysis of co-pyrolysis products by capillary GC total stream sampling technique. Fuel, 82; 511-522.

Ciner Grubu Silopi Elektrik Üretim A.Ş. Mart 2010, Şırnak-Silopi termik santralı, santrala yakıt sağlayan asfaltit sahası ve kireçtaşı sahaları kapasite artışı projesi ÇED raporu sayfa 12

Daşdemir, F. 2008. Şimşir bitkisinin hava kirliliğine sebep olan eser element takibinde bioizleyici olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi. Yüksek lisans tezi. Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Kimya Bölümü, Ankara

Demirbaş, A. 2002. Asphaltite yields from five types of fuel via different methods. Energy Conversion and Management, 43; 1091-1097.

Devlet Planlama Teşkilatı (DPT). 2001. Sekizinci Bes Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, 9-58.

Elbeyli Yakar. 2006. Pyrolysis Kinetics of Asphaltite by Thermal Analysis, Petroleum Science and Technology 24, 1233-1242.

Eric D. van Hullebusch, Sudarno Utomo, Marcel H. Zandvoort, Piet N. L. Lens. 2005. "Comparison of three sequential extraction procedures to describe metal fractionation in anaerobic granular sludges" Talanta 65, 549–558.

Eroğlu Ahmet E. 1st Eagean Analytical Chemistry Days, 18-20 November 1998, Ege Üniversitesi, Izmir

Gülşen M. ve Şen S. 2014, https://prezi.com/1cjkwy6q9tdf/icp-oes/

Gündüz, T., 2007. Instrumental Analiz. 10. baskı. Ankara. Sayfa :533-591

Hiçyılmaz, C. and Altun, N.E. 2006. Cleaning Possibility of Sırnak Asphaltites Through Flotation, Proceeding of The XXIII International Mineral Processing Congress, Vol.2, Istanbul-Turkey, 3-8 September.

Hiçyılmaz, C. and Altun, N.E. 2006. Improvements on Combustion Properties of Asphaltite and Correlation of Activation Energies with Combustion Results, Fuel Processing Technology, 87, 563-570.

Kacar, B., İnal, A., 2008. Bitki analizleri, Cilt 1., Nobel yayını, 892 s, Ankara

Karayigit, A._. and Querol, X. 2002. Mineralogy and Elemental Contents of the Sirnak Asphaltite Southeast Turkey, Energy Sources, 24, 703-713.

Keleşoğlu, T. 2011. Trabzon ve yöresinde üretilen/tüketilen tereyağlarında bazı elementlerin atomik absorpsiyon spektrometri (AAS) ve indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyonspektrometri (ICP-OES) ile tayinleri. Yüksek lisans tezi. Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü, Trabzon

Kerolli-Mustafa, M., Fajkovic, H., Roncevic, S., Curkovic, L. 2015. "Assessment of metal risks from different depths of jarosite tailing waste of Trepca Zinc Industry, Kosovo based on BCR procedure" JOURNAL OF GEOCHEMICAL EXPLORATION Volume: 148 Pages: 161-168.

Kılıç,1, ve Koseoglu. F., 1996 . Analitik kimya .Ankara .Sayfa : 1-15.

Kök, M.V., Bagcı, A.S. 2005. Ceylan, E. and Özkılıç, Ö., Combustion Characteristics of Asphaltites, Energy Sources, 27, 417-422.

Köksoy, M. 1985. Yakıtlar Jeolojisi, Hacettepe Üniversitesi Yayınları.

Kural, O., Kömür, İstanbul, 1991, 89-97.

Kural, O. ve Piskin, S. 1988. Asfaltitlerin Degerlendirilmesi ve Konya Ilgın Kömürlerinde Katkı Maddesi Olarak Kullanılması, Türkiye 6. Kömür Kongresi, 261-272.

Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA). 1990. Asfaltitler ve Türkiyede Asfaltit Yatakları, Ankara, 3-45.

Nilüfer Ozcan, Hüseyin Altundag. 2013. "Speciation of heavy metals in street dust samples from Sakarya I. Organized industrial district using the BCR sequential extraction procedure by ICP-OES" Bull. Chem. Soc. Ethiop., 27(2), 205-212.

Nyale, Sammy M., Eze, C.P., Akinyeye, R.O., Gitari, W.M., Akinyemi, S.A., Fatoba, O.O., Petrik, L.F. 2014. "The leaching behaviour and geochemical fractionation of trace elements in hydraulically disposed weathered coal fly ash, "JOURNAL OF ENVIRONMENTAL SCIENCE AND HEALTH PART A-TOXIC/HAZARDOUS SUBSTANCES & ENVIRONMENTAL ENGINEERING Volume: 49 Issue: 2 Pages: 233-242.

Oral E.V, Ziyadanogullari B., Aydin F., Dinc E., Ziyadanogullari R. 2016. "ICP-OES Method for the Determination of Fe, Co, Mn, Cu, Pb, and Zn in Ore Samples From the Keban Region Using Experimental Design and Optimization Methodology" Atomıc Spectroscopy 37, (4), 142-149.

Orhun, F. 1969. Güneydoğu Türkiye'deki asfaltik maddelerin özellikleri, metamorfoz dereceleri ve klasifikasyon problemleri. MTA, 146-157 s., Ankara

Orhun, F. 1982. Güneydogu Türkiye'deki Asfaltik Maddelerin Özellikleri, Metamorfoz Dereceleri ve Klasifikasyon Problemleri, Ankara, MTA.

Özcan N. ve Altundağ H. 2013. "SPECIATION OF HEAVY METALS IN STREET DUST SAMPLES FROM SAKARYA I. ORGANIZED INDUSTRIAL DISTRICT USING THE BCR SEQUENTIAL EXTRACTION PROCEDURE BY ICP-OES" Chemical Society of Ethiopia, 27(2), 205-212.

Skoog-West-Holler-Crouch.2009. Analitik Kimya.8. baskı 1.Cilt. Sayfa: 92-94

Skoog-West-Holler-Crouch. 2009. Analitik Kimya.8. baskı.2.Cilt Sayfa: 839-845

Smichowski, P.; Polla, G.; Gomez, D.; Espinosa, A.J.F; Lopez, A.C. 2008. "A three-step metal fractionation scheme for fly ashes collected in an Argentine thermal power plant" FUEL Volume: 87 Issue: 7 Pages: 1249-1258.

Svehla, G., 1992. Analytical Voltammetry (Compherensive Analytic Chemistry). Elsevier, Vol XXVII, p.348-350.

Sysalova, J.; Szakova, J. 2006. "Mobility assessment and validation of toxic elements in tunnel dust samples - Subway and road using sequential chemical extraction and ICP-OES/GF AAS measurements" ENVIRONMENTAL RESEARCH 101 (3), 287-293.

Tüsiad. 1998. 1.Enerji Surası Alt Komisyon Raporu, s.62.

URL-1. 2017. Asfaltitler Üzerine Erişim [www.maden.org.tr/resimler/ekler/74bfc5f6b72706f_ek.pdf] Erişim tarihi: 06.01.2017

URL-2. 2017. Şırnak İli Maden ve Enerji Kaynakları Erişim [www.mta.gov.tr/v2.0/turkiye_maden/maden_potansiyel_2010/Sirnak_Madenler.pdf] Erişim tarihi: 06.01.2017

URL-3, 2017, Inductively - Coupled Plazma (ICP) Excitation Source Erişim: [https://www.uam.es/docencia/quimcursos/Scimedia/chem-ed/spec/ atomic/emission/icp.htm] Erişim tarihi: 06.01.2017

Ünalan, G. 2003. Türkiye Enerji Kaynaklarının Genel Degerlendirmesi, Jeoloji Mühendisligi Dergisi, 27, 17-30.

Wang, F.H, Zhao, B., Zhang, F., Gao, J., Hao, H.T, Zhang, S.T. 2016. "A novel heavy metal chelating agent sixthio guanidine acid for in situ remediation of soils contaminated with multielements: its synthesis, solidification, biodegradability, and leachability" JOURNAL OF SOILS AND SEDIMENTS Volume: 16 Issue: 2 Pages: 371-381.

Yıldız, A., ve Genç. Ö. 1993. Enstrümantal Analiz.69. baskı. Ankara.Sayfa: 121-155.

Yılmaz, V. 2006. Amberlite XAD-1180/tan şelat yapıcı reçinesi ile katı faz ekstraksiyonu sonrası bazı eser metallerin FAAS ile tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı: Celal FİDAN

Doğum Tarihi : 31/01/1989

Doğum Yeri : Antalya

Mesleği: Kimya Mühendisi

Yabancı dili: İngilizce

e-mail adresi : celal.073@gmail.com

Eğitim Bilgileri

İlköğretim : Yeniköy İlköğretim Okulu, Antalya

Ortaöğretim : Mustafa Ayten Aydın Lisesi, Antalya

Lisans : Marmara Üniversitesi, İstanbul

İş Deneyimleri

2013 yılında T.C. Adalet Bakanlığı Adli Tıp Kurumu Diyarbakır Adli Tıp Grup Başkanlığı'na Kimya Mühendisi olarak atandı ve hala görevine devam etmektedir.

T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZ ÇALIŞMASI İNTİHAL RAPORU FORMU

ÖĞRENCİ BİLGİLERİ	
ADI VE SOYADI	Celal FİDAN
ÖĞRENCİ NO	13803002
EĞİTİM – ÖĞRETİM YILI	2016-2017
YARIYIL	☐ Güz ☑ Bahar
ANABİLİM DALI	Kimya
PROGRAM	Yüksek Lisans
TEZ KONUSU	Şırnak Asfaltit Örneklerindeki İnorganik Bileşenlerin Tayini ve SRM Kullanılmasıyla Validasyonu
İNTİHAL RAPORU BİLGİLERİ	
RAPOR TÜRÜ	Tez Savunma Sınavı Sonrası
SAYFA SAYISI	59
BENZERLİK ORANI	% 11
RAPORLAMA TARİHİ	23/04/ 2017

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın kapak sayfası, giriş, ana bölümler, sonuç ve tartışma kısımlarından oluşan toplam 59 sayfalık kısmına ilişkin, 23/04/2017 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından *Turnitin* adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan intihal raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 11 'dir.

Uygulanan filtrelemeler:

- ☑ Kabul/Onay sayfaları hariç,
- ☑ Kaynakça hariç
- ☐ Alıntılar hariç/dâhil
- ☐ Diğer

Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Programlarda Tez Çalışması İntihal Raporu Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edilmesi durumunda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

(İmza)
Celal FİDAN

(İmza) 08/05/2017 Prof. Dr. Fırat AYDIN **Tez Danışmanı**	(İmza) 08/05/2017 Prof. Dr. Ömer YAVUZ **Anabilim Dalı Başkanı**

Ödevler
Öğrenciler
Not Defteri
Kütüphaneler
Takvim
Tartışma
Tercihler

Bu sayfa hakkında

Bu sizin ödev gelen kutunuzdur. Bir ödevi görüntülemek için, ödev başlığına tıklayın. Orijinallik Raporu'nu görmek için, benzelik kolonundaki orijinallik raporu ikonuna tıklayın. Bu ikon tıklanabilir durumda değilse, orijinallik raporu henüz oluşturulmamış demektir.

ŞIRNAK ASFALTİT ÖRNEKLERİNDEKİ İNORGANİK BİLEŞENLE...

Gelen Kutusu | Görüntüleniyor: yeni ödevler ▼

Dosyayı Gönder GradeMark Raporu | Ödev ayarlarını düzenle | E-posta bildirmeyenler

Sil İndir Şuraya taşı...

	Yazar	Başlık	Benzerlik	web	yayın	student papers	Puanla	cevap	Dosya	Ödev Numarası	Tarih
	Celal Fidan	celal yüksek lisans tez	%11 %11	5%	7%	6%	--	--	ödev indir	803213100	23-Nis-2017