T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

TOPRAK BİLİMİ VE BİTKİ BESLEME ANABİLİM DALI

FARKLI ANA MATERYALLER ÜZERİNDE OLUŞMUŞ ORMAN ÖRTÜSÜ ALTIDAKİ TOPRAKLARDA AĞIR METALLERİN JEOKİMYASAL FRAKSİYONLARININ BELİRLENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GÖKHAN TUĞYAN

Tez Danışmanı
DOÇ. DR. ALİ SUNGUR

ÇANAKKALE – 2021

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

TOPRAK BİLİMİ VE BİTKİ BESLEME ANABİLİM DALI

FARKLI ANA MATERYALLER ÜZERİNDE OLUŞMUŞ ORMAN ÖRTÜSÜ ALTINDAKİ TOPRAKLARDA AĞIR METALLERİN JEOKİMYASAL FRAKSİYONLARININ BELİRLENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GÖKHAN TUĞYAN

Tez Danışmanı
DOÇ. DR. ALİ SUNGUR

ÇANAKKALE – 2021

ETİK BEYAN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu, bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi taahhüt ve beyan ederim.

Gökhan TUĞYAN
31/08/2021

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince her türlü desteği veren danışman hocam Doç. Dr. Ali SUNGUR'a teşekkürü borç bilirim. Tez süresince bana destek olan doktora öğrencisi Erdem TEMEL'e teşekkür ederim.

Tez sürecinde, beni destekleyen, yardımlarını esirgemeyen ve bu yolda benimle birlikte emek veren eşim Hülya TUĞYAN' a teşekkür ederim.

Gökhan TUĞYAN

Çanakkale, Ağustos 2021

ÖZET

FARKLI ANA MATERYALLER ÜZERİNDE OLUŞMUŞ ORMAN ÖRTÜSÜ ALTINDAKİ TOPRAKLARDA AĞIR METALLERİN JEOKİMYASAL FRAKSİYONLARININ BELİRLENMESİ

Gökhan TUĞYAN
Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi
Danışman: Doç. Dr. Ali SUNGUR
31/08/2021, 32

Bu çalışmada, farklı ana materyaller (kireç taşı, karasal kırıntı, şist ve granit) üzerinde oluşmuş toprakların içerdiği ağır metal (Cd, Co, Cu, Ni, Pb ve Zn) konsantrasyonları ve bu metallerin jeokimyasal fraksiyonlarını belirlemek amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda her ana materyal üzerinden beş olmak üzere toplamda 20 adet toprak örneği alınmıştır. Toprakların fiziko-kimyasal özellikleri belirlendikten sonra toplam metal içerikleri kral suyu yaş yakma yöntemine göre ekstrakte edilerek belirlenmiştir. Örneklerde bulunan metallerin jeokimyasal fraksiyonlarını belirlemek için bir sıralı ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. Tüm metal konsantrasyonları alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile belirlenmiştir. Yıkanmaya bağlı olarak farklı ana materyaller üzerinde oluşmuş toprakların pH, elektriksel iletkenlik ve kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) değerleri düşük bulunmuştur. Tüm örneklerin toplam metal konsantrasyonları göz önünde bulundurulduğunda en düşük metal konsantrasyonlarının karasal kırıntı ana materyali üzerinde ve en yüksek metal konsantrasyonlarının (Cu hariç) ise şist ana materyali üzerinde oluşmuş topraklarda olduğu tespit edilmiştir. Bütün sonuçlar göz önüne alındığında, farklı ana materyaller üzerinde oluşmuş topraklarda, Cd ve Pb'nin potansiyel mobil fraksiyon oranın nispeten yüksek olduğu görülürken; Ni, Zn, Co ve Cu'nun potansiyel hareketliliği düşük oranlarda tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ana materyal, Toprak, Ağır metal, Sıralı ekstraksiyon, Jeokimyasal fraksiyon

ABSTRACT

DETERMINATION OF GEOCHEMICAL FRACTIONS OF HEAVY METALS IN SOIL UNDER FOREST COVER FORMED ON DIFFERENT PARENT MATERIALS

Gökhan TUĞYAN

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Master of Science Thesis in Soils Science and Plant Nutrition

Advisor: Doç. Dr. Ali SUNGUR

31/08/2021, 32

In this study, it was aimed to determine the heavy metal (Cd, Co, Cu, Ni, Pb and Zn) concentrations and the geochemical fractions of these metals in soils formed on different parent materials (limestone, terrestrial crumb, schist and granite). For this purpose, a total of 20 soil samples, five on each parent material, were taken. The physico-chemical properties of the soils were determined and then the total metal contents were determined by extraction with a wet digestion method. In addition, a sequential extraction method was used to determine the geochemical fractions of metals in the soil samples. All metal concentrations were determined by flame atomic absorption spectrophotometer. The pH, electrical conductivity and $CaCO_3$ values of the soils formed on different parent materials due to washing were found to be low. Considering the total metal concentrations of all samples, it was determined that the lowest metal concentrations were on the terrestrial crumb parent material and the highest metal concentrations (except Cu) were found in the soils formed on the schist parent material. Considering all the results, it is seen that the potential mobile fraction ratio of Cd and Pb is relatively high in soils formed on different parent materials; Potential mobility of Ni, Zn, Co and Cu was detected at low rates.

Keywords: Parent material, Soil, Heavy metal, Sequential extraction, Geochemical fraction

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ETİK BEYAN…… i
TEŞEKKÜR…….. ii
ÖZET ……..…….…….. iii
ABSTRACT …….. iv
İÇİNDEKİLER ……..…… v
SİMGELER ve KISALTMALAR…….....…… viii
TABLOLAR DİZİNİ…….…. ix
ŞEKİLLER DİZİNİ……..……...…….….. x

BİRİNCİ BÖLÜM
GİRİŞ 1

İKİNCİ BÖLÜM
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 3

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM
MATERYAL VE YÖNTEM 5

3.1. Çalışma Alanı ve Örnekleme ...……..... 5
3.2 Toprak Örneklerine Ait Fiziko-Kimyasal Özelliklerin Belirlenmesi…… 6
3.3. Toprak Örneklerinde Ağır Metal Analizi ve Doğruluk Testi…… 6

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM
ARAŞTIRMA BULGULARI 9

4.1. Toprak Örneklerinin Fiziko-kimyasal Özellikleri……. 9
4.2. Toprak Örneklerinin Toplam Ağır Metal İçerikleri…… 10
4.3. Toprak Örneklerinde Ağır Metallerin Jeokimyasal Fraksiyonları……. 12
4.3.1. Genel Bakış..……..…….…… 12

4.3.2. Kadmiyum (Cd)…… 15
4.3.3. Kobalt (Co)……... 17
4.3.4. Bakır (Cu)……. 19
4.3.5. Nikel (Ni)…… 21
4.3.6. Kurşun (Pb)…….. 23
4.3.7. Çinko (Zn)…… 26

BEŞİNCİ BÖLÜM
SONUÇ ve ÖNERİLER 29

KAYNAKÇA ..……. 30
ÖZGEÇMİŞ ……..... I

SİMGELER VE KISALTMALAR

BCR	The European Community Bureau of Reference (Avrupa Birliği Referans Komisyonu)
F1	Asit ile çözünebilir fraksiyon (değişebilir karbonatlara bağlı)
F2	İndirgenebilir fraksiyon (Fe-Mn oksitlere bağlı)
F3	Yükseltgenebilir fraksiyon (organik madde ve sülfitlere bağlı)
F4	Kalıntı fraksiyon (mineral matrikse bağlı)
FAAS	Alevli atomik absporpsiyon spektrofotometresi
Cd	Kadmiyum
Cr	Krom
Cu	Bakır
Ni	Nikel
Pb	Kurşun
Zn	Çinko
$CaCO_3$	Kalsiyum karbonat
OM	Organik Madde
pH	Hidrojen iyonları konsantrasyonunun negatif logaritması
EC	Elektriksel iletkenlik
µg	Mikrogram
g	Gram
cm	Santimetre
mL	Mililitre
L	Litre
µs	Mikrosiemens
%	Yüzde oranı

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No	Tablo Adı	Sayfa No
Tablo 1	FAAS için çalışma koşulları	7
Tablo 2	BCR ardışık ekstraksiyon yöntemi	8
Tablo 3	Kral suyu ile ekstrakte edilmiş sertifikalı referans maddesinin (ERM-CC141, toprak) sertifika değerleri ve bu çalışmada bulunan değerler (ort. ± sd) ile geri kazanım oranları, n = 3	8
Tablo 4	Toprak örneklerine ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikler	10
Tablo 5	Toprak örneklerine ait ağır metal konsantrasyonları (µg/g)	11
Tablo 6	Ağır metallerin topraklarda bulunan sınır değerleri	12
Tablo 7	Toprak örneklerinde kadmiyumun jeokimyasal fraksiyonlarda bulunan konsnatrasyonları (µg/g)	16
Tablo 8	Toprak örneklerinde kobaltın jeokimyasal fraksiyonlarda bulunan konsantrasyonları (µg/g)	18
Tablo 9	Toprak örneklerinde bakırın jeokimyasal fraksiyonlarda bulunan konsnatrasyonları (µg/g)	20
Tablo 10	Toprak örneklerinde nikelin jeokimyasal fraksiyonlarda bulunan konsantrasyonları (µg/g)	22
Tablo 11	Toprak örneklerinde kurşunun jeokimyasal fraksiyonlarda bulunan konsnatrasyonları (µg/g)	24
Tablo 12	Toprak örneklerinde çinkonun jeokimyasal fraksiyonlarda bulunan konsnatrasyonları (µg/g)	27

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 1	Çalışma alanı ve çevresinin genel jeolojisi	5
Şekil 2	Örnekleme noktaları	6
Şekil 3	Toprak örneklerinde ağır metallerin jeokimyasal fraksiyonlarına ait ortalama değerler ve yüzde dağılımları	14
Şekil 4	Toprak örneklerinde kadmiyuma ait jeokimyasal fraksiyonların oransal dağılımı	17
Şekil 5	Toprak örneklerinde kobalta ait jeokimyasal fraksiyonların oransal dağılımı	19
Şekil 6	Toprak örneklerinde bakıra ait jeokimyasal fraksiyonların oransal dağılımı	21
Şekil 7	Toprak örneklerinde nikele ait jeokimyasal fraksiyonların oransal dağılımı	23
Şekil 8	Toprak örneklerinde kurşuna ait jeokimyasal fraksiyonların oransal dağılımı	25
Şekil 9	Toprak örneklerinde çinkoya ait jeokimyasal fraksiyonların oransal dağılımı	28

BİRİNCİ BÖLÜM
GİRİŞ

Toprak, çevresel faktörlerdeki değişimin etkisiyle aşamalı değişimler geçiren dinamik bir sistemdir. Ağır metaller toprak sistemine doğal ortamlarda kayaçların ayrışması sonucu ulaşmaktadır. Toprak oluşumu ana kayaların ayrışması ile oluşan ana materyal üzerinde gelişen bir süreçtir. Toprağı oluşturan ana materyalin veya kayacın bileşimi toprağın mineralojik ve elementel bileşimini etkilemektedir (Everest ve Özcan, 2018).

Özellikle kimyasal ayrışma, ana materyallerin ayrışmasına ve elementlerin minerallerden çözeltilere geçmesine yol açmaktadır. Toprak sistemine dahil olan metaller, toprak kolloidleri tarafından adsorbe edilebilir veya farklı mekanizmalarla çökelebilirler. Diğer taraftan, biyolojik ve kimyasal süreçler ile metaller toprak içerisinde hareketli hale gelebilirler. Hareketli forma dönüşen bu metaller, sucul (göl, nehir ve deniz) ortamlarda ve orada yetişen bitkilerde birikim sergileyebilirler. Özellikle topraklarda pH'nın azalması minerallerin çözünmesine ve bazı ağır metallerin sızmasına neden olabilir. Böyle bir etkinin asitleştirme işlemlerine mi yoksa ağır metallerin antropojenik birikmesine mi bağlı olduğunu belirlemek genellikle zordur (Hernandez vd., 2003).

Birçok çalışmada, orman topraklarının doğal ağır metal içeriği, çalışma alanı için referans veya kontrol toprağı olarak (pedogeokimyasal arka planı) karşılaştırmada kullanılmıştır (Huisman vd., 1997). Atmosferik taşınımların, orman yüzey topraklarındaki Pb ve/veya diğer ağır metal içerikleri için önemli olduğu bilinmektedir. Örneğin, orman topraklarının üst horizonları genellikle bitki örtüsünün hava filtreleme etkisinin bir sonucu olarak ağır metallerin birikimini göstermektedir. Yüzeydeki bu zenginleşmenin atmosferik birikim derecesinin bir göstergesi olarak alınabileceği de önerilmiştir (Berthelsen vd., 1994). Bergkvist ve ark. (1989). Ağır metallerin bozulmamış veya kirlilik olmayan alanlardaki dağılımı hakkındaki veri eksikliği konusuna dikkat çekmektedir. Bu nedenle son zamanlarda yoğunlaşan araştırmalar, topraklarda Cu, Zn, Cd ve Pb gibi ağır metallerin davranışlarını anlamayı amaçlamaktadır. Ağır metallerin toprakta tutulması toprağın pH, redoks potansiyeli ve su içeriği gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak değişim gösterebilmektedir (Sungur vd., 2014). Bu özellikler, toprak katı fazında bir elementin jeokimyasal dönüşüm oranı için önemli bir rol oynar (Sposito, 1989). Diğer yandan yüzeydeki organik tabakalarda biriken ve organik maddelerle güçlü kompleksler oluşturan ağır metallerin orman topraklarındaki biyolojik aktiviteyi etkilediği belirlenmiştir. Bu durum

topraktaki organik madde ayrışma oranında azalma eğilimine yol açmıştır (McBride vd., 1997).

Son zamanlarda yapılan çalışmalarda toprakta bulunan ağır metallerin toplam konsantrasyonlarının belirlenmesi metal çözünürlüğü, hareketliliği, biyoyararlanımı hakkında yeterli bilgi sağlamadığı vurgulanmaktadır (Rauret, 1998; Sungur vd., 2014; Bilguun vd., 2020; Sungur vd., 2020). Çünkü toprak ve sediment gibi çevre örneklerinde ağır metaller, farklı form ve fraksiyonlarda bulunmaktadır. Bundan dolayı, toprakta bulunan metallerin bağlanma şekil ve formlarının farklı ekstraksiyon yöntemleriyle belirlenmesi oldukça önemlidir. Toprak matriksinde ağır metallerin hareketliliği ve çözünürlüğü, metal ile toprak interaksiyonuna bağlı olduğu için, metallerin farklı fraksiyonlardan seçici olarak ayırmak için sıralı ekstraksiyon yöntemleri geliştirilmiş ve uygulanmıştır. Bu yöntemler, bir toprak örneğine uygulanan farklı ve artan çözme gücüyle öne çıkan çözeltilerin kullanılmasına dayanır. Böylece sıralı ekstraksiyon yöntemleri, ağır metallerin topraktaki bağlanma formlarının belirlenmesine, jeokimyasal süreçlerin anlaşılmasına ve hareketliliğinin/çözünürlüğünün belirlenmesine olanak sağlar (Sungur vd., 2014).

Orman topraklarının içerdiği ağır metal miktarları ve jeokimyasal fraksiyonları hakkında yapılan çalışmalar oldukça sınırlıdır. Dolayısıyla orman topraklarını çalışmak hem ana materyalden gelen ağır metallerin ayrışma ve tutulma sürelerinin tahmin edilmesinde hem de olası hava kirleticilerinin uzun vadeli etkilerinin belirlenmesinde birincil bir öneme sahiptir. Bu çalışma, yaklaşık %40'ı ormanlık alana sahip Kırklareli ilinde yürütülmüştür. İl sınırları içerisinde bulunan Istranca dağlarının bir bölümünü kapsamaktadır. Istranca masiflerinde metamorfik, mağmatik ve sedimenter kayaçlar olmak üzere farklı jeolojik birimler yüzeylenmiştir. Çalışmanın amacını, farklı ana materyaller/kayaçlar üzerinde oluşmuş ve benzer vejetasyon-iklim etkisi altında bulunan topraklardaki metal konsantrasyonlarının ve jeokimyasal fraksiyonlarının belirlenmesi oluşturmaktadır.

İKİNCİ BÖLÜM
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Toprak, içinde ve üzerinde biyosferi barındıran, atmosfer, litosfer ve hidrosfer bileşenleri arasında yer alan dinamik ve hayati öneme sahip bir ara yüzdür (Sungur vd., 2020). Ana kayaların/materyallerin ayrışması sonucu dinamik bir sistem olarak meydana gelen topraklar hem doğal hem de antropojenik kaynaklardan bir çok kirleticiye maruz kalabilmektedir (Antibachi vd., 2012). Antropojenik kirliliğe maruz kalmayan topraklardaki ağır metal konsantrasyonları genel anlamda doğrudan toprak ana materyali ile ilgilidir.

Kökensel farklılıklara sahip ağır metallerin ekosistemler üzerindeki etkisi sıklıkla araştırılmıştır (Adriano, 1986). Büyüyen endüstrisi etkisi ile artan atmosferik emisyonlar giderek artan oranda orman topraklarını da etkilemektedir. Özellikle, ağır metallerin uzun mesafelerde atmosferik taşınımı, orman alanları gibi bozulmamış alanlarda bile kirletici birikmesine yol açabilir (De Vries vd., 2009). Diğer yandan ağır metallerin orman ekosistemlerindeki uzun vadeli etkisi tam belirgin olmayabilir. Bergkvist vd., (1989) ağır metallerin bozulmamış veya ağır kirli olmayan alanlardaki dağılımı hakkındaki veri eksikliği üzerinde dikkat çekmektedir. Bu nedenle son zamanlarda yoğunlaşan araştırmalar, topraklarda Cu, Zn, Cd ve Pb gibi ağır metallerin davranışlarını anlamayı amaçlamaktadır.

Ağır metallerin toprakta tutulması toprağın pH, redoks potansiyeli ve su içeriği gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak değişim gösterebilmektedir (Sungur vd., 2014). Bu katı fazda bir elementin kimyasal dönüşüm oranı için önemli bir rol oynar (Sposito, 1989). Yüzeydeki organik tabakalarda biriken ve organik maddelerle güçlü kompleksler oluşturan ağır metallerin orman topraklarındaki biyolojik aktiviteyi etkilediği belirlenmiştir. Bu durum topraktaki organik madde ayrışma oranında azalma eğilimine yol açmıştır (McBride vd., 1997). Ayrıca, topraklarda pH'nın azalması minerallerin çözünmesine ve bazı ağır metallerin sızmasına neden olabilir. Böyle bir etkinin asitleştirme işlemlerine mi yoksa ağır metallerin antropojenik birikmesine mi bağlı olduğunu belirlemek genellikle zordur (Hernandez vd., 2003).

Birçok çalışmada, orman topraklarının doğal ağır metal içeriği çalışma alanı için referans veya kontrol toprağı olarak (pedogeokimyasal arka planı) karşılaştırmakta kullanılmıştır (Huisman vd., 1997). Kökensel farklılıklara sahip ağır metallerin ekosistemler üzerindeki etkisi sıklıkla araştırılmışsa da (Adriano, 1986), birçok çalışma endüstrileşmenin ivme kazanmasıyla artan atmosferik emisyonların giderek artan oranda orman topraklarını

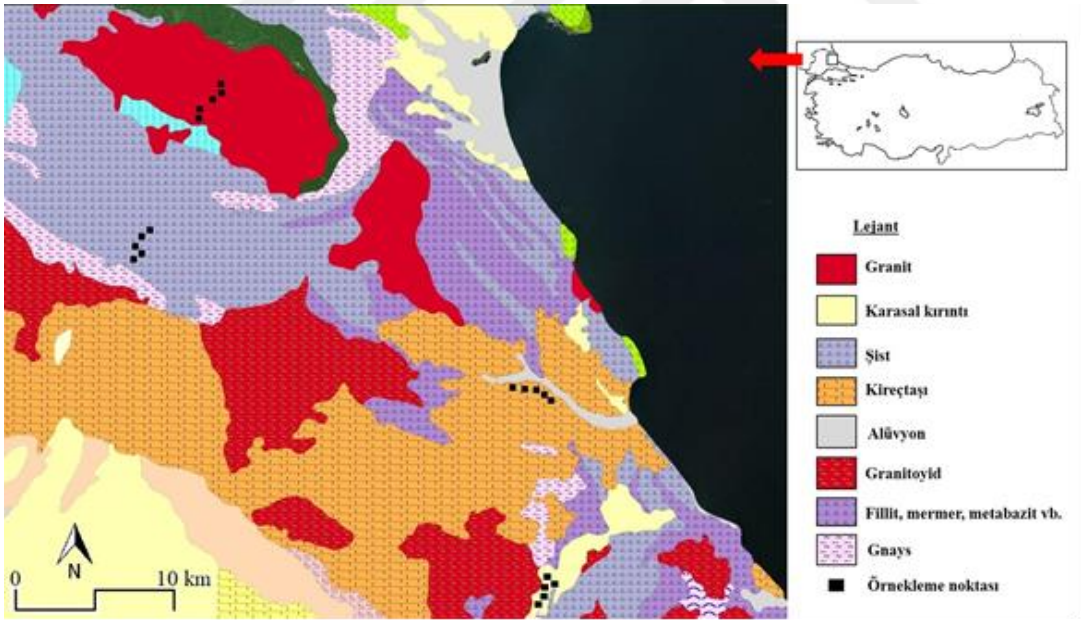
da etkilediğine işaret etmiştir. Özellikle, ağır metallerin, uzun mesafelerde atmosferik taşınımı, orman alanları gibi bozulmamış alanlarda bile kirletici birikmesine yol açabilir (De Vries vd., 2009). Diğer yandan ağır metallerin orman ekosistemlerindeki uzun vadeli etkisi tam belirgin olmayabilir.

Ağır metallerin topraktaki bağlanma gücü ve konumu, ağır metallerin biyoyararlanımını ve hareketliliğini etkiler (Sungur ve İşler, 2021). Literatürde birçok yaklaşım toprağın toplam ağır metal konsantrasyonu genellikle toprak kirliliği göstergesi olarak kullanılır. Ancak bu yaklaşım metallerin çözünürlüğü, hareketliliği veya biyoyararlanımı hakkında yeterli bilgi sağlamaz (Gabarrón vd., 2019). Ağır metaller, topraktaki birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlem yoluyla değiştirilebilir demir ve manganez oksit ile ilişkili, organik madde ile ilişkili ve artık formlar gibi farklı jeokimyasal formlar altında bulunur (Sungur vd., 2020). Bu nedenle, eser metallerin topraktaki hareketliliği ve biyoyararlanımı, toplam konsantrasyonlar yerine jeokimyasal formlarına da bağlıdır (Bilguun vd., 2020). Örneğin, değiştirilebilir + su / asitte çözünür fraksiyon, biyoyararlanım açısından en çok kabul edilen kısımdır. Bu fraksiyonu, Fe / Mn oksit fraksiyonuna bağlananlar ve organik madde fraksiyonlarına bağlananlar takip eder. Bu iki fraksiyon, potansiyel olarak biyolojik olarak kullanılabilir formlar olarak değerlendirilir. Öte yandan, topraktaki eser metallerin kalıntı fraksiyonu immobil (hareketsiz)' dir ve bunlar bitkiler için biyolojik olarak kullanılabilir değildir. Bu nedenle, farklı ekstraksiyon yöntemleri kullanılarak mobilize edilebilir eser metal miktarlarının belirlenmesi önemlidir. Eser metal hareketliliğinin eser metal-toprak etkileşimine bağımlılığından dolayı, eser metallerin farklı jeokimyasal formlarını belirlemek için sıralı ekstraksiyon prosedürleri geliştirilmiştir (Soylak vd., 2004; Doelsch vd., 2008; Sungur vd., 2014; Sungur vd., 2019). Farklı sıralı ekstraksiyon yöntemlerinin sonuçlarını karşılaştırmak için bir standart sıralı ekstraksiyon yöntemi hazırlanmış ve Avrupa Topluluğu Referans Bürosu (BCR) tarafından kullanılmaya başlanmıştır (Raunet vd., 1999).

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM
MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Çalışma Alanı ve Örnekleme

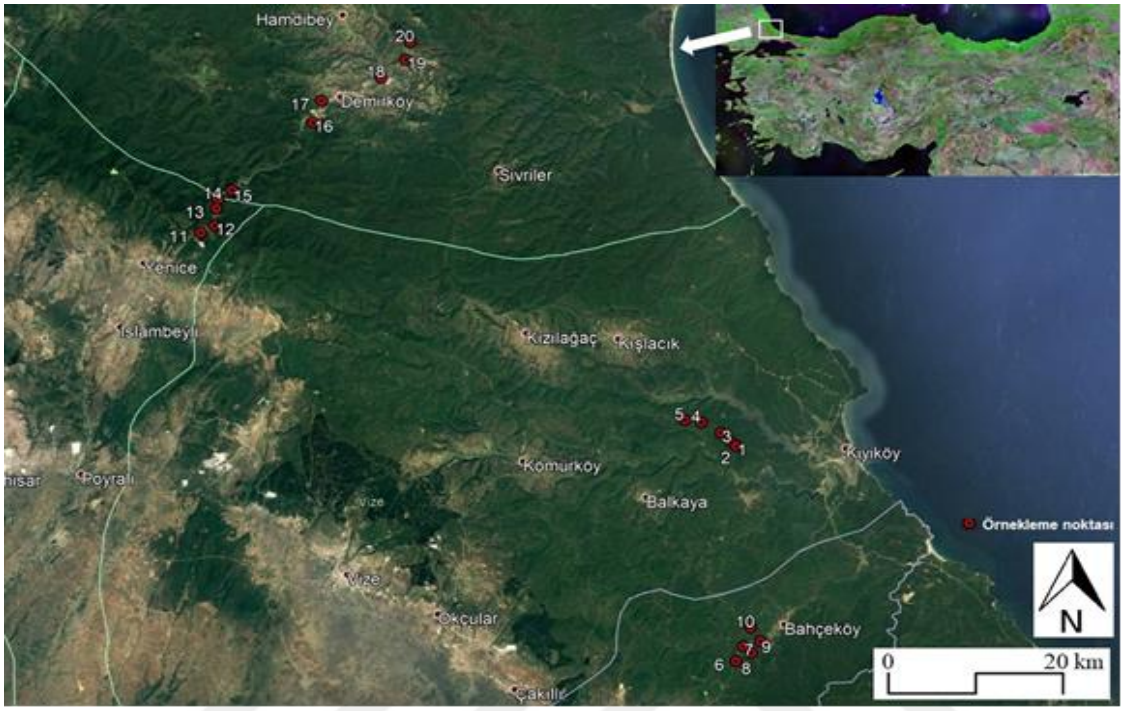
Kırklareli ilinde orman örtüsü altında farklı litolojilere sahip alanlarda yürütülen çalışma alanında metamorfik, mağmatik ve sedimenter kayaçlar bulunmaktadır. Çalışma alanı coğrafik olarak Kuzey Batı Türkiye'de, Trakya Bölgesi'nde bulunmaktadır. Jeolojik olarak Istranca Masifi içinde yer almaktadır (Şekil 1). Çalışma alanının jeolojisi en alttan üste doğru; prekambriyen yaşlı gnays-şistler, üst paleozoyik-triyas aralığında oluşmuş şistler, triyas-jura yaşlı şistler, jura yaşlı metagranitler, jura-kretase yaşlı mermerler, üst kretase yaşlı meta kırıntılılar ve metakarbonatlar, kontak metamorfik kayalar, üst kretase yaşlı granitoyidler, orta-üst eosen neritik kireçtaşları, orta-üst miyosen karasal kırıntılılar ve alüvyondan oluşmaktadır.



Şekil 1. Çalışma alanı ve çevresinin genel jeolojisi

Çalışma ile farklı ana materyaller üzerinde ve benzer bitki örtüsü-iklim etkisi altında oluşmuş toprakların ağır metal konsantrasyonları belirlenmiştir. Bu amaçla dört farklı ana materyal (granit, şist, kireç taşı ve karasal kırıntı) üzerinde oluşmuş topraklarda yüzeyden

(0-20 cm) her bir litolojide beşer örnek olmak üzere toplam 20 adet toprak örneği alınmıştır (Şekil 2).



Şekil 2. Örnekleme noktaları

3.2. Toprak Örneklerine Ait Fiziko-Kimyasal Özelliklerin Belirlenmesi

Toprak örneklerinin tepkimesi (pH) ve elektriksel iletkenlik (EC) düzeyleri 1:2.5 toprak:su süspansiyonunda pH ve EC belirlenmiştir (Thomas 1996). Toprak tane irilik dağılımı (toprak tekstürü), Bouyoucos (1951)'de belirtilen esaslar temel alınarak hidrometre yöntemiyle belirlenmiştir. Toprak organik madde içeriği asit ortamda dikromatın organik maddeyi oksitlemesi esasına dayanarak tespit edilmiştir (Nelson ve Sommers, 1982). Toprak CaCO3 içerikleri, Scheibler kalsimetresi ile CO2 hacminin ölçülmesi esasına göre yüzde (%) olarak hesaplanmıştır (Nelson, 1982).

3.3. Toprak Örneklerinde Ağır Metal Analizi ve Doğruluk Testi

Toprak örneklerinin Cd, Co, Cu, Ni, Pb ve Zn içeriklerini belirlemek için topraklar kral suyu (HNO_3:HC1 karışımı, 1:3 oranında) yaş yakma yöntemi ile ekstrakte edilmiştir.

Toprak örneklerinin ağır metal içerikleri alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (FAAS) kullanılarak belirlenmiştir. FAAS için çalışma koşulları Tablo 1'de sunulmuştur.

Tablo 1

FAAS için çalışma koşulları

Metal	Dalga boyu (nm)	Lamba akımı (mA)	Yarık genişliği (nm)	Gaz akışı (L/h)	Alev yüksekliği (mm)	Enjeksiyon oranı (mL/dakika)
Cd	228,8	3,0	0,2	50	6	3
Co	240,7	7,0	0,2	55	6	3
Cu	324,8	3,0	1,4	50	6	3
Ni	232,0	5,0	0,2	75	6	3
Pb	283,3	3,0	1,4	85	6	3
Zn	213,9	4,0	0,5	65	5	3

Havanda öğütülmüş ve homojenliği sağlanmış örneklerden yaklaşık 4-5 gram örnek 85 °C' ye ayarlı etüvde bekletilmiş ve nem belirsizliği giderildikten sonra her örnekten 1 gram tartılmıştır (0,001 g hassasiyetinde terazi ile). Tartılan örnekler 100 mL kapasiteli behere aktarılmış ve 20 mL kral suyu ilave edilerek üzerine saat camı kapatılmıştır. Daha sonra sıcak tabla (hot-plate) üzerine alınan örnekler sıcaklığın kademeli olarak arttırılmasıyla kuruluğa yakın buharlaştırılmış ve örnekler 0.45 µm' lik bir mavi-bant filtreden geçirilerek 50 mL'ye ultra saf su ile tamamlanmıştır. Toprak örneklerinde bulunan ağır metallerin jeokimyasal fraksiyonlarını belirlemek için dört basamaklı modifiye BCR sıralı ekstraksiyon prosedürü kullanılmıştır (Tablo 2).

Çalışmada kullanılan yaş yakma yönteminin doğruluğu sertifikalı referans madde (ERM-CC141, toprak) kullanılarak test edilmiştir. Bu kapsamda elde edilen geri kazanımlar Tablo 3'te verilmiştir. Geri kazanımlar %98 ile %112 aralığında olup sonuçlar beklentileri karşılamıştır.

Tablo 2

BCR ardışık ekstraksiyon yöntemi

Fraksiyon	Topraktaki Fraksiyon	Ekstrakt maddesi	Çalkalama süresi ve sıcaklık
F1	Değişebilir fraksiyon (Karbonatlara bağlı)	40 mL 0,11 M CH_3COOH	Laboratuvar sıcaklığında 16 saat
F2	İndirgenebilir Fraksiyon (Fe-Mn oksitlere bağlı)	40 mL 0,5 M $HONH_2.HCl$ (pH:1.5)	Laboratuvar sıcaklığında 16 saat
F3	Oksitlenebilir fraksiyon (Organik madde ve sülfitlere bağlı)	10 mL 8.8 M H_2O_2 (pH:2) yine 10 mL 8,8 M H_2O_2 (pH 2) ve 50 mL 1 M NH_4OAc (pH:2)	Laboratuvar sıcaklığında 1 saat çalkalanır, 1 saat 85 °C sadece ısıtılır ve Laboratuvar sıcaklığında 16 saat
F4	Artakalan fraksiyon (Mineral yapıya bağlı)	15 mL ve ardından 10 mL kral suyu	Kuruluğa yakın ısıtılır ve sabit hacme tamamlanır.

Tablo 3

Kral suyu ile ekstrakte edilmiş sertifikalı referans maddesinin (ERM-CC141, toprak) sertifika değerleri ve bu çalışmada bulunan değerler (ort. ± sd) ile geri kazanım oranları, *n* = 3

Metaller	**Sertifika değeri(µg/g)**	**Ölçülen değer(µg/g)**	**Geri kazanım (%)**
Cd	0,25 ± 0,04	0,28 ± 0,07	112
Co	7,9 ± 0,9	8,62 ± 1,2	109
Cu	12,4 ± 0,9	12,36 ± 1,0	100
Ni	21,9 ± 1,6	23,07 ± 1,8	105
Pb	32,2 ± 1,4	31,56 ± 2,6	98
Zn	50,0 ± 4,0	51,33 ± 4,8	103

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM
ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Toprak Örneklerinin Fiziko-kimyasal Özellikleri

Farklı kayaçlar (ana materyaller) üzerinde oluşmuş topraklardan alınan örneklerin fiziko-kimyasal özellikleri Tablo 4'de sunulmuştur. Çizelge incelendiğinde toprak örneklerine ait ortalama pH değeri göz önüne alındığında; kireç taşı, şist ve granit üzerinde oluşmuş toprakların hafif asit, karasal kırıntı üzerinde oluşmuş toprakların ise orta dereceli asit olduğu (5,60) görülmüştür.

Toprak örneklerine ait elektriksel iletkenlik (EC) değerleri oldukça düşük olup tüm ortalamaların 200 µS/cm'den daha küçük olduğu belirlenmiştir. Farklı kayaçlar üzerinde oluşmuş tüm toprakların $CaCO_3$ içeriklerinin düşük olduğu görülmüştür. Orman örtüsü altından alınan toprak örneklerinin yıkanma (yağışlar) etkisiyle göreceli olarak düşük pH, EC ve $CaCO_3$ değerlerine sahip olması beklenen bir sonuçtur.

Toprak örneklerinin ortalama değerlerine bakıldığında karasal kırıntı üzerinde oluşmuş toprakların organik madde düzeyinin orta, granit üzerinde oluşmuş toprakların az ve şist ile kireç taşı üzerinde oluşmuş toprakların ise fazla olduğu anlaşılmıştır (Tablo 4). Bu durum ortamdaki bitkisel yoğunluk ve orman altı örtü ile ilişkili olduğu kanısına varılmıştır.

Toprak örneklerine ait ortalama kil, silt ve kum oranlarına bağlı olarak kireç taşı üzerinde oluşmuş toprakların kil, karasal kırıntı ile şist üzerinde oluşan toprakların tın ve granit üzerinde oluşan toprakların ise kumlu tın (SL) bünyeye sahip olduğu anlaşılmıştır. Bu bünye sınıfları kayaçların mineralojik özellikleri ile ilişkili olduğu düşünülmüştür.

Tablo 4

Toprak örneklerine ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikler

Ana Materyal	Örnek No	pH	EC (µS/cm)	OM (%)	Kireç (%)	Kil (%)	Silt (%)	Kum (%)
Kireç taşı	1	7,20	174,0	7,77	1,34	44,5	21,6	33,9
	2	6,01	159,9	9,82	1,58	48,7	32,0	19,3
	3	7,04	177,6	8,46	0,79	54,9	21,6	23,5
	4	6,74	175,5	6,52	0,87	46,6	34,1	19,3
	5	5,77	208,0	10,53	1,34	34,1	23,7	42,3
	Ortalama	*6,55*	*179,0*	*8,62*	*1,18*	*45,75*	*26,58*	*27,67*
	Standart sap.	*0,63*	*17,6*	*1,60*	*0,34*	*7,60*	*6,00*	*10,10*
Karasal kırıntı	6	5,28	86,5	6,03	1,50	0,8	54,9	44,3
	7	5,70	66,3	7,48	0,87	23,7	50,8	25,6
	8	6,04	84,7	2,15	1,50	15,3	57,0	27,7
	9	5,50	28,1	0,45	0,95	32,0	40,3	27,7
	10	5,47	40,6	1,03	1,58	27,8	46,6	25,6
	Ortalama	*5,60*	*61,24*	*3,43*	*1,28*	*19,92*	*49,92*	*30,17*
	Standart sap.	*0,29*	*26,16*	*3,14*	*0,34*	*12,36*	*6,69*	*7,99*
Şist	11	5,32	102,2	7,90	1,26	25,8	42,4	31,8
	12	7,12	214,0	5,36	0,79	25,8	42,4	31,8
	13	7,38	397,0	3,23	6,55	13,3	21,6	65,2
	14	5,97	105,7	8,95	0,39	15,3	32,0	52,7
	15	6,15	109,2	8,18	1,03	34,1	36,2	29,8
	Ortalama	*6,39*	*185,6*	*6,73*	*2,00*	*22,83*	*34,92*	*42,25*
	Standart sap.	*0,85*	*127,2*	*2,38*	*2,56*	*8,54*	*8,67*	*15,87*
Granit	16	6,50	119,1	3,99	2,76	23,7	32,0	44,3
	17	6,49	70,0	1,31	1,26	19,5	32,0	48,5
	18	6,19	36,0	0,66	2,37	15,3	25,8	58,9
	19	6,30	21,6	0,28	1,18	11,2	9,1	79,8
	20	6,32	53,7	1,48	1,26	29,9	25,8	44,3
	Ortalama	*6,36*	*60,1*	*1,54*	*1,77*	*19,9*	*24,9*	*55,2*
	Standart sap.	*0,13*	*37,7*	*1,45*	*0,74*	*7,3*	*9,4*	*15,0*

4.2. Toprak Örneklerinin Toplam Ağır Metal İçerikleri

Farklı ana materyaller üzerinde oluşmuş toprak örneklerine ait Cd, Co, Cu, Ni, Pb ve Zn içerikleri Tablo 5'de sunulmuştur. Toprak örneklerinde ortalama Cd konsantrasyonları çok fazla bir değişkenlik sergilememekle birlikte, kireç taşı (0,68 ± 0,07 µg/g)> şist (0,56 ± 0,07 µg/g)> granit (0,54 ± 0,06 µg/g) = karasal kırıntı (0,54 ± 0,28 µg/g) sıralamasını izlemiştir. Toprak örneklerinin ortalama Co kapsamı bakımından incelendiğinde kireç taşı üzerinde oluşmuş toprakların göreceli olarak yüksek (35,97 ± 11,38 µg/g), karasal kırıntı

üzerinde oluşan topraklarda ise düşük değerlere (15,20 ± 1,18 µg/g) sahip olduğu anlaşılmıştır.

Farklı ana materyaller üzerinde oluşmuş toprak örneklerinin ortalama Cu içerikleri incelendiğinde, granit (90,25 ± 22,09 µg/g)> şist (22,10 ± 4,72 µg/g)> kireç taşı (16,16 ± 1,07 µg/g) = karasal kırıntı (7,69 ± 1,74 µg/g) sıralamasını izlemiştir. Toprak örneklerinin ortalama Ni içeriklerine bakıldığında şist (56,46 ± 115,20 µg/g)> kireç taşı (43,16 ± 3,94 µg/g)> granit (9,29 ± 3,35 µg/g)> karasal kırıntı (8,82 ± 2,84 µg/g) üzerinde oluşmuş topraklar sıralamasını izlediği görülmüştür.

Tablo 5

Toprak örneklerine ait ağır metal konsantrasyonları (µg/g)

Ana Materyal	Örnek No	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn
Kireç taşı	1	0,63	53,70	16,54	38,68	42,17	57,22
	2	0,58	31,63	15,87	39,57	36,45	59,78
	3	0,70	34,55	17,41	45,00	42,41	67,63
	4	0,74	37,44	16,47	44,54	42,82	64,06
	5	0,74	22,54	14,53	48,03	32,69	69,26
	Ortalama	*0,68*	*35,97*	*16,16*	*43,16*	*39,31*	*63,59*
	Standart sap.	*0,07*	*11,38*	*1,07*	*3,94*	*4,53*	*5,10*
Karasal kırıntı	6	1,03	13,54	7,51	11,15	29,12	49,68
	7	0,48	16,79	8,22	9,81	25,31	74,30
	8	0,34	15,45	5,49	6,04	14,53	43,50
	9	0,41	15,44	10,24	11,54	21,30	39,56
	10	0,42	14,76	7,01	5,56	26,54	39,28
	Ortalama	*0,54*	*15,20*	*7,69*	*8,82*	*23,36*	*49,26*
	Standart sap.	*0,28*	*1,18*	*1,74*	*2,84*	*5,69*	*14,61*
Şist	11	0,47	20,36	18,01	40,88	43,90	87,87
	12	0,63	42,86	19,82	55,74	56,38	104,88
	13	0,52	35,98	30,18	51,92	32,25	103,04
	14	0,60	43,28	21,65	81,76	41,20	175,92
	15	0,57	27,46	20,84	52,01	35,65	102,72
	Ortalama	*0,56*	*33,99*	*22,10*	*56,46*	*41,88*	*114,89*
	Standart sap.	*0,07*	*9,97*	*4,72*	*15,20*	*9,30*	*34,80*
Granit	16	0,55	28,22	104,56	15,10	27,38	53,86
	17	0,62	22,99	52,68	7,17	35,76	42,34
	18	0,54	21,20	89,92	7,63	19,61	49,94
	19	0,45	22,87	107,44	9,18	18,06	51,96
	20	0,56	21,14	96,64	7,35	24,77	54,15
	Ortalama	*0,54*	*23,28*	*90,25*	*9,29*	*25,12*	*50,45*
	Standart sap.	*0,06*	*2,90*	*22,09*	*3,35*	*7,05*	*4,84*

Tablo 6

Ağır metallerin topraklarda bulunan sınır değerleri (CSB, 2005)

Ağır Metal (Toplam)	PH 5- 6 mg/kg Fırın Kuru Toprak	pH> 6 mg/kg Fırın Kuru Toprak
Kurşun	50	300
Kadmiyum	1	3
Bakır	50	140
Nikel	30	75
Çinko	150	300

Toprak örneklerine ait ortalama Pb içeriklerine bakıldığında, konsantrasyonlar farklı olsa da Ni elementinde olduğu gibi şist (41,88 ± 9,30 µg/g)> kireç taşı (39,31 ± 4,53 µg/g)> granit (25,12 ± 7,05µg/g)> karasal kırıntı (23,36 ± 5,69 µg/g) üzerinde oluşmuş topraklar sıralamasını izlediği görülmüştür (Tablo 5). Toprak örneklerinin ortalama Zn konsantrasyonları şist (114,89 ± 34,80 µg/g)> kireç taşı (63,59 ± 5,10 µg/g)> granit (50,45 ± 4,84 µg/g)> karasal kırıntı (49,26 ± 14,61 µg/g) üzerinde oluşmuş topraklar sıralamasını izlediği görülmüştür (Tablo 5). Elde edilen tüm sonuçlar 2005 yılında resmi gazetede yayınlanan Toprak Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliğinde bulunan sınır değerler ile karşılaştırıldığında genel anlamda bir metal kirliliği gözlemlenmemiştir (Tablo 6).

4.3. Toprak Örneklerinde Ağır Metallerin Jeokimyasal Fraksiyonları

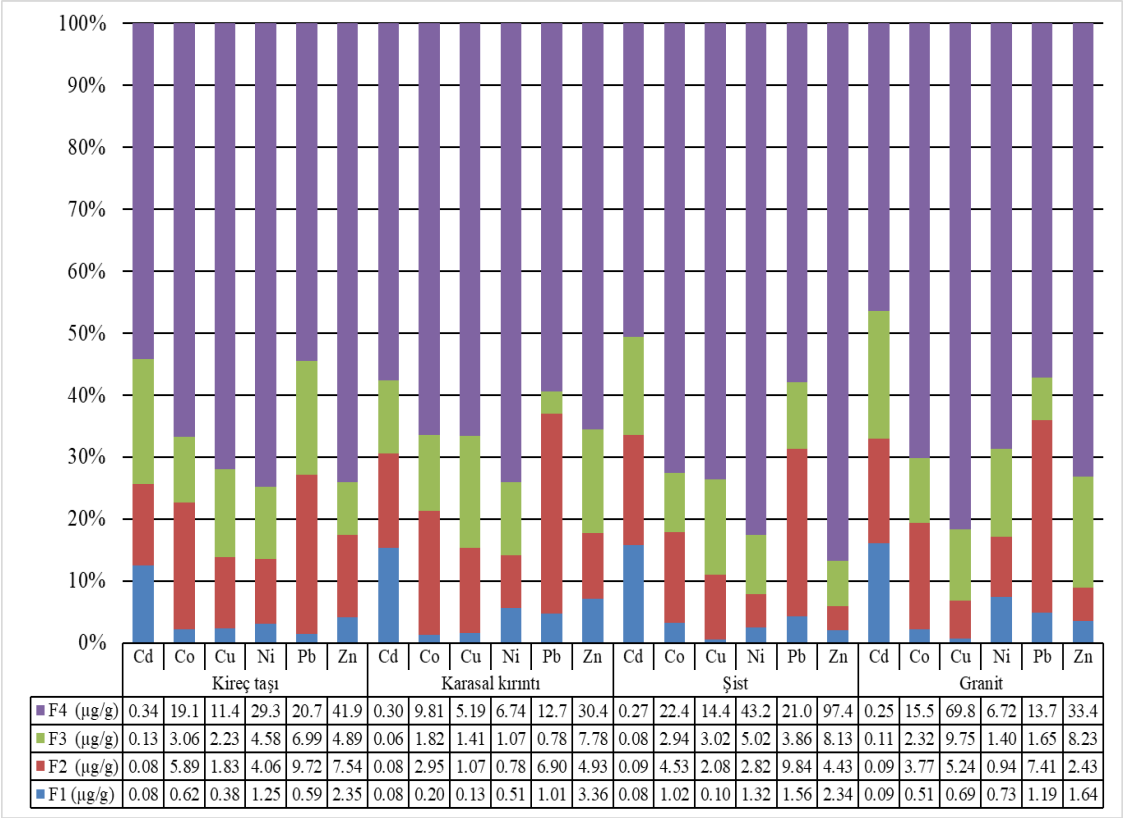
4.3.1. Genel Bakış

Ağır metaller, toprak tarafından adsorpsiyon ve çökeltme mekanizmaları ile adsorbe edilebilir veya farklı biyolojik ve kimyasal mekanizmalarla toprak çözeltisinde hareketli hale gelebilir. Ağır metaller, topraktaki çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik süreçler yoluyla suda/asitte çözünebilir (karbonatlara bağlı), indirgenebilir (Fe/Mn oksitlere bağlı), oksitlenebilir (organik madde sülfitlere bağlı) ve kalıntı (mineral matrikse bağlı) gibi farklı jeokimyasal formlarda bulunabilirler (Sungur vd., 2020). Ağır metallerin biyoyararlanımı, hareketliliği ve çözünürlüğü, esas olarak söz konusu metallerin toprak matrisine bağlanması ile ilgilidir. Örneğin değiştirilebilir fraksiyon, biyoyararlanım açısından en çok kabul gören kısımdır. Bu formu indirgenebilir ve sonrasında oksitlenebilir fraksiyonlar takip eder ve bu

fraksiyonlardaki metaller potansiyel olarak biyolojik olarak kullanılabilir formlar arasında değerlendirilir. Öte yandan, toprak matriksine bağlı kalıntı fraksiyon bitkiler için biyolojik olarak kullanılabilir değildir. Ağır metallerin hareketli formları topraktan suya, bitkiye ve canlı organizmalara kolaylıkla taşınabilir. Dolayısıyla, hareketli ağır metaller su kaynakları, göller veya denizler gibi sulu ortamların kirlenmesine neden olabilir. Dolayısıyla ağır metallerin jeokimyasal fraksiyonlarının belirlenmesi önem kazanmaktadır.

Ağır metallere ait farklı fraksiyonların hareketliliği ve çözünürlüğü genellikle F1 (asitte çözünür-değişebilir)> F2 (indirgenebilir)> F3 (oksitlenebilir)> F4 (kalıntı) şeklinde sıralanır (Zimmerman ve Weindorf, 2010). Çalışma kapsamında, sıralı ekstraksiyon prosedüründen elde edilen ağır metal fraksiyonları ortalama değerleri ve yüzde dağılımı Şekil 4'te sunulmuştur. BCR sıralı ekstraksiyon prosedürü ile ekstrakte edilen ağır metallerin ilk üç fraksiyonun (asitte çözünür + indirgenebilir + oksitlenebilir) toplam konsantrasyonları, potansiyel mobil fraksiyon olarak kabul edilir (Rauret, 1998). Kalıntı fraksiyonunu içermeyen ilk üç fraksiyonun (F1 + F2 + F3) toplamına dayalı olarak ağır metallerin potansiyel hareketliliği yüzde oran olarak aşağıdaki sıralamalar şeklinde bulunmuştur (Şekil 3):

Kireçtaşı üzerinde oluşmuş topraklar:	Cd > Pb > Co > Cu > Zn > Ni
Karasal kırıntı üzerinde oluşmuş topraklar:	Cd > Pb > Zn > Co > Cu > Ni
Şist üzerinde oluşmuş topraklar:	Cd > Pb > Co > Cu > Ni > Zn
Granit üzerinde oluşmuş topraklar:	Cd > Pb > Ni > Co > Zn > Cu



	Kireç taşı						Karasal kırıntı						Şist						Granit					
	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn
F4 (µg/g)	0.34	19.1	11.4	29.3	20.7	41.9	0.30	9.81	5.19	6.74	12.7	30.4	0.27	22.4	14.4	43.2	21.0	97.4	0.25	15.5	69.8	6.72	13.7	33.4
F3 (µg/g)	0.13	3.06	2.23	4.58	6.99	4.89	0.06	1.82	1.41	1.07	0.78	7.78	0.08	2.94	3.02	5.02	3.86	8.13	0.11	2.32	9.75	1.40	1.65	8.23
F2 (µg/g)	0.08	5.89	1.83	4.06	9.72	7.54	0.08	2.95	1.07	0.78	6.90	4.93	0.09	4.53	2.08	2.82	9.84	4.43	0.09	3.77	5.24	0.94	7.41	2.43
F1 (µg/g)	0.08	0.62	0.38	1.25	0.59	2.35	0.08	0.20	0.13	0.51	1.01	3.36	0.08	1.02	0.10	1.32	1.56	2.34	0.09	0.51	0.69	0.73	1.19	1.64

Şekil 3. Toprak örneklerinde ağır metallerin jeokimyasal fraksiyonlarına ait ortalama değerler ve yüzde dağılımları

Oransal dağılımlar genel olarak değerlendirildiğinde, tüm ana materyaller üzerinde oluşmuş topaklarda Cd ve Pb'nin potansiyel olarak en hareketli elementler olduğu görülmüştür. Atmosferik taşınımların, yüzey topraklarındaki özellikle Pb ve Cd gibi ağır metal içerikleri için önemli olduğu bilinmektedir. Örneğin, orman topraklarının üst horizonları genellikle bitki örtüsünün hava filtreleme etkisinin bir sonucu olarak ağır metallerin birikimini göstermektedir. Yüzeydeki bu zenginleşmenin atmosferik birikim derecesinin bir göstergesi olarak alınabileceği de önerilmiştir (Berthelsen vd., 1994). Diğer yandan Ni, Zn ve Cu'nun potansiyel hareketlilik bakımından düşük oranlarda bulunduğu anlaşılmıştır. Toprak örneklerinde her bir ağır metalin jeokimyasal fraksiyonları ayrı birer başlık halinde sunulmuştur.

4.3.2. Kadmiyum (Cd)

Farklı ana materyaller üzerinde oluşmuş toprak örneklerinde Cd'un her bir fraksiyondaki konsantrasyonları Tablo 7'da verilmiştir. Ayrıca Cd fraksiyonlarının oransal dağılımı Şekil 4'te sunulmuştur. Kireçtaşı üzerinde oluşmuş toprak örneklerinde Cd'un jeokimyasal fraksiyonları konsantrasyonunun F4 (0,34 µg/g)> F3 (0,13 µg/g)> F2=F1 (0,08 µg/g) sıralamasında olduğu belirlenmiştir (Tablo 7). Cd elementinin kireçtaşı üzerinde oluşmuş topraklardaki potansiyel mobilite oranı %45,8 olarak belirlenmiştir (Şekil 4). Potansiyel mobil fraksiyonlar (F1, F2, F3) değerlendirildiğinde Cd elementinin en fazla F3 fraksiyonunda bulunduğu ve bunun kireçtaşı üzerinde oluşmuş toprakların yüksek organik madde içeriği ile ilişkili olabileceği kanısına varılmıştır.

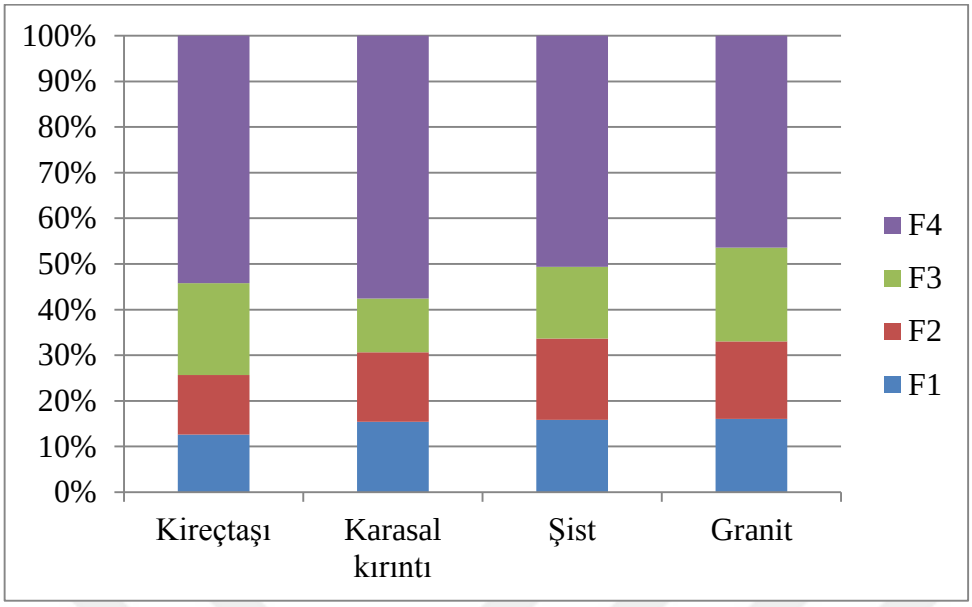
Karasal kırıntı üzerinde oluşmuş toprak örneklerinde Cd konsantrasyonlarının F4 (0,30 µg/g) > F2~F1 (0,08 µg/g) > F3 (0,06 µg/g) sıralaması ile azaldığı tespit edilmiştir (Tablo 7). Karasal kırıntı üzerinde oluşmuş topraklardaki Cd elementinin potansiyel mobilite oranı ile hareketsiz oranlarının birbirine yakın olduğu (~%50) bulunmuştur.

Şist ana materyali üzerinde oluşmuş toprak örneklerinde bulunan Cd konsantrasyonları F4 (0,27 µg/g)> F3~F2~F1 (0,08 µg/g) sıralamasını izlemiştir (Tablo 7). Şist üzerinde oluşmuş topraklardaki Cd elementinin potansiyel mobilite oranının %42,1 ve hareketsiz fraksiyonun % 49,36 oranında olduğu bulunmuştur (Şekil 4). Potansiyel mobil fraksiyonlar (F1, F2, F3) değerlendirildiğinde Cd elementinin en fazla F3 fraksiyonunda bulunduğu ve bunun şist üzerinde oluşmuş toprakların yüksek organik madde içeriği ile ilişkili olabileceği kanısına varılmıştır.

Tablo 7

Toprak örneklerinde kadmiyumun jeokimyasal fraksiyonlarda bulunan konsnatrasyonları (µg/g).

Ana materyal	Örnek No	Fraksiyonlar					
		F1	**F2**	**F3**	**F4**	**F1+2+3**	**F1+2+3+4**
Kireçtaşı	**1**	0,05	0,05	0,11	0,33	0,22	0,55
	2	0,09	0,09	0,12	0,33	0,29	0,62
	3	0,07	0,08	0,13	0,35	0,28	0,64
	4	0,08	0,09	0,14	0,35	0,31	0,66
	5	0,10	0,10	0,13	0,34	0,33	0,66
	Ort	***0,08***	***0,08***	***0,13***	***0,34***	***0,29***	***0,63***
	Sd	*0,02*	*0,02*	*0,01*	*0,01*	*0,04*	*0,05*
	% oran	*12,6*	*13,1*	*20,1*	*54,2*	*45,8*	*100*
Karasal kırıntı	**6**	0,10	0,11	0,20	0,60	0,41	1,01
	7	0,09	0,05	0,05	0,24	0,19	0,47
	8	0,08	0,08	0,01	0,20	0,18	0,37
	9	0,08	0,08	0,01	0,25	0,17	0,41
	10	0,06	0,08	0,04	0,23	0,18	0,41
	Ort	***0,08***	***0,08***	***0,06***	***0,30***	***0,22***	***0,53***
	Sd	*0,02*	*0,02*	*0,08*	*0,17*	*0,10*	*0,27*
	% oran	*15,3*	*15,1*	*11,7*	*56,9*	*42,1*	*100*
Şist	**11**	0,07	0,09	0,08	0,21	0,24	0,45
	12	0,09	0,09	0,08	0,31	0,27	0,58
	13	0,09	0,10	0,09	0,25	0,27	0,52
	14	0,10	0,09	0,08	0,32	0,27	0,59
	15	0,07	0,10	0,09	0,26	0,27	0,53
	Ort	***0,08***	***0,09***	***0,08***	***0,27***	***0,26***	***0,53***
	Sd	*0,01*	*0,01*	*0,01*	*0,05*	*0,01*	*0,06*
	% oran	*15,88*	*17,75*	*15,74*	*50,65*	*49,36*	*100*
Granit	**16**	0,10	0,09	0,10	0,24	0,29	0,53
	17	0,09	0,10	0,13	0,25	0,31	0,56
	18	0,08	0,08	0,11	0,26	0,27	0,54
	19	0,07	0,08	0,11	0,21	0,26	0,47
	20	0,09	0,10	0,10	0,27	0,29	0,55
	Ort	***0,09***	***0,09***	***0,11***	***0,25***	***0,28***	***0,53***
	Sd	*0,01*	*0,01*	*0,01*	*0,02*	*0,02*	*0,04*
	% oran	*16,07*	*16,98*	*20,53*	*40,41*	*53,59*	*100*



Şekil 4. Toprak örneklerinde kadmiyuma ait jeokimyasal fraksiyonların oransal dağılımı

4.3.3. Kobalt (Co)

Farklı ana materyaller üzerinde oluşmuş toprak örneklerinde Co elementine ait jeokimyasal fraksiyon konsantrasyonları Tablo 8'de verilmiştir. Ayrıca örnekleme noktalarına ait fraksiyonel dağılımların oranları Şekil 5'de sunulmuştur. Kireçtaşı üzerinde oluşmuş toprak örneklerinde Co'ın jeokimyasal fraksiyon konsantrasyonları sıralaması büyükten küçüğe; F4 (19,9 µg/g) > F2 (µg/g 5,89)> F3 (3,06 µg/g) > F1 (0,62 µg/g) şeklinde olmuştur (Tablo 8). Co elementinin potansiyel mobil fraksiyonlarının (F1+F2+F3) oranı %33,27 olarak belirlenirken, hareketsiz fraksiyonun (F4) oranı %66,73 olarak belirlenmiştir (Şekil 5).

Karasal kırıntı üzerinde oluşmuş toprak örneklerinde Co elementine ait jeokimyasal fraksiyonların konsantrasyonları F4 (9,81 µg/g)> F2 (2,95 µg/g)> F3 (1,82 µg/g)> F1 µg/g (0,20) sıralaması ile belirlenmiştir (Tablo 8). Karasal kırıntı üzerinde oluşmuş toprak örneklerinin hareketsiz fraksiyonu (F4) oranı 66,35 olarak belirlenmiştir (Şekil 5).

Şist üzerinde oluşmuş toprak örneklerinde Co elementine ait jeokimyasal fraksiyonların konsantrasyonları F4 (22,49 µg/g) >F2 (4,53 µg/g)> F3 (2,94 µg/g)> F4 (1,02 µg/g) sıralamasını izlemiştir (Tablo 8). Şist üzerinde meydana gelen toprakların potansiyel mobil fraksiyonlarının oranı %27,41 iken mobil olmayan fraksiyonda (F4) %72,59 olarak belirlenmiştir (Şekil 5).

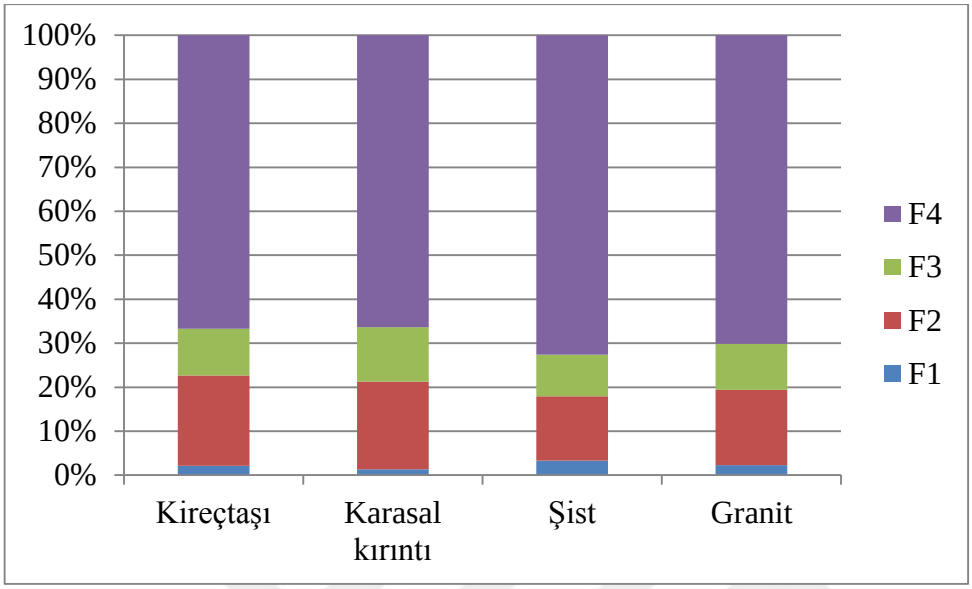
Tablo 8

Toprak örneklerinde kobaltın jeokimyasal fraksiyonlarda bulunan konsantrasyonları (µg/g).

Ana materyal	Örnek No	Fraksiyonlar					
		F1	**F2**	**F3**	**F4**	**F1+2+3**	**F1+2+3+4**
Kireç taşı	**1**	0,67	5,84	2,89	18,02	9,40	27,42
	2	0,37	5,99	2,98	19,55	9,33	28,88
	3	0,35	6,06	3,87	20,75	10,28	31,03
	4	0,39	7,58	3,61	21,38	11,58	32,95
	5	1,31	3,97	1,98	16,26	7,26	23,52
	Ort	***0,62***	***5,89***	***3,06***	***19,19***	***9,57***	***28,76***
	Sd	*0,41*	*1,28*	*0,74*	*2,08*	*1,58*	*3,61*
	% oran	*2,15*	*20,47*	*10,65*	*66,73*	*33,27*	*100,00*
Karasal kırıntı	**6**	0,28	2,23	1,81	8,39	4,33	12,72
	7	0,18	3,67	2,15	10,38	6,00	16,38
	8	0,12	4,46	1,20	9,92	5,78	15,70
	9	0,24	2,17	1,87	10,53	4,27	14,80
	10	0,17	2,22	2,10	9,82	4,49	14,31
	Ort	***0,20***	***2,95***	***1,82***	***9,81***	***4,97***	***14,78***
	Sd	*0,06*	*1,06*	*0,38*	*0,85*	*0,84*	*1,40*
	% oran	*1,34*	*19,97*	*12,34*	*66,35*	*33,65*	*100,00*
Şist	**11**	0,01	1,38	1,46	15,27	2,85	18,12
	12	1,19	6,49	4,38	26,35	12,07	38,41
	13	1,63	5,86	4,26	23,07	11,75	34,82
	14	1,47	6,75	2,45	27,80	10,67	38,46
	15	0,82	2,18	2,13	19,95	5,12	25,07
	Ort	***1,02***	***4,53***	***2,94***	***22,49***	***8,49***	***30,98***
	Sd	*0,64*	*2,55*	*1,32*	*5,05*	*4,22*	*9,03*
	% oran	*3,30*	*14,63*	*9,48*	*72,59*	*27,41*	*100,00*
Granit	**16**	0,80	4,80	2,36	17,16	7,96	25,12
	17	0,03	4,62	2,49	15,01	7,13	22,14
	18	0,27	4,18	2,58	14,50	7,03	21,53
	19	0,69	2,11	2,06	15,84	4,86	20,70
	20	0,74	3,16	2,11	15,10	6,01	21,11
	Ort	***0,51***	***3,77***	***2,32***	***15,52***	***6,60***	***22,12***
	Sd	*0,34*	*1,13*	*0,23*	*1,03*	*1,20*	*1,76*
	% oran	*2,29*	*17,06*	*10,49*	*70,17*	*29,83*	*100,00*

Granit üzerinde oluşmuş toprak örneklerinde Co elementine ait jeokimyasal fraksiyonların konsantrasyonları F4 (15,52 µg/g)> F2 (3,77 µg/g)> F3 (2,32 µg/g) >F1 (0,51 µg/g) sıralamasıyla belirlenmiştir (Tablo 8). Granit üzerinde meydana gelen toprakların mobil olmayan fraksiyon oranı %70,17 olarak belirlenmiştir (Şekil 5). Tüm toprak

örneklerinde Co elementinin yüksek oranda F4 fraksiyonunda bulunması, Co elementinin ana materyalden geldiğini göstermektedir.



Şekil 5. Toprak örneklerinde kobalta ait jeokimyasal fraksiyonların oransal dağılımı

4.3.4. Bakır (Cu)

Farklı ana materyaller üzerinde oluşmuş toprak örneklerinde Cu elementine ait jeokimyasal fraksiyon konsantrasyonları Tablo 9'de verilmiştir. Ayrıca örnekleme noktalarına ait fraksiyonel dağılımların oranları Şekil 6'da sunulmuştur. Kireçtaşı üzerinde oluşmuş toprak örneklerinde Cu elementine ait jeokimyasal fraksiyon konsantrasyonları F4 (11,43 µg/g)> F3 (2,23µg/g)> F2 (1,83 µg/g)> F1 (0,38 µg/g) şeklinde sıralanmıştır. Cu elementinin potansiyel mobil fraksiyonlarının (F1+F2+F3) oranı %27,99 olarak belirlenirken, hareketsiz fraksiyonun (F4) oranı %72,01 olarak belirlenmiştir.

Karasal kırıntı üzerinde oluşmuş toprak örneklerinde Cu elementine ait jeokimyasal fraksiyonların konsantrasyonları sırasıyla; F4 (5,19 µg/g)> F3 (1,41 µg/g)> F2 (1,07 µg/g)> F1 µg/g (0,13) olarak belirlenmiştir (Tablo 9). Karasal kırıntı üzerinde oluşmuş toprak örneklerinin hareketsiz fraksiyonu (F4) oranı 66,51 olarak belirlenmiştir (Şekil 6).

Şist üzerinde oluşmuş toprak örneklerinde Cu elementine ait jeokimyasal fraksiyonların konsantrasyonları F4 (14,48 µg/g) >F3 (3,02 µg/g)> F2 (2,08 µg/g)> F1 (0,10 µg/g) sıralamasını izlemiştir (Tablo 9). Şist üzerinde meydana gelen toprakların potansiyel mobil fraksiyonlarının oranı %26,44 iken mobil olmayan fraksiyonda (F4) %73,56 olarak belirlenmiştir (Şekil 6).

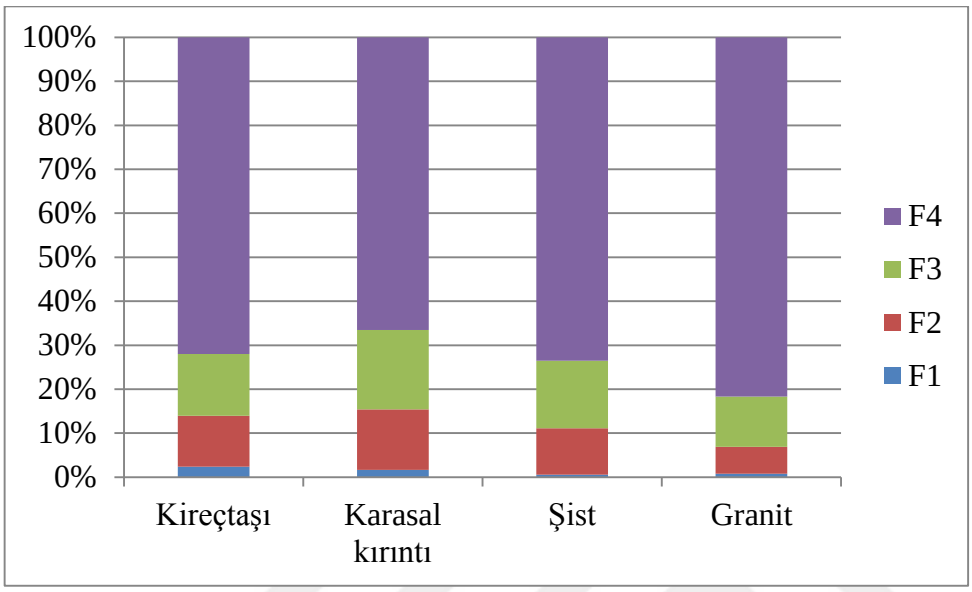
Tablo 9

Toprak örneklerinde bakırın jeokimyasal fraksiyonlarda bulunan konsantrasyonları (µg/g)

Ana materyal	Örnek No	Fraksiyonlar					
		F1	**F2**	**F3**	**F4**	**F1+2+3**	**F1+2+3+4**
Kireç taşı	**1**	0,84	1,67	2,23	12,15	4,74	16,90
	2	0,34	1,64	2,23	11,01	4,21	15,21
	3	0,45	2,06	2,42	11,94	4,93	16,86
	4	0,15	1,84	1,78	12,29	3,78	16,06
	5	0,12	1,94	2,49	9,76	4,55	14,31
	Ort	0,38	1,83	2,23	11,43	4,44	15,87
	Sd	0,29	0,18	0,28	1,06	0,46	1,11
	% oran	2,41	11,53	14,05	72,01	27,99	100,00
Karasal kırıntı	**6**	0,16	1,21	1,50	5,18	2,87	8,05
	7	0,18	1,03	1,21	5,22	2,42	7,64
	8	0,08	0,95	1,00	3,86	2,04	5,90
	9	0,11	1,10	2,01	6,42	3,22	9,64
	10	0,12	1,06	1,34	5,29	2,52	7,81
	Ort	0,13	1,07	1,41	5,19	2,61	7,809
	Sd	0,04	0,09	0,38	0,91	0,45	1,33
	% oran	1,68	13,70	18,10	66,51	33,48	100,00
Şist	**11**	0,10	2,32	2,09	12,99	4,51	17,50
	12	0,10	2,02	2,54	13,68	4,66	18,34
	13	0,09	1,98	4,49	19,87	6,55	26,42
	14	0,08	2,17	3,18	12,20	5,43	17,63
	15	0,15	1,91	2,82	13,69	4,88	18,56
	Ort	0,10	2,08	3,02	14,48	5,21	19,69
	Sd	0,03	0,17	0,91	3,07	0,83	3,79
	% oran	0,52	10,56	15,36	73,56	26,44	100,00
Granit	**16**	0,87	3,93	11,26	87,28	16,06	103,34
	17	0,41	3,03	6,27	45,00	9,70	54,70
	18	0,32	3,95	6,87	74,80	11,14	85,94
	19	1,53	8,96	13,18	71,95	23,68	95,63
	20	0,29	6,32	11,17	70,25	17,78	88,03
	Ort	0,69	5,24	9,75	69,86	15,67	85,53
	Sd	0,53	2,41	3,02	15,41	5,59	18,54
	% oran	0,80	6,12	11,40	81,68	18,32	100,00

Granit üzerinde oluşmuş toprak örneklerinde Cu elementine ait jeokimyasal fraksiyonların konsantrasyonları F4 (69,86 µg/g)> F3 (9,75 µg/g)> F2 (5,24 µg/g) >F1 (0,69 µg/g) sıralamasıyla belirlenmiştir (Tablo 9). Granit üzerinde meydana gelen toprakların mobil olmayan fraksiyon oranı %81,68 olarak belirlenmiştir (Şekil 6). Tüm sonuçlar göz

önüne alındığında F4 fraksiyonunda yüksek oranda bulunan Cu'ın toprağın mineral yapısına sıkı bir şekilde bağlı olduğu ve Cu elementinin ana materyalin kompozisyonuna bağlı olarak topraklarda bulunduğu anlaşılmıştır.



Şekil 6. Toprak örneklerinde bakıra ait jeokimyasal fraksiyonların oransal dağılımı

4.3.5. Nikel (Ni)

Farklı ana materyaller üzerinde oluşmuş toprak örneklerinde Ni elementine ait jeokimyasal fraksiyon konsantrasyonları Tablo 10'da verilmiştir. Ayrıca örnekleme noktalarına ait fraksiyonel dağılımların oranları Şekil 7'de sunulmuştur.

Kireçtaşı üzerinde oluşmuş toprak örneklerinde Ni elementine ait jeokimyasal fraksiyon konsantrasyonları F4 (29,34µg/g)> F3 (4,58 µg/g)> F2 (4,06 µg/g)> F1 (1,25 µg/g) şeklinde sıralanmıştır (Tablo 10). Ni elementinin potansiyel mobil fraksiyonlarının (F1+F2+F3) oranı %25,21 olarak belirlenirken, hareketsiz fraksiyonun (F4) oranı %74,79 olarak belirlenmiştir (Şekil 7).

Karasal kırıntı üzerinde oluşmuş toprak örneklerinde Ni elementine ait jeokimyasal fraksiyonların konsantrasyonları F4 (6,74 µg/g)> F3 (1,07 µg/g)> F2 (0,78 µg/g)> F1 (0,51 µg/g) olarak belirlenmiştir (Tablo 10). Karasal kırıntı üzerinde oluşmuş toprak örneklerinin hareketsiz fraksiyonu (F4) oranı %74,04 olarak belirlenmiştir (Şekil 7). Bu örneklerin potansiyel mobil fraksiyonlarının (F1+F2+F3) oranı ise %25,96'dır.

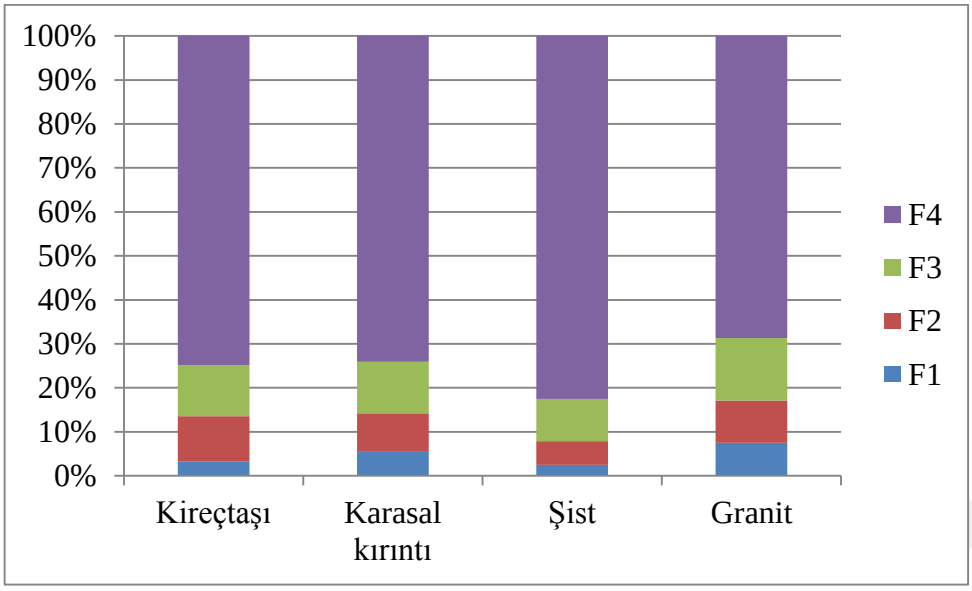
Şist üzerinde oluşmuş toprak örneklerinden elde edilen sonuçlara göre; Ni elementine ait jeokimyasal fraksiyonların konsantrasyonları sırasıyla F4 (43,29 µg/g> F3 (5,02 µg/g)> F2 (2,82 µg/g)> F1 (1,32 µg/g) olarak belirlenmiştir (Tablo 10). Toprak örneklerinin potansiyel mobil fraksiyonlarının (F1+F2+F3) oranı %17,47; hareketsiz fraksiyonlarının oranı %82,53 olarak tespit edilmiştir.

Tablo 10

Toprak örneklerinde nikelin jeokimyasal fraksiyonlarda bulunan konsantrasyonları (µg/g).

Ana materyal	Örnek No	Farksiyonlar					
		F1	**F2**	**F3**	**F4**	**F1+2+3**	**F1+2+3+4**
Kireç taşı	**1**	1,20	3,85	2,92	26,62	7,97	34,59
	2	1,28	3,71	4,50	25,79	9,49	35,28
	3	1,52	3,46	5,99	30,60	10,97	41,57
	4	1,22	6,29	4,58	29,93	12,09	42,03
	5	1,02	3,00	4,89	33,73	8,91	42,64
	Ort	1,25	4,06	4,58	29,34	9,89	39,22
	Sd	0,18	1,29	1,10	3,21	1,64	3,94
	% oran	3,18	10,36	11,67	74,79	25,21	100,00
Karasal kırıntı	**6**	0,60	1,14	1,02	8,42	2,75	11,18
	7	0,66	1,13	1,09	6,70	2,87	9,57
	8	0,35	0,54	0,85	4,42	1,74	6,16
	9	0,54	0,59	1,48	9,91	2,61	12,52
	10	0,41	0,52	0,91	4,24	1,84	6,09
	Ort	0,51	0,78	1,07	6,74	2,36	9,10
	Sd	0,13	0,32	0,25	2,47	0,53	2,91
	% oran	5,61	8,60	11,74	74,04	25,96	100,00
Şist	**11**	1,06	1,52	3,25	31,41	5,83	37,24
	12	1,49	1,86	3,90	44,60	7,26	51,86
	13	1,88	3,88	6,02	40,39	11,77	52,16
	14	0,99	4,12	6,94	58,29	12,06	70,35
	15	1,17	2,72	5,01	41,74	8,90	50,64
	Ort	1,32	2,82	5,02	43,29	9,16	52,451
	Sd	0,37	1,17	1,50	9,73	2,74	11,78
	% oran	2,52	5,38	9,58	82,53	17,47	100,00
Granit	**16**	1,04	1,76	2,13	11,09	4,93	16,02
	17	0,56	0,69	1,03	5,36	2,28	7,64
	18	0,66	0,86	1,03	5,68	2,55	8,23
	19	0,71	0,73	1,61	6,00	3,05	9,05
	20	0,70	0,66	1,18	5,50	2,54	8,03
	Ort	0,73	0,94	1,40	6,72	3,07	9,79
	Sd	0,18	0,47	0,48	2,45	1,08	3,52
	% oran	7,48	9,61	14,25	68,65	31,34	100,00

Granit üzerinde oluşmuş toprak örneklerinde Ni elementine ait jeokimyasal fraksiyonların konsantrasyonları F4 (6,72 µg/g) >F3 (1,40 µg/g) >F2 (0,94 µg/g) >F1 (0,73 µg/g) olarak tespit edilmiştir. Granit üzerinde oluşmuş toprak örneklerinin potansiyel mobil fraksiyonlarının (F1+F2+F3) oranı %31,34 iken, hareketsiz fraksiyonlarının oranı %68,65'tir.



Şekil 7. Toprak örneklerinde nikele ait jeokimyasal fraksiyonların oransal dağılımı.

4.3.6. Kurşun (Pb)

Farklı ana materyaller üzerinde oluşmuş toprak örneklerinde Pb elementine ait jeokimyasal fraksiyon konsantrasyonları Tablo 11'da verilmiştir. Ayrıca örnekleme noktalarına ait fraksiyonel dağılımların oranları Şekil 8'de sunulmuştur. Kireçtaşı üzerinde oluşmuş toprak örneklerinde Pb elementine ait jeokimyasal fraksiyon konsantrasyonları F4 (20,70 µg/g) > F2 (9,72 µg/g)> F3 (6,99 µg/g) > F1 (0,59 µg/g) şeklinde sıralanmıştır. Pb elementinin potansiyel mobil fraksiyonlarının (F1+F2+F3) oranı %45,52 olarak belirlenirken, hareketsiz fraksiyonun (F4) oranı %54,48 olarak belirlenmiştir.

Karasal kırıntı üzerinde oluşmuş toprak örneklerinde Pb elementine ait jeokimyasal fraksiyonların konsantrasyonları F4 (12,70 µg/g)> F2 (6,90 µg/g)> F1 (1,01 µg/g)> F3 (0,78 µg/g) olarak belirlenmiştir (Tablo 11). Karasal kırıntı üzerinde oluşmuş toprak örneklerinin

hareketsiz fraksiyonu (F4) oranı %59,6 olarak belirlenmiştir. Bu örneklerin potansiyel mobil fraksiyonlarının (F1+F2+F3) oranı ise %40,64' dır (Şekil 8).

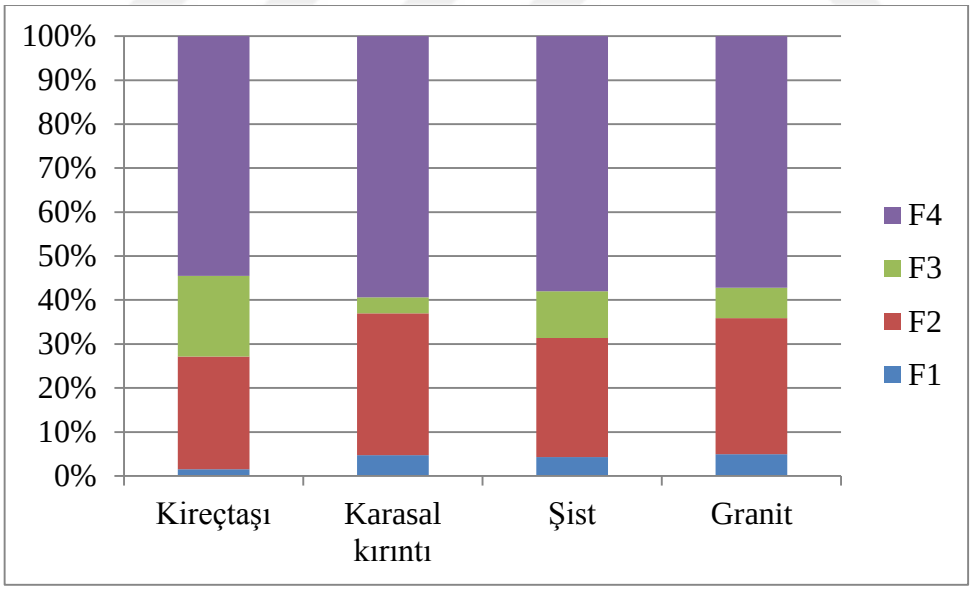
Tablo 11

Toprak örneklerinde kurşunun jeokimyasal fraksiyonlarda bulunan konsantrasyonları (µg/g).

Ana materyal	Örnek No	Farksiyonlar					
		F1	**F2**	**F3**	**F4**	**F1+2+3**	**F1+2+3+4**
Kireç taşı	**1**	1,23	8,19	9,27	23,40	18,69	42,09
	2	0,38	8,95	8,14	18,81	17,47	36,28
	3	0,74	5,92	9,58	22,25	16,25	38,50
	4	0,39	13,92	3,13	21,32	17,44	38,76
	5	0,19	11,62	4,84	17,73	16,65	34,38
	Ort	0,59	9,72	6,99	20,70	17,30	38,00
	Sd	0,41	3,11	2,86	2,37	0,94	2,90
	% oran	1,54	25,58	18,40	54,48	45,52	100,00
Karasal kırıntı	**6**	0,87	10,14	0,12	14,56	11,13	25,69
	7	1,66	6,11	2,58	12,73	10,35	23,08
	8	0,51	4,91	0,13	8,29	5,55	13,84
	9	1,01	4,56	0,38	13,04	5,95	18,99
	10	1,03	8,77	0,68	14,86	10,48	25,34
	Ort	1,01	6,90	0,78	12,70	8,69	21,39
	Sd	0,42	2,45	1,03	2,63	2,71	4,99
	% oran	4,74	32,26	3,65	59,36	40,64	100,00
Şist	**11**	2,22	10,30	4,78	20,91	17,29	38,20
	12	1,66	16,62	5,44	24,46	23,73	48,18
	13	0,82	6,01	3,11	18,15	9,94	28,09
	14	1,65	9,30	3,58	21,30	14,53	35,83
	15	1,47	6,98	2,39	20,50	10,84	31,34
	Ort	1,56	9,84	3,86	21,06	15,26	36,33
	Sd	0,50	4,16	1,24	2,26	5,57	7,70
	% oran	4,30	27,09	10,62	57,98	42,02	100,00
Granit	**16**	0,70	10,53	1,95	15,00	13,18	28,18
	17	1,83	9,33	2,04	18,17	13,19	31,36
	18	0,63	5,82	1,78	10,51	8,23	18,74
	19	2,21	5,83	0,81	9,85	8,85	18,70
	20	0,59	5,54	1,69	14,99	7,82	22,81
	Ort	1,19	7,41	1,65	13,70	10,25	23,96
	Sd	0,77	2,34	0,49	3,47	2,70	5,68
	% oran	4,97	30,93	6,90	57,20	42,80	100,00

Şist üzerinde oluşmuş toprak örneklerinden elde edilen sonuçlara göre; Pb elementine ait jeokimyasal fraksiyonların konsantrasyonları sırasıyla F4 (21,06 µg/g> F2 (9,84 µg/g)> F3 (3,86 µg/g)> F1 (1,56 µg/g) olarak belirlenmiştir. Şekil 8 incelendiğinde, toprak örneklerinin potansiyel mobil fraksiyonları (F1+F2+F3) oranının %42,02; hareketsiz fraksiyon oranının %57,98 olduğu tespit edilmiştir.

Granit üzerinde oluşmuş toprak örneklerinde Pb elementine ait jeokimyasal fraksiyonların konsantrasyonları F4 (13,70µg/g) >F2 (7,41 µg/g) >F3 (1,65 µg/g) >F1 (1,19µg/g) sırasıyla belirlenmiştir (Tablo 11). Granit üzerinde oluşmuş toprak örneklerinin potansiyel mobil fraksiyonları (F1+F2+F3) oranının %42,80; hareketsiz fraksiyonun oranı ise %57,20 olduğu görülmüştür (Şekil 8). Her ne kadar tüm ana materyaller üzerinde oluşmuş topraklarda Pb en fazla F4 fraksiyonunda bulunsa da potansiyel mobil fraksiyonlar göz önüne alındığında tüm örneklerde %40'ın üzerinde bulunmuştur. Bu durum Pb elementinin ana materyal kaynaklı olmasıyla beraber, emisyon gibi dış kaynaklardan da beslenmiş olabileceğine işaret etmektedir.



Şekil 8. Toprak örneklerinde kurşuna ait jeokimyasal fraksiyonların oransal dağılımı

4.3.7. Çinko (Zn)

Farklı ana materyaller üzerinde oluşmuş toprak örneklerinde Zn elementine ait jeokimyasal fraksiyon konsantrasyonları Tablo 12'de verilmiştir. Ayrıca örnekleme noktalarına ait fraksiyonel dağılımların oranları Şekil 9'da sunulmuştur. Kireçtaşı üzerinde oluşmuş toprak örneklerinde Zn elementine ait jeokimyasal fraksiyon konsantrasyonları F4 (41,97 µg/g)> F2 (7,54 µg/g)> F3 (4,89 µg/g)> F1 (2,35 µg/g) şeklinde sıralanmıştır. Zn elementinin potansiyel mobil fraksiyonlarının (F1+F2+F3) oranı %26,04 olarak belirlenirken, hareketsiz fraksiyonun (F4) oranı %73,96 olarak belirlenmiştir (Şekil 9).

Karasal kırıntı üzerinde oluşmuş toprak örneklerinde Zn elementine ait jeokimyasal fraksiyonların konsantrasyonları F4 (30,48 µg/g)> F3 (7,78 µg/g)> F2 (4,93µg/g)> F1 (3,36 µg/g) olarak belirlenmiştir (Tablo 12). Karasal kırıntı üzerinde oluşmuş toprak örneklerinin hareketsiz fraksiyonu (F4) oranı %65,48 olarak belirlenmiştir. Bu örneklerin potansiyel mobil fraksiyonlarının (F1+F2+F3) oranı ise %34,52'dir (Şekil 9).

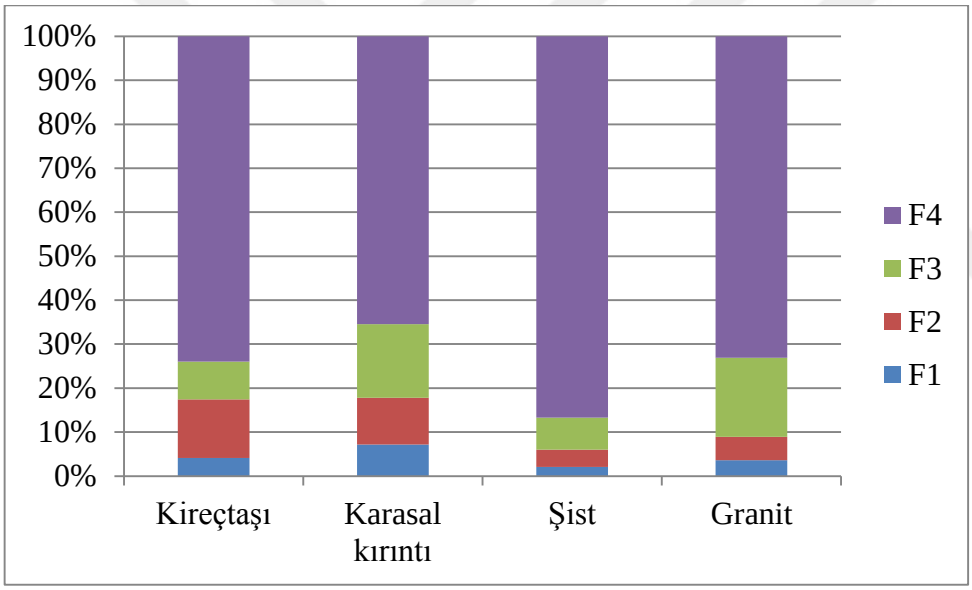
Tablo 12

Toprak örneklerinde çinkonun jeokimyasal fraksiyonlarda bulunan konsantrasyonları (µg/g).

Ana materyal	Örnek No	Fraksiyonlar					
		F1	**F2**	**F3**	**F4**	**F1+2+3**	**F1+2+3+4**
Kireç taşı	**1**	1,88	6,05	4,28	42,85	12,21	55,06
	2	3,17	7,58	4,93	38,55	15,69	54,24
	3	2,06	6,31	6,44	43,68	14,81	58,49
	4	1,68	10,05	3,61	40,85	15,34	56,19
	5	2,93	7,70	5,17	43,90	15,80	59,70
	Ort	2,35	7,54	4,89	41,97	14,77	56,74
	Sd	0,66	1,59	1,06	2,26	1,48	2,30
	% oran	4,13	13,29	8,61	73,96	26,04	100,00
Karasal kırıntı	**6**	2,15	3,47	11,52	29,26	17,15	46,41
	7	6,34	9,42	10,02	40,88	25,78	66,65
	8	4,76	4,90	7,11	25,11	16,77	41,87
	9	1,57	3,19	4,23	32,50	8,99	41,49
	10	1,96	3,69	6,01	24,64	11,66	36,30
	Ort	3,36	4,93	7,78	30,48	16,07	46,54
	Sd	2,09	2,59	2,97	6,65	6,43	11,80
	% oran	7,21	10,60	16,71	65,48	34,52	100,00
Şist	**11**	2,29	4,66	6,18	63,43	13,13	76,55
	12	2,03	3,85	6,33	79,73	12,21	91,93
	13	2,52	4,26	15,33	94,00	22,11	116,11
	14	2,21	6,58	7,57	167,65	16,36	184,01
	15	2,63	2,79	5,24	82,28	10,66	92,94
	Ort	2,34	4,43	8,13	97,42	14,89	112,31
	Sd	0,24	1,39	4,11	40,75	4,54	42,50
	% oran	2,08	3,94	7,24	86,74	13,26	100,00
Granit	**16**	2,08	5,11	8,92	32,70	16,11	48,81
	17	1,94	2,15	6,93	30,90	11,02	41,92
	18	1,29	1,23	9,00	32,15	11,51	43,66
	19	1,33	1,56	7,92	35,21	10,80	46,02
	20	1,56	2,13	8,36	36,05	12,05	48,10
	Ort	1,64	2,43	8,23	33,40	12,30	45,70
	Sd	0,36	1,55	0,85	2,16	2,18	2,92
	% oran	3,58	5,33	18,00	73,09	26,91	100,00

Şist üzerinde oluşmuş toprak örneklerinden elde edilen sonuçlara göre; Zn elementine ait jeokimyasal fraksiyonların konsantrasyonları sırasıyla F4 (97,42 µg/g> F3 (8,13 µg/g)> F2 (4,43 µg/g) < F1 (2,34 µg/g) olarak belirlenmiştir (Tablo 12). Toprak örneklerinin potansiyel mobil fraksiyonlarının (F1+F2+F3) oranı %13,26; hareketsiz fraksiyonlarının oranı %86,74 olarak tespit edilmiştir (Şekil 9).

Granit üzerinde oluşmuş toprak örneklerinde Zn elementine ait jeokimyasal fraksiyonların konsantrasyonlarının sırasıyla; F4 (33,40 µg/g) >F3 (8,23 µg/g) >F2 (2,43 µg/g) >F1 (1,64 µg/g) şeklinde olduğu görülmüştür (Tablo 12). Granit üzerinde oluşmuş toprak örneklerinin potansiyel mobil fraksiyonlarının (F1+F2+F3) oranı %26,91; hareketsiz fraksiyonlarının oranı %86,74 olarak tespit edilmiştir (Şekil 9).



Şekil 9. Toprak örneklerinde çinkoya ait jeokimyasal fraksiyonların oransal dağılımı

BEŞİNCİ BÖLÜM
SONUÇ VE ÖNERİLER

Sunulan yüksek lisans tezi, farklı ana materyaller üzerinde (kireçtaşı, karasal kırıntı, şist ve granit) meydana gelmiş toprakların ağır metal (Cd, Co, Cu, Ni, Pb ve Zn) içeriklerini ve bu metallerin jeokimyasal fraksiyonları arasındaki farklılıkları ortaya koymaktadır. Farklı ana materyaller üzerinde oluşmuş toprakların pH, elektriksel iletkenlik ve $CaCO_3$ değerleri düşük bulunmuştur. Bu sonuçların çalışma yapılan bölgenin yağış ortalamalarının yüksek olması nedeni ile yıkanmanın da fazla olduğu, bunun etkisiyle pH, elektriksel iletkenlik ve CaCO3 değerlerinin düşük çıkması beklenen birşeydir.

Çalışma kapsamında incelenen bütün toprak örneklerinin Cd içerikleri bakımından değişkenlik sergilemediği ve düşük miktarlarda bulunduğu tespit edilmiştir. Şist ana materyali üzerinde meydana gelen toprakların Co, Ni, Pb ve Zn konsantrasyonlarının diğer örneklere göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Co, Ni ve Pb elementlerinin kireç taşı üzerinde oluşmuş topraklarda da ikincil düzeyde yüksek olduğu bulunmuştur. En yüksek Cu konsantrasyonları granit ana materyali üzerinde oluşmuş topraklarda olduğu görülmüştür. Tüm örneklerin toplam metal konsantrasyonları göz önünde bulundurulduğunda en düşük metal konsantrasyonlarının karasal kırıntı ana materyali üzerinde ve en yüksek metal konsantrasyonlarının (Cu hariç) ise şist ana materyali üzerinde oluşmuş topraklarda olduğu tespit edilmiştir.

Tüm örnekler göz önüne alındığında, farklı ana materyaller üzerinde oluşmuş topraklarda, Cd ve Pb'nin potansiyel mobil fraksiyon oranın en yüksek olduğu görülürken; Ni, Zn ve Cu'nun potansiyel hareketliliği düşük oranlarda tespit edilmiştir. Cd ve Pb elementlerinin diğer elementlere göre daha mobil fraksiyonlara sahip olmasının atmosferik emisyonların taşınımıyla ilgili olabileceği kanısına varılmıştır. Dolayısıyla çalışma alanında atmosferik taşınım ve etkileri ile ilgili ayrıntılı çalışmaların yürütülmesi önerilmektedir.

KAYNAKÇA

Adriano, D.C. (Ed). (1986). *Trace elements in the terrestial environment*. Springer-Verlag, New York, 501p.

Antibachi, D., Kelepertzis, E. and Kelepertsis, A. (2012). "Heavy metals in agricultural soils of the Mouriki-Thiva area (central Greece) and environmental impact implications". *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, *21*(4), 434-450.

Bergkvist, B., Folkeson, L. and Berggren, D. (1989). "Fluxes of Cu, Zn, Pb, Cd, Cr, and Ni in temperate forest ecosystems". *Water, Air, and Soil Pollution*, 47(3-4), 217-286.

Berthelsen, B. O., Steinnes, E., Abrahamsen, G. and Stuanes, A. O. (1994). "Mobility of heavy metals in pine forest soils as influenced by experimental acidification". *Water, Air, and Soil Pollution*, 73(1), 29-48.

Bilguun, U., Namkhainyambuu, D., Purevsuren, B., Soyol-Erdene, T. O., Tuuguu, E. and Daichaa, D. (2020). "Sources, enrichment, and geochemical fractions of soil trace metals in Ulaanbaatar, Mongolia". *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, *79*(2), 219-232.

Bouyoucos, G.S. (1951). "A Recalibration of the Hydrometer Method for Making Mechanical Analysis of Soils". *Argon. Jour*. 43: 434-448.

CSB, (2005). Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Toprak Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, Erişim: 15 Temmuz 2021, https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2005/05/20050531.htm

De Vries, W., Solberg, S., Dobbertin, M., Sterba, H., Laubhann, D., Van Oijen, M. and Reinds, G. J. (2009). "The impact of nitrogen deposition on carbon sequestration by European forests and heathlands". *Forest Ecology and Management*, 258(8), 1814-1823.

Doelsch, E., Moussard, G. and Saint Macary, H. (2008). "Fractionation of tropical soilborne heavy metals—comparison of two sequential extraction procedures". *Geoderma*, 143(1-2), 168-179.

Everest, T. ve Özcan, H. (2018). "Toprak Verimliliğinin Değerlendirilmesinde Pedo-Jeolojik Yaklaşım". *Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi*, 5, 589-603.

Gabarrón, M., Zornoza, R., Martínez-Martínez, S., Muñoz, V. A., Faz, Á. and Acosta, J. A. (2019). "Effect of land use and soil properties in the feasibility of two sequential extraction procedures for metals fractionation". *Chemosphere*, *218*, 266-272.

Hernandez, L., Probst, A., Probst, J.L. and Ulrich, E. (2003). "Heavy metal distribution in some French forest soils: evidence for atmospheric contamination". *Science of the Total Environment*, 312(1-3), 195-219.

Huisman, W.J., Peters, J.F., Zwanenburg, M.J., de Vries, S.A., Derry, T.E., Abernathy, D. and van der Veen, J.F. (1997). "Layering of a liquid metal in contact with a hard wall". *Nature*, 390(6658), 379.

McBride, M., Sauve, S. and Hendershot, W. (1997). "Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils". *European Journal of Soil Science*, 48(2), 337-346.

Nelson, D.W. and Sommers, L.E. (1982). "Total carbon, organic carbon and organic matter". AL. Page (Ed). RH. Miller (Ed). and DR. Keeney (Ed). *Methods of soil analysis, part 2*: 539–577. Madison: American Society of Agronomy.

Nelson, R.E. (1982). "Carbonate and gypsum". AL. Page (Ed), RH. Miller (Ed). and DR. Keeney (Ed). *Methods of soil analysis, part 2*: 181–197. Madison: American Society of Agronomy.

Rauret, G. (1998). "Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment". *Talanta*, *46*(3), 449-455.

Rauret, G., López-Sánchez, J. F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A. and Quevauviller, P. (1999). "Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials". *Journal of Environmental Monitoring*, *1*(1), 57-61.

Soylak, M., Uzek, U., Narin, I., Tuzen, M., Turkoglu, O. and Elci, L. (2004). "Application of the sequential extraction procedure for dust samples from Kayseri-Turkey", 13(5).

Sposito, G. (1989). "Surface-reactions in natural aqueous colloidal systems". *Chimia*, 43(6), 169-176.

Sungur, A., Soylak, M. and Ozcan, H. (2014). "Investigation of heavy metal mobility and availability by the BCR sequential extraction procedure: relationship between soil properties and heavy metals availability". *Chemical Speciation & Bioavailability*, 26(4), 219-230.

Sungur, A., Soylak, M. and Ozcan, H. (2019). "Fractionation, source identification and risk assessments for heavy metals in soils near a small-scale industrial area (Çanakkale-Turkey)". *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, *28*(2), 213-227.

Sungur, A., Vural, A., Gundogdu, A. and Soylak, M. (2020). "Effect of antimonite mineralization area on heavy metal contents and geochemical fractions of agricultural soils in Gümüşhane Province, Turkey". *Catena*, *184*, 104255.

Sungur, A. and İşler, M. (2021). "Geochemical fractionation, source identification and risk assessments for trace metals in agricultural soils adjacent to a city center (Çanakkale, NW Turkey)". *Environmental Earth Sciences*, *80*(8), 1-12.

Zimmerman, A. J. and Weindorf, D. C. (2010). "Heavy metal and trace metal analysis in soil by sequential extraction: a review of procedures". *International journal of analytical chemistry*, *2010*.