

Serpantin Üzerinde Oluşmuş Topraklarda Kobalt, Krom ve Nikelin Jeokimyasal Fraksiyonlarının Belirlenmesi (Çanakkale- Ezine, Türkiye)

Hasan ÖZCAN¹, Ali SUNGUR^{1*}, Timuçin EVEREST², Erdem TEMEL¹, Mustafa BOZCU³, Mustafa SOYLAĞ⁴

¹Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Bölümü, Çanakkale

²Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Lapseki Meslek Yüksekokulu, Çanakkale

³Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Çanakkale

⁴Erciyes Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Kayseri

*Sorumlu Yazar: sungur@comu.edu.tr

Geliş Tarihi: 23.03.2022 Düzeltme Geliş Tarihi: 27.04.2022 Kabul Tarihi: 30.06.2022

Öz

Serpantin üzerinde oluşan topraklarda Cr ve Ni gibi bazı elementler oldukça yüksek konsantrasyonlara ulaşabilmekte ve toprak sisteminde meydana gelen yer değişimleri ve kayıp süreçleriyle ekosistemi olumsuz etkileyebilmektedir. Biga yarımadasında değişik lokasyonlarda farklı arazi kullanım türleri altında serpantin toprakları bulunmaktadır. Bu çalışmada sebze tarımı yapılan Çanakkale-Ezine İlçesi anayol güzergâhındaki serpantin üzerinde oluşmuş alanlardan alınan toprak örneklerinde Co, Cr ve Ni içeriklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Farklı sebze yetiştirilen beş parselden alınan 15 ve kontrol amaçlı tarım yapılmayan alandan üç adet toprak numunesi çalışmanın materyalini oluşturmuştur. Metallerin jeokimyasal fraksiyonlarını belirlemek için ise ardışık ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. Kontrol topraklarındaki metal konsantrasyonlarının tarım yapılan toprak numunelerine göre 3-4 kat daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Tarım yapılan parsellerden alınan toprak numunelerinde bulunan Cr ve Ni konsantrasyonları tarımsal üretim açısından limit değerlerin üzerinde bulunmuştur. Metallerin potansiyel hareketliliği, tarım toprakları için Co (%50.6) > Ni (%19.3) > Cr (%6.7) ve kontrol için Co (%34.6) > Ni (%20.3) > Cr (%6.0) şeklindedir. Potansiyel mobil fraksiyonlar göz önüne alındığında, özellikle Co ve kısmen de Ni en fazla indirgenbilir fraksiyonda belirlenmiştir. Bu sonuç, Co ve Ni'nin çoğunlukla Fe/Mn oksitler tarafından adsorbe edildiğine veya çöktürüldüğüne işaret etmektedir. Tüm numunelerde metaller değişebilir fraksiyonda oldukça düşük oranlarda bulunmuştur. Bu durum antropojenik etkinin çok zayıf olduğunu, büyük oranda litolojik etkileşimi açıklamaktadır. Tarım ve kontrol alanı toprak numunelerinde tüm metaller çoğunlukla kalıntı fraksiyonda belirlenmiştir. Toprağın mineral yapısındaki metalleri gösteren kalıntı fraksiyonu, toprak örneklerinde bulunan Co, Cr ve Ni içeriklerinin çevre jeolojisinin özelliklerini yansıttığını göstermektedir.

Anahtar kelimeler: Serpantin, Ardışık ekstraksiyon, Ağır metal, Fraksiyonlama, Mobilite.

Determination of Geochemical Fractions of Cobalt, Chromium and Nickel in The Soils Formed on Serpentine (Çanakkale-Ezine, Turkey)

Abstract

Metals in serpentine soils such as Cr and Ni can reach very high concentrations and may adversely affect the ecosystem through transported and leaching in the soil system. In The Biga peninsula, there are serpentine soils under different land-use types in different locations. In this study, it was aimed to examine the Co, Cr and Ni contents of soil samples taken from the areas formed on the serpentine near the main road of Çanakkale-Ezine District where vegetable farming is carried out. Totally 15 soil samples were taken from five parcels where different vegetables were grown, and three soil samples from the non-agricultural area for control purposes as used-based materials. A sequential extraction method was applied to determine the geochemical fractions of metals. The metal concentrations in the control soils were 3 to 4 times higher than in

the agricultural soil samples, and Cr and Ni concentrations in the agricultural soil samples were found over the limit values in terms of agricultural production. The rank of potential mobility of metals is Co (50.6%) > Ni (19.3%) > Cr (6.7%) for agricultural soils and Co (34.6%) > Ni (20.3%) > Cr (6.0%) for control soils. Considering the potential mobile fractions, especially Co and partially Ni mostly found in the reducible fraction. This result indicated that Co and Ni were mostly adsorbed or precipitated by Fe/Mn oxides. In all samples, metals were found in very low proportions in the exchangeable fraction. This result explains that the anthropogenic effect is very weak and largely influenced by the lithological interaction. All metals were determined mostly in the residual fraction in all soil samples. The residue fraction explains the metals concentrations in the mineral structure of the soil shows that the Co, Cr and Ni contents in the soil samples reflect the characteristics of the environmental geology.

Key words: Serpentine, Sequential extraction, Heavy metal, Fractionation, Mobility.

Giriş

Litoloji (ana materyal) ve çevresel faktörlere bağlı olarak çok dinamik bir yapı gösteren topraklar, çoğunlukla kayaların fiziksel ve kimyasal ayrışması sonucu oluşurlar. Litolojik ve antropolojik kaynaklı ağır metaller, topraklarda kirlenici eser elementler olarak kabul edilmektedir. Litolojik kökenli ağır metal konsantrasyonları, kaya içeriği ve mineral özelliklerine bağlı olarak değişkenlik göstermektedir (Kelepertzis ve ark., 2015; Vural, 2015; Vural, 2020; Eren ve ark., 2021). Ultramafik bir kayaç olan ofiyolit alterasyonu ile oluşmuş serpantin kayaçlar üzerinde oluşmuş topraklar Cr ve Ni başta olmak üzere Co bakımından zengindirler (Shah ve ark., 2014). Serpantin ayrışmasıyla oluşan topraklarda bu elementler devam eden alterasyonlarla çözünerek toprak sistemine katılmaktadırlar. Serpantin topraklarındaki ağır metaller (örneğin Cr ve Ni gibi) önemli konsantrasyonlara ulaşabilmekte ve toprak sisteminde meydana gelen yer değişimi ve kayıp süreçleriyle ekosistemi olumsuz etkileyebilmektedir (Vithanage ve ark., 2014). Serpantin topraklar üzerinde ayrıntılı çalışmak hem çevre hem de besin zinciri ve canlı sağlığı açısından önem arz etmektedir. Bundan dolayı, ağır metallerin hareketliliği ve çözünürlüğü ile alım düzeylerini daha kolay anlayabilmek için toprak kompleksindeki bağlanma şekli ve kuvvetinin bilinmesi gerekir.

Tarım alanları başta olmak üzere topraklarda ağır metallerin toplam konsantrasyonlarının belirlenmesi metal içeriği hakkında bilgi sunmasına rağmen ekosistem üzerine etki açısından kapsamlı veri sunmamaktadır. Kapsamlı bir değerlendirme için metallerin çözünebilir/alınabilir veya hareketli miktarını yani kimyasal formların belirlenmesi iyi bir araçtır (Sungur ve ark., 2021). Ağır metaller toprağa ulaştığında, bir dizi fiziksel, kimyasal ve biyolojik süreçler (adsorpsiyon, çözünme, kompleksleşme ve biyota tarafından alım) vasıtasıyla farklı jeokimyasal formlara dönüşürler

(Kraemer ve Hering., 2004). Bu nedenle ağır metallerin, toprak sisteminde hangi jeokimyasal fraksiyonda bulunduğu ve bu fraksiyonların konsantrasyonunu anlamak gerekir (El Khalil ve ark., 2008; Pueyo ve ark., 2008). Dolayısıyla metallerin bitkilerce alınabilir veya hareketli miktarlarının farklı ekstraksiyon yöntemleriyle ölçülmesi daha fazla önem taşımaktadır. Örneğin, metallerin değişebilir ve karbonatlara bağlı formları, biyoyarayışlılığı en çok kabul gören formlardır. Bu formları Fe/Mn oksitlere bağlı indirgenabilir form ve sonrasında organik maddelere bağlı oksitlenebilir formlar takip edip bu iki form potansiyel olarak biyoyarayışlıdır. Diğer yandan toprak yapısına bağlı kalıntı formu ise bitkiler için biyoyararlanılamaz formdur (Rodríguez ve ark., 2009). Metal hareketliliğinin toprakta metal-toprak etkileşimine bağımlılığı nedeniyle farklı kuvvetlerle bağlanmış metalleri seçici olarak ekstrakte etmek için ardışık ekstraksiyon yöntemleri geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin tümü bir toprak numunesinin artan ekstrakte etme gücü ile karakterize edilen kimyasal çözeltilerle reaksiyona sokulması prensibine dayanmaktadır.

Çanakkale’de serpantin üzerinde oluşmuş topraklarda değişik arazi kullanım türleri altındadır (Everest ve Özcan, 2018; Everest ve ark. 2021). Özellikle Çanakkale-Ezine İlçesi anayol güzergâhında sebze tarımı yapılan alan incelemeye alınmıştır. Serpantin topraklarında Co, Cr ve Ni elementleri önemli konsantrasyonlara ulaşabilmektedir. Bu kapsamda çalışmanın amacını; (1) örneklenen alanlardaki serpantin toprakların bazı fiziko-kimyasal özelliklerinin belirlenmesi, (2) serpantin topraklarının içerdiği toplam Co, Cr ve Ni konsantrasyonlarının ve (3) jeokimyasal fraksiyonlarının tespit edilmesi oluşturmaktadır.

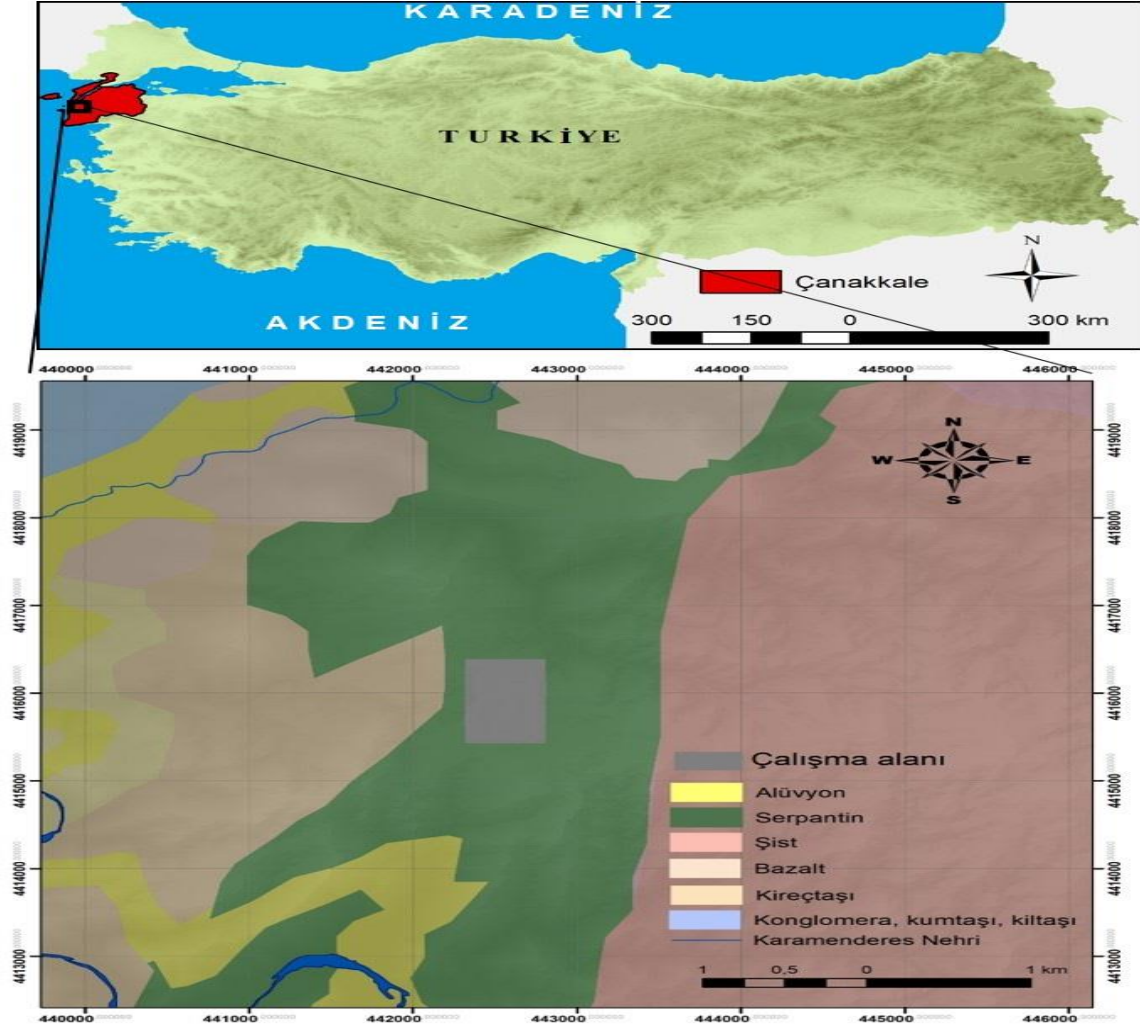
Materyal ve Metot

Çalışma alanı ve toprak örnekleme

Biga yarımadasında farklı lokasyonlarda serpantinleşmiş ultrabazik kayaçlar yer almaktadır. Bu lokasyonlardan biri de Denizgören ofiyoliti

(Aydal ve ark. 2007; Vural ve Aydal, 2020) olup çalışma alanı içinde yer almaktadır. Çanakkale-Ezine anayolunun sol sahilinde serpantin üzerinde

oluşmuş ve sebze tarımı yapılan yaklaşık beş da büyüklüğündeki toplam beş parselden toprak örnekleri alınmıştır (Şekil 1).



Şekil 1. Çalışma alanı (MTA, 2008'den üretilmiştir).

Toprak örneklerini almak için metal olmayan aletler kullanılmıştır. Bahçe tarımı yapılan beş parselden 0-20 cm derinlikten 15 adet toprak numunesi (her parselden üç adet) alınmıştır. Toprak örnekleri için ayrıca kontrol toprağı niteliğinde tarım yapılmayan alandan da yüzeylenmiş, kısmen gevşemiş ana materyal üzerinde üç adet kontrol toprağı alınmıştır. Bu alanlarda toprak derinliği çok sığ olup çok zayıf gelişmiş bir A horizonu ve/veya CR horizonu bulunmaktadır.

Toprak numuneleri plastik kaplar içinde ve oda sıcaklığında hava kuru hale getirilmiştir. Hava kuru hale gelen toprak numuneleri önce tahta bir tokmak yardımıyla öğütülmüş ve daha sonra 2.0 mm'lik elekten elenerek analize hazır hale getirilmiştir. Bu toprak numuneleri; tekstür, pH, kireç ve elektriksel iletkenlik analizleri için kullanılmıştır. Toprak organik maddesi ve

elementel analizler için ise bu numunelerden bir miktar alınarak havanda öğütülmüş ve 0.5 mm'lik elekten geçirilmiştir (Prartono ve ark., 2016).

Toprak örneklerinde fiziko-kimyasal analizler

Analiz için hazır hale getirilen toprak numunelerinde; toprak reaksiyonu (pH) ve elektriksel iletkenlik (EC) sırasıyla 1:2.5 toprak:su süspansiyonunda bir cam elektrot ve iletkenlik ölçer ile ölçülmüştür (Thomas, 1996). Toprak tekstürü, Gee ve Or (2002)'de belirtilen prensiplere göre hidrometre metoduyla belirlenmiştir. Toprak organik madde içeriği dikromat oksidasyon yöntemiyle tespit edilmiştir (Nelson ve Sommers, 1982). Toprak kalsiyum karbonat (CaCO_3) içeriği, toprak numunesinin asitlendirilmesinden sonra CO_2 hacminin ölçülmesi esasına göre bir kalsimetre ile belirlenmiştir (Nelson, 1982).

Toprak örneklerinde Co, Cr ve Ni analizleri

Toprak numunelerinin toplam ağır metal içerikleri kral suyu (*Aqua regia*; 1:3 oranında HNO₃:HCl karışımı) yaş yakma yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Yakılan örnekler, 0.45 µm'lik bir filtreden geçirilmiş ve son hacim 15 mL'ye saf su ile tamamlanmıştır. Yaş yakma yönteminin

doğruluğunu test etmek için sertifikalı referans madde (GBW07425, toprak) kullanılmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 1'de sunulmuştur. Ağır metallerin geri kazanımı %89 ile %93 arasında değişmiş ve geri kazanımlar tatmin edici bulunmuştur.

Çizelge 1. Sertifikalı referans maddeler kullanılarak kral suyu ve BCR ardışık ekstraksiyonlarının kalite kontrolü (µg/g, ortalama ± standart sapma; n=3; GK: % geri kazanım)

	BCR 701 (Göl Sediment)									NIM-GBW07425 (Toprak)		
	Değişebilir (F1)			İndirgenbilir (F2)			Oksitlenebilir (F3)			Sertifika değeri	Ölçülen	GK
	Sertifika değeri	Ölçülen	GK	Sertifika değeri	Ölçülen	GK	Sertifika değeri	Ölçülen	GK			
Cr	2.26 ± 0.16	2.06 ± 0.26	91.2	45.7 ± 2.0	41.2 ± 4.3	90.2	143 ± 7	129 ± 9	90.2	590 ± 3.0	53.6 ± 4.6	90.8
Ni	15.4 ± 0.9	14.2 ± 1.6	92.2	26.6 ± 1.3	23.8 ± 2.4	89.5	15.3 ± 0.9	15.8 ± 1.6	103.3	25.4 ± 1.3	23.5 ± 2.5	92.5
Co	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11.6 ± 0.4	10.3 ± 0.9	88.8

Toprak numunelerinde ağır metalleri fraksiyonlarına ayırmak için modifiye edilmiş BCR (The European Community Bureau of Reference, Avrupa Topluluğu Referans Bürosu) ardışık ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde dört fraksiyon sırasıyla; değişebilir, suda ve asitte çözünür/karbonatlara bağlı (F1), indirgenbilir/Fe-Mn oksitlere bağlı (F2), oksitlenebilir/organik madde ve sülfürlere bağlı (F3) ve kalıntı/toprak matriksine bağlı (F4) fraksiyonundan oluşmaktadır. BCR ardışık ekstraksiyon yöntemi ile ilgili ayrıntılar daha önce yapılmış çalışmalarda bulunabilir (Rauret ve ark., 1999; Sungur ve ark., 2014). Kullanılan BCR sıralı ekstraksiyon yönteminde F1 basamağı için 0.11 M asetik asit çözeltisi, F2 basamağı için 0.5 M hidroksilamin hidroklorür çözeltisi, F3 basamağı için önce 8.8 M hidrojen peroksit uygulanmış sonrasında 1 M amonyum asetat çözeltisi kullanılmıştır. Ayrıca F4 basamağı için kral suyu (1:3 oranında HNO₃:HCl karışımı) kullanılmıştır. Yöntemin doğruluğunu test etmek için Sertifikalı Referans Maddesi (BCR-701, göl sedimenti) kullanılmıştır. Elde edilen geri dönüşümler, F1 fraksiyonunda Cr için %91 ve Ni için %92; F2 fraksiyonunda Cr için %90, Ni için %89; F3 fraksiyonunda Cr için %90, Ni için %103 olarak bulunmuştur (Çizelge 1). Toprak örneklerinden ekstrakte edilen Co, Cr ve Ni konsantrasyonları ICP-OES ile belirlenmiştir.

Bulgular ve Tartışma**Toprakların bazı fiziko-kimyasal özellikleri**

Çalışma kapsamında alınan toprak numunelerine ait bazı fiziko-kimyasal özelliklerin tanımlayıcı istatistiklerine Çizelge 2'de yer

verilmiştir. Kontrol numuneleri, doğal ortam altında bitki örtüsü bulunmayan çıplak arazilerden alınmıştır. Bu alanlar çevresel faktörlerden (özellikle tarımsal faaliyetler) çok fazla etkilenmemiş, sadece ana materyal etkileşimli çok genç topraklardan oluşmaktadır. Orta eğime (%6-12) sahip bu alanlarda özellikle orta-şiddetli düzeylerde su erozyonu izleri gözlemlenmiştir. Bu alanlarda toprak derinliği çok sığ (<20cm) olup, çok zayıf gelişmiş bir A horizonu ve/veya CR horizonludurlar. Bu alanlarda yamaç arazilerde oluşan topraklar, su erozyonu ve yerçekimi etkisi ile erozyon-depolama süreçleriyle etek düzüne doğru taşınmıştır. Tarım yapılan alanlar ise etek düzü morfolojisindedir. Ana materyal etkileşimli kontrol bölgeleri topraklarının fiziko-kimyasal özellikleri, beklenildiği gibi yoğun tarım altındaki (tarımsal faaliyetler ile kimyasal ayrışma çeşitliliği ve hızındaki değişim, yıkanma ve topraktan bitkilerin beslenmesi nedeniyle oluşan kayıplar) etek düzündeki topraklara göre belirgin şekilde farklı çıkmıştır. Çalışma alanı topraklarının fiziko-kimyasal özellikleri incelendiğinde (Çizelge 2) litolojik özelliklere bağlı olarak pH değerlerinin 7.43-8.21 arasında hafif alkalın olduğu, tuzluluk sorunu bulunmadığı görülmüştür. Toprak organik madde içeriğinin kontrol toprağında ortalama %1.54, örnekleme alanlarında ise %2.08 olduğu tespit edilmiştir. Kontrol toprağında ana materyal etkisi nedeniyle kireç içeriğinin <%2 olduğu buna karşılık örnekleme alanlarında kimyasal ayrışma, çevresel etkiler ve antropojenik katkılar sonucu kireç içeriğinin %12'lere kadar çıktığı, toprakların kum içeriklerinin çok yüksek olduğu, kil içeriğinin örneklenen parsellerde %9.57-21.28 arasında değiştiği görülmektedir.

Çizelge 2. Toprak örneklerinin bazı fiziko-kimyasal özelliklerine ait tanımlayıcı istatistikler

Toprak Özellikleri	Tarım toprağı (n=15)			Kontrol (n=3)		
	En az	En fazla	Ortalama \pm Ss	En az	En fazla	Ortalama \pm Ss
pH	7.43	8.20	7.87 \pm 0.39	7.71	7.89	7.79 \pm 0.09
EC (μ S/cm)	275.0	446.0	350.2 \pm 64.51	270.0	315.0	291.7 \pm 22.5
OM (%)	1.07	3.64	2.08 \pm 1.28	1.35	1.84	1.54 \pm 0.26
Kireç (%)	2.70	12.70	8.66 \pm 4.04	1.41	1.60	1.51 \pm 0.10
Kil (%)	9.57	21.28	15.96 \pm 4.76	10.64	12.77	11.35 \pm 1.23
Silt (%)	14.89	27.66	21.92 \pm 5.30	17.02	21.28	19.15 \pm 2.13
Kum (%)	51.06	72.34	62.12 \pm 9.80	68.09	70.22	69.51 \pm 1.23
Co (μ g/g)	20.18	28.87	23.89 \pm 3.63	57.36	65.32	60.79 \pm 4.09
Cr (μ g/g)	253.1	492.0	339.1 \pm 108.8	1296.4	1346.2	1321.1 \pm 24.9
Ni (μ g/g)	313.9	649.2	434.7 \pm 157.1	1546.2	1600.8	1576.5 \pm 27.8

Ss: Standart sapma.

Analizi yapılan toprak örneklerinde Cr, Co ve Ni elementinin toplam konsantrasyonları Çizelge 2'de verilmiştir. Çizelgede görüleceği gibi kontrol toprağındaki içerikler örnekleme parsellerine göre beklenildiği gibi çok yüksek bulunmaktadır. Kontrol topraklarındaki konsantrasyon her üç elementte de örnekleme parsellerine göre 3-4 kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Konsantrasyon sıralaması Ni > Cr > Co şeklinde bulunmuştur. Çevre ve Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı'nın toprak kirliliği kontrol yönetmeliği (2010) (pH > 6) dikkate alındığında, krom ve nikel konsantrasyonlarının limit değerlerin çok üzerinde olduğu görülmüştür.

Toprak örneklerinde Co, Cr ve Ni'in jeokimyasal fraksiyonları

Çalışma kapsamında alınan toprak numunelerinde bulunan Co, Cr ve Ni elementlerinin jeokimyasal fraksiyonları Çizelge 3'de verilmiştir. Tarım ve kontrol alanından alınan toprak numunelerinde metal içeriği oransal olarak çoğunlukla kalıntı fraksiyonunda (F4) belirlenmiştir. Bu fraksiyon, topraktaki mineral yapısındaki metalleri içermektedir. Mineralin kristal yapısında farklı bağlanma özelliklerine sahip metaller hareketli fraksiyon olan F4 ile tanımlanmaktadır (Anju ve Banerjee, 2010). Dolayısıyla metallerin çoğunlukla F4 fraksiyonunda bulunmaları, toprak örneklerinin çevre jeolojisinin özelliklerini yansıttığını göstermiştir.

Çalışmada kullanılan BCR ardışık ekstraksiyon prosedürünün ilk basamağı olan değişebilir (F1) fraksiyonu, toprak kolloidlerinin yüzeyinde tutulan ve iyon değişim süreçleri ile zayıf elektrostatik etkileşimden dolayı kolayca salınan metalleri içermektedir (Filgueiras ve ark., 2004).

Çalışma kapsamında alınan tüm numunelerde F1 fraksiyonunun Co, Cr ve Ni için < %10'udur (Çizelge 3 ve Şekil 2). F1 fraksiyonundaki bu oranlar ağır metallerin antropojenik kaynaklardan çok az etkilendiğini göstermektedir.

Kalıntı fraksiyonu (F4) hesaba katılmadığında, özellikle Co ve kısmen Ni'in F2'de en yüksek olduğu görülmüştür. Bu, ana materyalin alterasyonundan ve toprak oluşumundan sonra topraklarda meydana gelen oksidasyon/redüksiyon reaksiyonlarına bağlı olarak açığa çıkan Co ve Ni'nin çoğunlukla Fe/Mn oksitler tarafından adsorbe edildiğini işaret etmektedir (Rodriguez ve ark., 2009 ; Ghayoraneh ve Qishlaqi, 2017). Siderofil element grubu içerisinde yer alan Co ve Ni elementinin Fe-Oksitlere bağlanması beklenen bir sonuçtur. Bununla birlikte, bu fraksiyonda tutulan Co ve kısmen Ni, indirgeme koşulları altında kolayca mobilize olabilir (Mouni ve ark., 2017). Çünkü indirgenbilir fraksiyonda bulunan metaller, redoks potansiyelinin azalmasına neden olan uzun yağışlı dönemler veya aşırı sulama gibi durumlarda mobilize olur (Hjortenkrans ve ark., 2008).

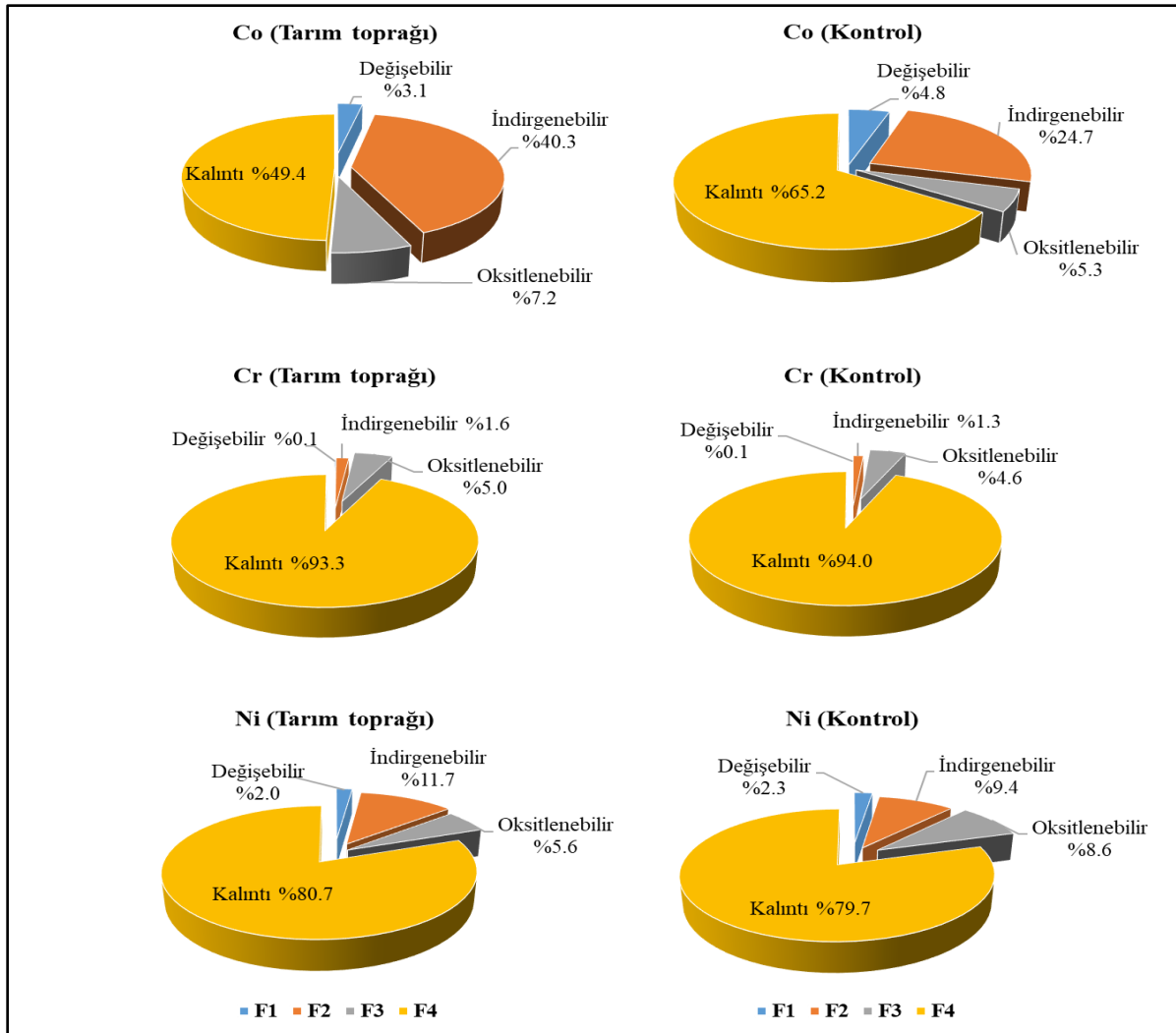
Toprak numunelerinde F3'te bulunan metal miktarları ise organik maddenin güçlü kompleks oluşturma kapasitesi nedeniyle nispeten karardır. Ancak F3'de bulunan metallerin çevresel koşullara bağlı olarak daha çözünür bir forma dönüşmeleri de mümkündür (Anju ve Banerjee, 2010). Litojenik esaslı olmalarına rağmen metaller (Co, Cr, ve Ni) zamanla metal içeriği zengin ana kütleden çözülmeye ve hareket etmeye başlayabilir. Bu formlarda tutulan ağır metaller (F2 ve F3) toprağın redoks durumlarında meydana gelen değişiklikler nedeniyle salınabilecekleri için uzun süreli bir kirlilik kaynağını yansıtabilir.

Çizelge 3. Toprak örneklerinde Co, Cr ve Ni'in jeokimyasal fraksiyonlardaki konsantrasyonları ($\mu\text{g/g}$, ortalama \pm standart sapma).

Lokasyon	Fraksiyonlar					
	Değişebilir (F1)	İndirgenabilir (F2)	Oksitlenebilir (F3)	Kalıntı (F4)	Toplam ($\Sigma\text{F1}+\text{F2}+\text{F3}+\text{F4}$)	
Co	Tarım toprağı	0.68 ± 0.09	8.78 ± 1.63	1.57 ± 0.53	10.71 ± 1.14	21.82 ± 1.68
	Kontrol	2.75 ± 0.52	14.11 ± 0.50	3.02 ± 0.56	37.33 ± 0.91	57.21 ± 1.31
Cr	Tarım toprağı	0.41 ± 0.17	4.87 ± 1.33	15.10 ± 5.27	282.24 ± 66.01	302.63 ± 70.59
	Kontrol	0.73 ± 0.20	16.14 ± 2.73	59.25 ± 4.62	1201.08 ± 112.48	1277.20 ± 118.27
Ni	Tarım toprağı	7.55 ± 1.68	44.98 ± 9.01	21.25 ± 10.03	309.18 ± 106.90	382.96 ± 114.88
	Kontrol	32.87 ± 2.73	137.23 ± 23.72	125.0 ± 9.25	1161.51 ± 63.49	1456.61 ± 45.57

Ardışık ekstraksiyon prosedüründe $\text{F1} > \text{F2} > \text{F3} > \text{F4}$ sırasına göre metallerin çözünürlüğü ve hareketliliği azalır. İlk üç fraksiyonun (değişebilir + indirgenebilir + oksitlenebilir) konsantrasyonları, ekstrakte edilebilir metal miktarlarını temsil ettiği için potansiyel mobil fraksiyon olarak kabul

edilebilir (Rauret, 1998). Kalıntı fazı (F4) içermeyen toprak numuneleri için ilk üç fraksiyonun toplamına ($\text{F1} + \text{F2} + \text{F3}$) göre ağır metallerin potansiyel hareketliliği şu şekilde sıralanabilir (Şekil 2): Tarım toprağı: Co (%50.6) > Ni (%19.3) > Cr (%6.7) Kontrol: Co (%34.6) > Ni (%20.3) > Cr (%6.0)

**Şekil 2.** Tarım ve kontrol alanı toprak örneklerinde Co, Cr ve Ni'in jeokimyasal fraksiyonlarının oransal dağılımları

Tarım alanlarındaki topraklarda Co elementinin diğer iki elemente göre daha mobil olması tarım topraklarının morfolojik durumu ile açıklanabilmektedir. Etek düzündeki bu araziler Çanakkale-Ezine karayolu ile sınırlandırılmakta ve karayolu arazilerinden daha yüksek kotta yer almaktadır. Bu nedenle oluşan depresyon nedeniyle kış yağışları, yüzeyde belli zaman aralıklarında geçici göllenmeler oluşturmaktadır. Oluşan bu suni doygun koşullarda Co diğer iki elemente göre daha fazla indirgenerek çözünmektedir. Kontrol toprağının morfolojik konumunun yamaç (eğimli arazi) olması ve indirgenebilir fraksiyonunun (F2) depresyondaki tarım arazilerine göre daha düşük olması bu yorumu desteklemektedir. Tüm toprak örneklerinde Cr elementinin potansiyel mobilitesinin çok düşük olduğu görülmüştür. Bunun yüksek iyonik potansiyeli nedeniyle Cr elementinin düşük ayrışma özelliğinden kaynaklandığı düşünülmüştür.

Sonuç ve Öneriler

Tarım topraklarına metaller doğal veya insan faaliyetleri sonucu ulaşmış olabilirler. Son zamanlarda her ne kadar insan faaliyetleri sonucu topraklara ulaşan metallerle ilgili çalışmalar yoğunlaşsa da litolojik ve pedolojik süreçlerle toprakta zenginleşen metal konsantrasyonları da dikkat çekmeye başlamıştır. Bu çalışma, Çanakkale-Ezine İlçesinde bulunan serpantin kayaçlar üzerinde oluşmuş ve sebze tarımı yapılan alanda Co, Cr ve Ni içeriklerine ve jeokimyasal fraksiyonlarının belirlenmesine odaklanmıştır. Çalışma sonucunda elde edilen bulgular şöyle özetlenebilir: (1) Litolojik özelliklere bağlı olarak tarım topraklarının hafif alkalin olduğu, tuzluluk sorunu bulunmadığı ve organik madde içeriğinin ise ortalama %2.08 olduğu tespit edilmiştir. (2) Çalışılan metallerin konsantrasyonları Ni > Cr > Co sıralaması şeklinde olup, kontrol topraklarındaki konsantrasyon her üç elementte de örnekleme parsellerine göre 3-4 kat daha yüksek bulunmuştur. (3) Metallerin potansiyel hareketliliği tarım toprakları için Co (%50.6) > Ni (%19.3) > Cr (%6.7) ve kontrol için Co (%34.6) > Ni (%20.3) > Cr (%6.0) şeklinde tespit edilmiştir. (4) Potansiyel mobil fraksiyonlar göz önüne alındığında, özellikle Co ve kısmen Ni en fazla indirgenebilir fraksiyonda belirlenmiştir. Bu, ana materyalin alterasyonundan ve toprak oluşumundan sonra topraklarda açığa çıkan Co ve Ni'nin çoğunlukla Fe/Mn oksitler tarafından adsorbe edildiğine veya çöktürüldüğüne işaret etmiştir. İkincil olarak metaller oksitlenebilir fraksiyonda tespit edilmiş olup metallerin organik madde ile yapmış olduğu kompleksleşmeye işaret

etmiştir. Diğer yandan tüm örneklerde Co, Cr ve Ni için değişebilir fraksiyonunun %10'un oldukça altında olduğu belirlenmiş ve bu ağır metal oranları, antropojenik etkilerin düşük olduğuna veya hiç olmadığına işaret etmiştir. (4) Tarım alanı ve kontrol alanı toprak örneklerinde tüm metaller çoğunlukla kalıntı fraksiyonda belirlenmiştir. Bu fraksiyon genel olarak toprağın mineral yapısındaki metal fraksiyonunu yansıtmaktadır. Çalışma kapsamında ele alınan Co, Cr ve Ni elementlerinin baskın olarak kalıntı fraksiyonunda bulunması, toprak örneklerinin çevre jeolojisinin özelliklerini yansıttığını göstermektedir.

Teşekkür: Bu çalışmayı FHD-2017-1358 kodlu proje ile destekleyen Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine teşekkürlerimizi sunarız. Yazarlardan Erdem Temel, Yükseköğretim Kurulu (YÖK) 100/2000 öncelikli alanlardan "Sürdürülebilir Tarım" alanında doktora bursiyeridir.

Çıkar Çatışması Beyanı: Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Araştırmacıların Katkı Oranı Beyan Özeti: Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan ederler.

Kaynaklar

- Anju, M. ve Banerjee, D. K. 2010. Comparison of two sequential extraction procedures for heavy metal partitioning in mine tailings. *Chemosphere*, 78(11), 1393-1402.
- Aydal, D., Vural, A., Taşdelen Uslu, I., Aydal, E.G. 2007. Crosta Technique Application on Bayramic (Alakeçi-Kısacık) Mineralized Area by Using Landsat 7 Etm+ Data. *Selcuk University Journal of Engineering, Science and Technology*, 22(3):29-40.
- Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı. 2010. Eysel ve kentsel arıtma çamurlarının toprakta kullanılmasına dair yönetmelik. 03.08.2010 Tarih ve 27661 sayılı Resmi Gazete.
- El Khalil, H., El Hamiani, O., Bitton, G., Ouazzani, N. ve Boularbah, A. 2008. Heavy metal contamination from mining sites in South Morocco: monitoring metal content and toxicity of soil runoff and groundwater. *Environmental Monitoring and Assessment*, 136(1): 147-160.
- Eren, S. T., Sungur, A. ve Ekinci, H. 2021. Trace metal fractions, sources, and risk assessment in sediments from Umurbey

- Stream (Çanakkale-Turkey). *Environmental Monitoring and Assessment*, 193(6), 1-14.
- Everest, T. ve Özcan, H. 2018. Toprak Verimliliğinin Değerlendirilmesinde Pedo-Jeolojik Yaklaşım. *Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi*, 5 (4) , 589-603.
- Everest, T., Sungur, A., Parlak, M., Temel, E. ve Özcan, H. 2021. Farklı Arazi Örtüsünün Arazi Degradasyonu Üzerine Etkileri: Çanakkale Çıplak Köyü Örneği. *ANADOLU Ege Tarımsal Araştırma Enstitüsü Dergisi*, 31 (2), 180-193.
- Filgueiras, A. V., Lavilla, I. ve Bendicho, C. 2004. Evaluation of distribution, mobility and binding behaviour of heavy metals in surficial sediments of Louro River (Galicia, Spain) using chemometric analysis: a case study. *Science of the Total Environment*, 330(1-3): 115-129.
- Gee GW. ve Or, D. 2002. Particle Size Analysis. In: Dane, J.H. and Topp, G.C., Eds., *Methods of Soil Analysis, Part 4, Physical Methods*, Soil Science Society of America, Book Series No. 5, Madison, 255-293.
- Ghayoraneh, M., ve Qishlaqi, A. 2017. Concentration, distribution and speciation of toxic metals in soils along a transect around a Zn/Pb smelter in the northwest of Iran. *Journal of Geochemical Exploration*, 180, 1-14.
- Hjortenkrans, D. S., Bergbäck, B. G. ve Häggerud, A. V. (2008). Transversal immission patterns and leachability of heavy metals in road side soils. *Journal of Environmental Monitoring*, 10(6), 739-746.
- Kelepertzis, E., Paraskevopoulou, V., Argyraki, A., Fligos, G. ve Chalkiadaki, O. 2015. Evaluation of single extraction procedures for the assessment of heavy metal extractability in citrus agricultural soil of a typical Mediterranean environment (Argolida, Greece). *Journal of Soils and Sediments*, 15(11): 2265-2275.
- Kraemer, S. M. ve Hering, J. G. 2004. Biogeochemical controls on the mobility and bioavailability of metals in soils and groundwater-Preface. *Aquatic Sciences*, 66(1): 1-2.
- Mouni, L., Belkhir, L., Bouzaza, A. ve Bollinger, J. C. 2017. Interactions between Cd, Cu, Pb, and Zn and four different mine soils. *Arabian Journal of Geosciences*, 10(4): 1-9.
- MTA. 2008. Ayvalık i16 paftası 1:100.000 ölçekli jeoloji haritası
- Nelson, D.W. ve Sommers, L.E. 1982. Total carbon, organic carbon and organic matter. In: Page AL, editor;, Miller RH, editor; & Keeney DR, editor.(Eds.), *Methods of soil analysis*, part 2. American Society of Agronomy, Madison, 539–577.:
- Nelson, R.E. 1982. Carbonate and gypsum. In: Page AL, editor;, Miller RH, editor; & Keeney DR, editor.(Eds.), *Methods of soil analysis*, part 2. American Society of Agronomy, Madison, 181–197.
- Prariono, T., Sanusi, H. S., ve Nurjaya, I. W. (2016). Seasonal distribution and geochemical fractionation of heavy metals from surface sediment in a tropical estuary of Jeneberang River Indonesia. *Marine Pollution Bulletin*, 111(1–2), 456–462.
- Pueyo, M., Mateu, J., Rigol, A., Vidal, M., López-Sánchez, J. F. ve Rauret, G. 2008. Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace element dynamics in contaminated soils. *Environmental Pollution*, 152(2): 330-341.
- Rauret, G. 1998. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta*, 46(3): 449-455.
- Rauret, G., Lopez-Sanchez, J. F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A. Ve 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.
- Rodríguez, L., Ruiz, E., Alonso-Azcárate, J. ve Rincón, J. 2009. Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb–Zn mine in Spain. *Journal of Environmental Management*, 90(2): 1106-1116.
- Shah, M. T., Ara, J., Muhammad, S., Khan, S., Asad, S. A. ve Ali, L. 2014. Potential heavy metals accumulation of indigenous plant species along the mafic and ultramafic terrain in the Mohmand Agency, Pakistan. *CLEAN–Soil, Air, Water*, 42(3): 339-346.
- Sungur, A., Kavdir, Y., Özcan, H., İlay, R. ve Soylak, M. 2021. Geochemical fractions of trace metals in surface and core sections of aggregates in agricultural soils. *Catena*, 197: 104995.
- Sungur, A., Soylak, M., Yilmaz, S. ve Özcan, H. 2014. Determination of heavy metals in sediments of the Ergene River by BCR sequential extraction method. *Environmental Earth Sciences*, 72(9): 3293-3305.
- Thomas, GW. 1996. Soil pH and soil acidity. In: Sparks DL, Page AL, Helmke PA, Loppert RH, Soltanpour PN, Tabatabai MA, Johnston CT, Summner ME (eds) *Methods of soil analysis*,

- part 3: chemical methods. ASA and SSSA, Madison, 475–490.
- Vithanage, M., Rajapaksha, A. U., Oze, C., Rajakaruna, N.ve Dissanayake, C. B. 2014. Metal release from serpentine soils in Sri Lanka. *Environmental Monitoring and Assessment*, 186(6): 3415-3429.
- Vural, A. 2015. Assessment of metal pollution associated with an alteration area: Old Gümüşhane, NE Black Sea. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(5), 3219–3228.
- Vural, A. 2020. Investigation of the relationship between rare earth elements, trace elements, and major oxides in soil geochemistry. *Environmental Monitoring and Assessment*, 192(2), 124.
- Vural, A., Aydal, D. (2020). Soil geochemistry study of the listvenite area of Ayvacik (Çanakkale, Turkey). *Caspian Journal of Environmental Sciences*, 18(3): 205-215.