

EMET (KÜTAHYA) NEOJEN HAVZASI TOPRAKLARINDA SAPTANAN JEOJENİK ARSENİK VE ANTİMON ANOMALİLERİ

Cafer ÖZKUL¹, Selçuk TOKEL², Mehmet SAVAŞ³

¹ Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 43270 Kütahya, caferozkul@dumlupinar.edu.tr

² Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 41300, Kocaeli, stokel@kocaeli.edu.tr

³ ETİ MADEN, Emet Bor İşletme Müdürlüğü, msavas69@hotmail.com

Geliş Tarihi: 04.07.2011

Kabul Tarihi: 29.07.2011

ÖZET

Çevre sağlığı açısından önemli olan Arsenik ve Antimon derişimleri Emet-Hisarcık bölgesindeki topraklarda çok yüksek anomali değerleri göstermektedir. Magmatik aktivitenin neden olduğu hidrotermal getirimlerle As ve Sb mineralleri oluşmuştur.

Havzayı oluşturan 600 km² lik alanda 370 adet toprak örneği analiz edilmiştir. Geliştirilen Arsenik dağılım modelinde temel değer 100 ppm'in altında ve anomali değerleri ise 2400 ppm'e kadar varan derişimlere ulaşmaktadır. Dünya toprak As değerleri ortalaması (2 ppm), bu değerlerle karşılaştırıldığında As konsantrasyonunun ciddi değerlerde olduğu görülür. Antimon dağılım modelinde ise temel değer 1 ppm olarak belirlenirken anomali değerleri ise 790 ppm'e ulaşmaktadır. Antimondaki artış da göz ardı edilemeyecek kadar önemlidir.

Anahtar Sözcükler : *Emet Neojen Havzası, Jeojenik Toprak Kirliliği*

GEOGENIC ARSENIC AND ANTIMONY ANOMALIES DETECTED IN EMET (KÜTAHYA) NEOGENE BASIN SOIL

ABSTRACT

Concentrations of arsenic and antimony, which are important with respect to environmental health, indicate a very high anomaly values in Emet-Hisarcık soils. As and Sb minerals were deposited due magmatic activity resulted in hydrothermal events.

370 soil samples have been analyzed in the basin covering the 600 km². In the arsenic dispersion model, basic value is under 100 ppm. Anomaly values reach to 2400 ppm. Compared between average arsenic value in the world and the values obtained in this study, concentration of arsenic. Indicate a high value. In the antimony dispersion model, basic value is 1 ppm. In contrast, anomaly values reach to the 790 ppm. It is necessary to indicate that increase in antimony values can not be ignored because of their high content.

Keywords : *Emet Neogene Basin, Geogenic Soil Contamination*

1. GİRİŞ

Emet Neojen havzası, Batı Anadolu'daki diğer Neojen havzalarına benzer biçimde, yaklaşık 20×30 km boyutlarında (600 km²) alanı kapsayan bir playa gölü birikimidir. Bu alan içinde ekonomik borat birikimleri mevcuttur. Metamorfik temel üzerine playa gölü olarak gelişmiş çökel havzası, Üst Miyosen (19 my) yaşlı yarı derinlik-volkanik karakterde magmatik aktivitenin neden olduğu hidrotermal getirimlerle Arsenik ve Antimon minerallerince zenginleşmiştir.

Arsenik yer kabuğunda yaygın olarak bulunan bir elementtir. Yer kabuğundaki ortalama konsantrasyonu 2 ppm dolayındadır [1]. Nabit As doğada nadiren de olsa metalik gri renkte bulunur. As genellikle oksijen, klor ve kükürt gibi diğer elementler ile birlikte doğada yer alırlar. Organik ve inorganik formları mevcuttur. Özellikle inorganik bileşikler şeklinde volkanik ve sedimanter kayalarda bulunur [2]. Arseniğin 200'den fazla mineral türü bulunmakla beraber doğada en fazla rastlanan mineralleri arsenopirit (FeAsS), realgar (As₄S₄) ve orpiment (As₂S₃) mineralleridir. Endüstride arseniğin en bilinen uygulamaları yarı iletken teknolojilerinde, laser üretiminde, bronz eldesinde ve pirotekni alanında. Bunun yanında antik çağlardan beri bilinen bir kullanım alanı daha vardır: Zehir. İnorganik arsenik insanlar için organik arseniğe göre 60 kat daha toksiktir [3]. Nabit arsenik suda çözünmezken inorganik arsenik tuzları, pH ve iyonik ortama bağlı olarak geniş aralıklı çözünürlükler gösterir. Madencilik, metallerin eritilmesi ve fosil yakıtların yanması gibi büyük endüstriyel prosesler arseniğin hava, su ve toprağa yayılarak kirlenmesine sebep olmaktadır. Arsenik içeren tarımsal ilaçlarda pestisit ve insektisit olarak ve ahşap ürünlerin muhafazasında empenye olarak arseniğin kullanılması da ayrıca çevre kirliliğine neden olmaktadır.

Arsenik zehirlenmesi, ya bir kerede alınan yüksek dozda arsenikten (akut zehirlenme) veya küçük dozlarda ard arda alınmaktan (kronik zehirlenme) kaynaklanır. Akut zehirlenmenin başlıca belirtileri mide bulantısı, kusma, ağız ve boğazda yanma ve şiddetli karın ağrılarıdır. Bunu takiben sindirim sistemi semptomlarına, kardiyovasküler ve sinir sistemi fonksiyonlarında bozukluklara ve sonuçta ölüme sebebiyet vermektedir. Kronik zehirlenme ise, deri, akciğer ve böbrek kanserine yakalanma riski çok yüksek olup aynı zamanda deri görüntüsünün değişimi görülmektedir [4].

Antimonun yer kabuğundaki bolluğu 0,2-0,5 ppm arasında değişir. Kalkofil bir element olup, doğada 150 kadar minerali bulunmasına karşın, en fazla Antimonit (Sb₂S₃), Senarmontit (Sb₂O₃), Valentinit (Sb₂O₃) Servantit (Sb₂O₄), ve Kermesit (2Sb₂S₃. Sb₂O₃) mineralleri önem taşımaktadır. Antimon, bakır, kurşun ve gümüş gibi metalik elementlerle bileşik oluşturma yeteneği nedeniyle doğada ender olarak nabit halde bulunur. Akümülatör imalinde, yarı iletken olarak elektronik devrelerde, kurşun alaşımlarında, tekstil, plastik, seramik ve kimya endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

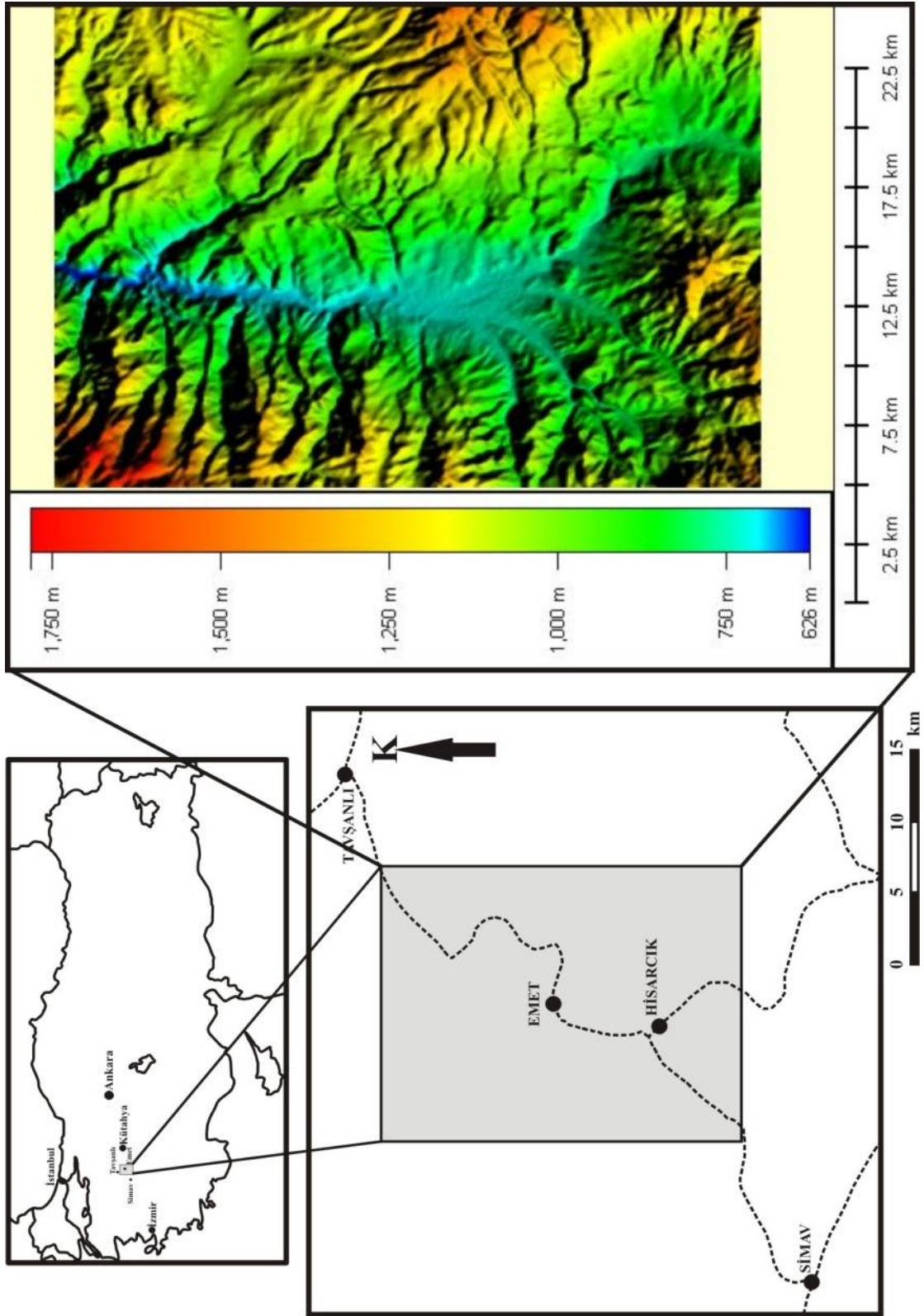
İnsan vücuduna herhangi bir yolla (deri, solunum ve ağız) giren antimon özellikle ciğerler, mide ve bağırsak bölgesinde toplanır. Antimonun, akut veya kronik etkileri temel olarak mide kasılmaları, mide ağrıları, kusma, deride kızarıklık ve açılan yaralardır. Ancak antimon bileşiklerine ait en çarpıcı etki kalp ritmini bozması ve sinir sistemi üzerinde düzeltilemez tahribatlara yol açmasıdır. Antimonun kanser üzerine etkisi şimdye kadar yapılan çalışmalarda gözlenmemiştir [5].

Bu çalışmanın amacı Emet Neojen havzasında oluşabilecek jeojenik arsenik ve antimon anomalilerinin bölgedeki toprak kirliliği üzerine etkilerinin tespit edilmesi ve dünyadaki diğer ülkelerle karşılaştırılması konularını kapsamaktadır.

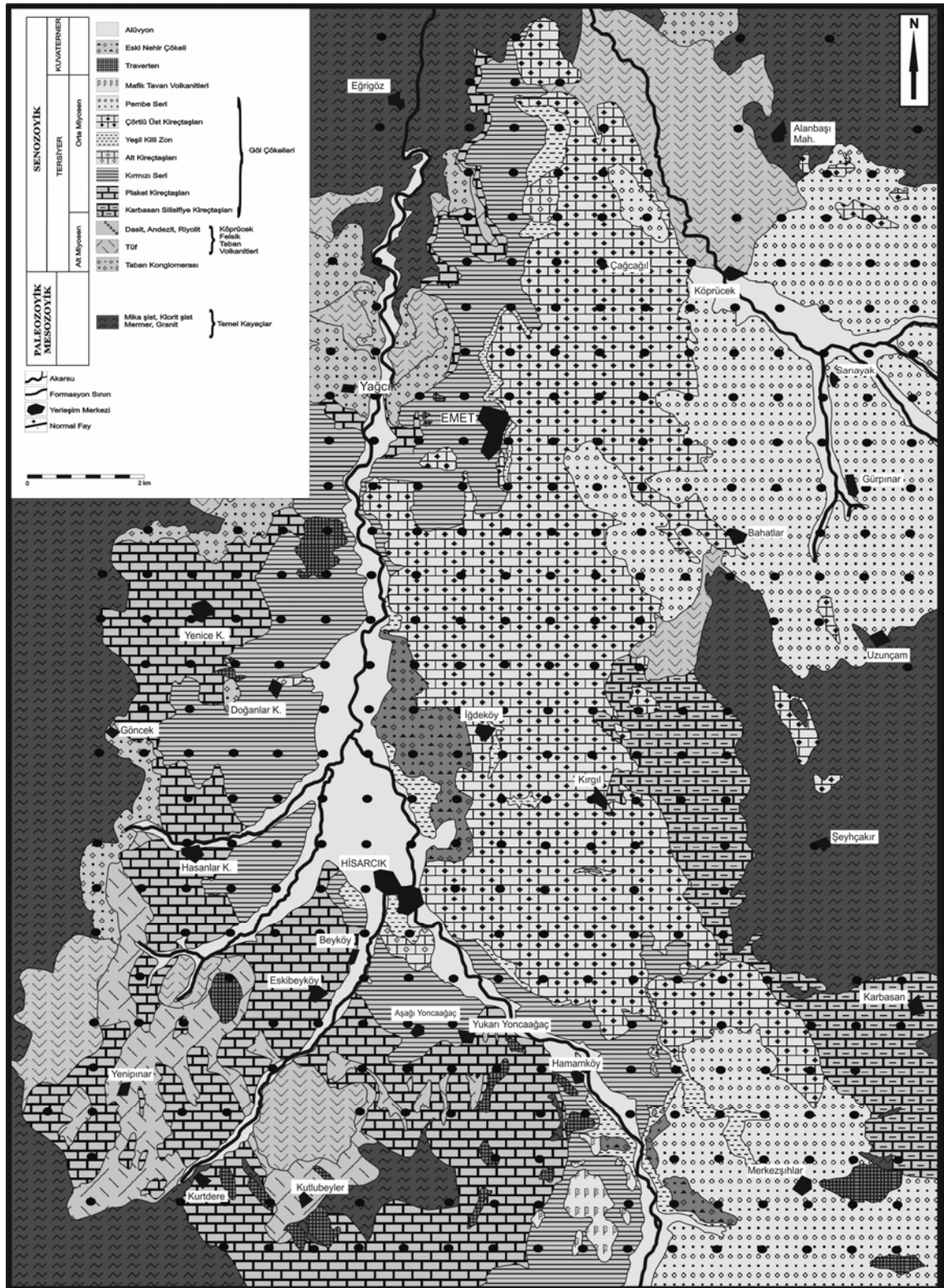
2. STRATİGRAFİ VE LİTOLOJİ

Çalışma alanı Kütahya ilinin güneybatısında yer alır. Bir Neojen havzası niteliğinde olan alan, içerisinde Türkiye'nin ve Dünya'nın sayılı borat yataklarını barındırır. Dünya bor rezervinin %72 sine sahip olan Türkiye'nin rezervinin yaklaşık yarısı bu havzadadır (Şekil 1).

Havza istifi tabanda metamorfik olan Temel kayalar, Taban volkanitleri, Playa gölü çökelleri ve Tavan volkanitleri ve örtü birimleri olarak gruplandırılmıştır (Şekil 2).



Şekil 1: Çalışma alanının yer bulduru haritası.



Şekil 2: Çalışma alanının jeoloji haritası (Dündar ve diğ., 1986 değiştirilerek [6])

2.1 Temel Kayaçlar

Emet havzasının temelini, değişik yaş ve litolojilerde kayaçlar oluşturmaktadır. Çalışmanın amacı dışında kalması nedeniyle ayrıntılı incelenmeyen birim; mermer, mika şist, kalk şist, klorit şist, dolomitik kireçtaşı ve granitoyitlerle temsil edilir. Bunlar topografik olarak en yüksek kesimleri oluştururlar ve havzayı bir set şeklinde sınırlarlar.

Mermerler, Emet Neojen havzasının doğusunda ve kuzeyinde; şistler, batısında, doğusunda ve kuzeyinde; dolomitik kireçtaşları, Eğrigöz Beldesi kuzeyinde; granitoyitler ise havzanın batısında gözlenmektedir.

Sedimanter birimler, temel kayaçlar üzerine uyumsuz olarak gelmektedir. Volkanitlerin lavları ise bu birimleri örtmektedir.

2.2 Felsik Taban Volkanitleri

Neojen gölünün oluşum başlangıcı ile çağdaş bu felsik volkanik kayaçlar andezite kadar geçiş gösteren dasit bileşimindedir. Aynı petrografik karakterdeki vitrik-kristalen ve camsı tüfler yer yer suda taşınmış karakterdedir ve göl çökellerinin en alt seviyelerinde saptanmıştır. Çalışma alanında geniş bir yayılım gösterirler.

2.3 Göl Çökelleri

Neojen tektonizması ile oluşan havzada, taban volkanitlerine ait tüfitlerle birlikte, yaşlıdan gence istiflenmiş, tatlı su çökelleri olarak; taban konglomerası, plaket kireçtaşları, Karbasan silisifiye kireçtaşları, kırmızı klastik çökel serisi, alt kireçtaşları, borat oluşumlarını içine alan yeşil kil zonu (cevherli zon), cevherli zonu örten çörtlü kireçtaşları ve çakıllı pembe killer olarak ayrıntılanmıştır.

2.4 Mafik Tavan Volkanitleri

Neojen göl çökellerini üstleyen örtü şeklindeki bazalt lavları, hem litolojik hem de stratigrafik olarak diğer volkanitlerden farklı konumda olduklarından ayrı tek bir birim olarak haritalanmıştır. Birim tipik olivin-bazalt bileşiminde lav örtüleridir.

2.5 Traverten

Travertenler sarımsı kahverengi ve grimsi beyaz renklere, belirsiz tabakalanmalı, kompakt kütleler halinde gözlenmektedir. Günümüzde de traverten oluşumları devam etmektedir. Travertenler genellikle boşluklu bir yapıya sahiptir ve içlerinde bitki, kök ve dal izlerine rastlamak mümkündür.

2.5 Alüvyon Örtü

Emet çayının K-G yönünde açtığı vadi boyunca gelişimini sürdürmektedir. Vadi tabanında akarsu kanalı ve taşkın düzlüğü çökelleri şeklinde yarı yuvarlak-köşeli çakıllar, silt ve kil boyutundaki pekişmemiş sedimanlardan oluşur ve kötü boylanmaya sahiptir.

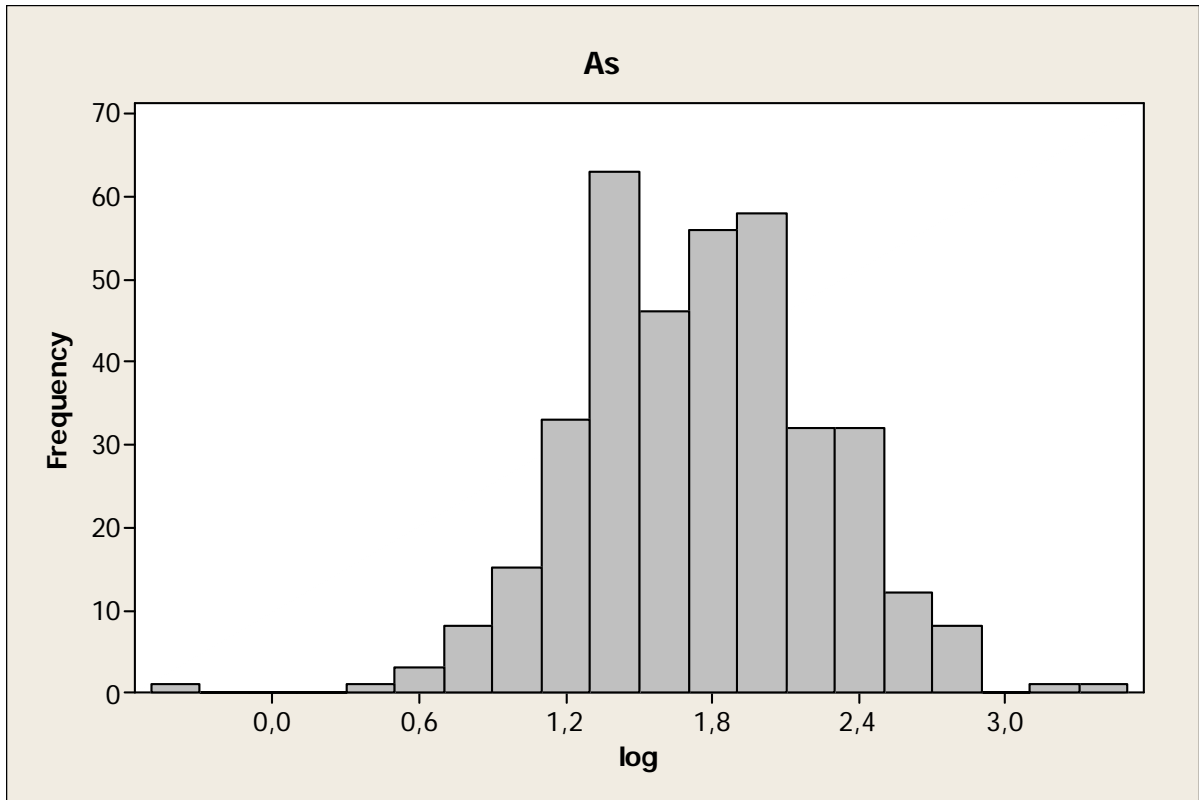
3. YÖNTEM

Toprak örnekleri çalışma alanında karelej yapılarak 370 noktada üst topraktan ortalama 30 cm derinlikten (B horizonu) alınmıştır. Güncel literatürdeki verilerle yapılacak karşılaştırma amacıyla öğütülmeden elenen 80 mesh altı tane boyu analize alınmıştır. Buna neden, ortama gelen metal katyonlarının ince taneli partiküllerinin (örneğin kil tanelerinin) eksi yüklü geniş yüzeyleri tarafından çekilip adsorbe edilmesi dolayısıyla ince tane boylu partiküllerin metal birikiminde ana faktör olmasıdır [7, 8, 9]. Bu açıdan örneklerdeki kil ve organik madde içeriklerinin farklılık göstermemesine dikkat edilmiştir.

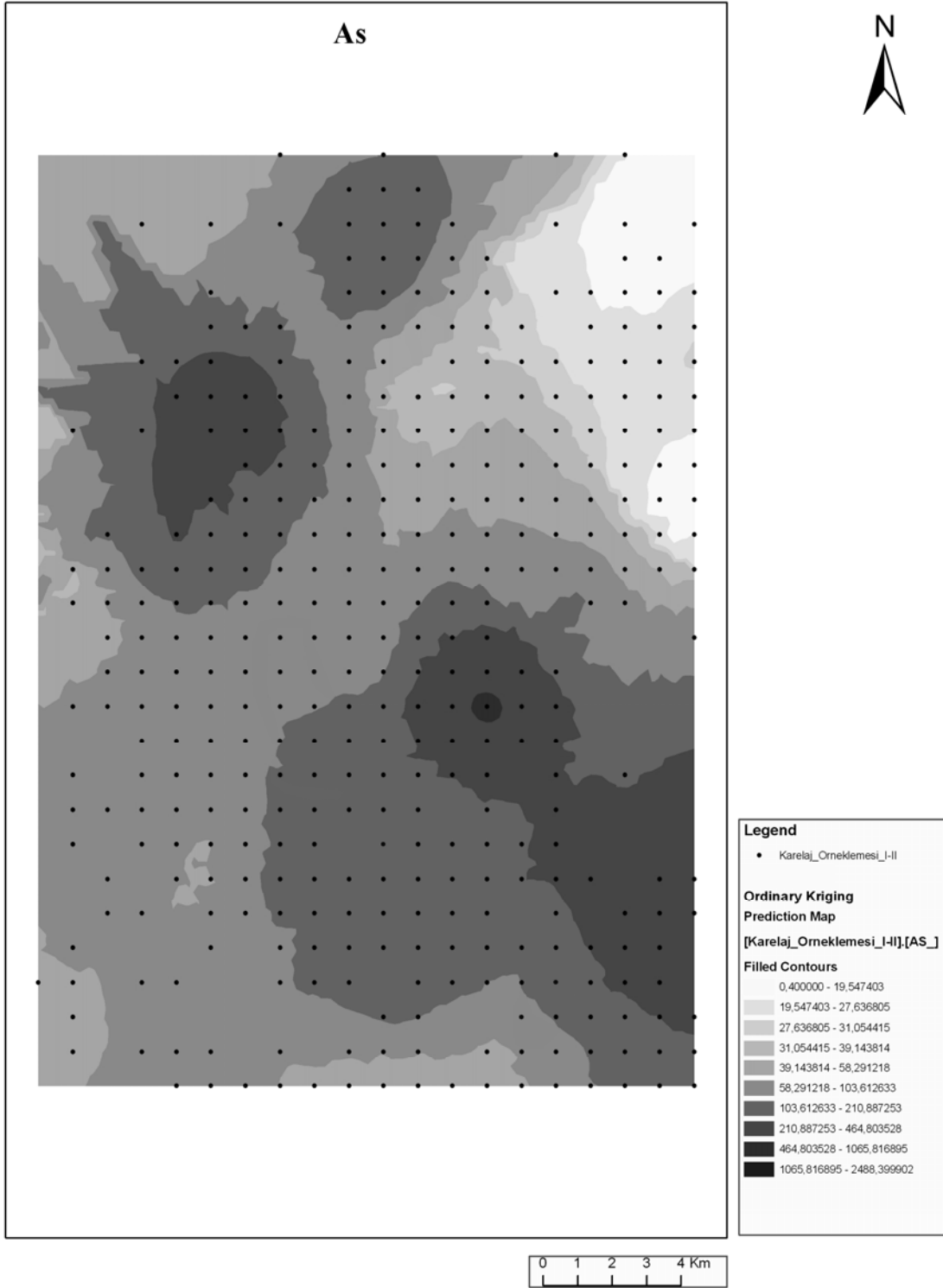
Çözündürme A.R. solüsyonunda (HCl+HNO₃+H₂O) 95 °C'de teflon basınçlı krozölerinde 1 saat süreyle yapılmıştır. Bu, toplama en yakın, sıcak asit çözündürme (near-total; hot extractable) yöntemi olarak toprak analizlerinde kullanılmaktadır. Bu çözümlerden As ve Sb konsantrasyon ölçümleri ICP-MS teknolojisi ile ACME (Kanada) laboratuvarlarında yaptırılmıştır.

4. İRDELEME VE KARŞILAŞTIRMA

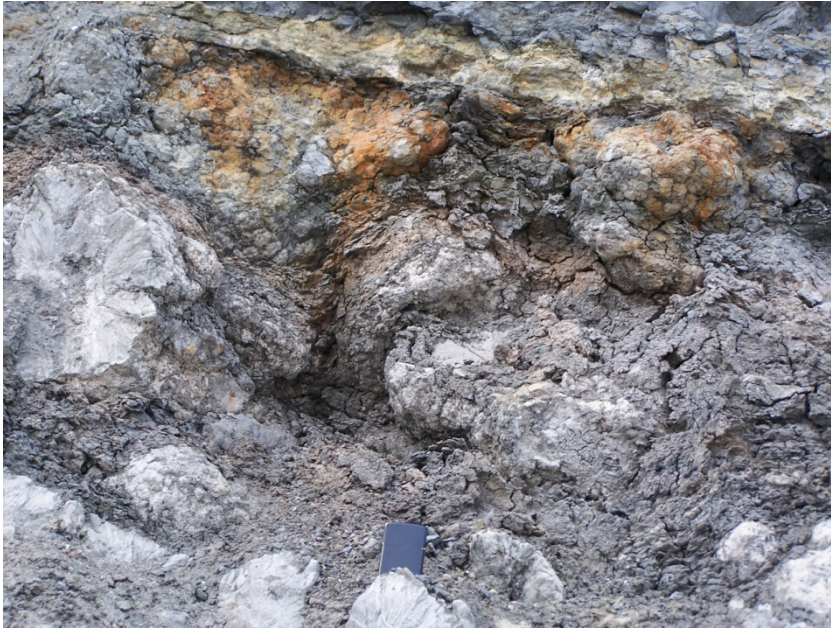
Bölgedeki As konsantrasyonu dağılımları Şekil 3 (histogram) ve Şekil 4 (harita) de sunulmuştur. Çalışma alanında önceden yapılmış arama sondaj karotlarında (özellikle İğdeköy batısı) 5-15 cm kalınlıklara ulaşan realgar-orpiment birikimlerine rastlanılmıştır. Ayrıca cevher (kolemanit) yumrularının kendilerini çevreleyen kil dokanaklarında sıvama şeklinde arsenik mineralleşmeleri olağandır (Şekil 5). Dolayısıyla havzada jeolojik malzeme As açısından olağanüstü zengindir. Bölgeye has temel değer topluluğunun ortalama değeri $x=25$ ppm olarak kabul edilmelidir (yeryüvarı üzerinde saptanan genel toprak As derişimi $x=7,5$ ppm). 1000 ppm aşan anomali değerleri (temel değerin 40-100 kat fazlasıyla) haritada iki alanda toplanmıştır: İğdeköy ve Yağcık köyü.



Şekil 3: Arsenik Dağılım Histogramu

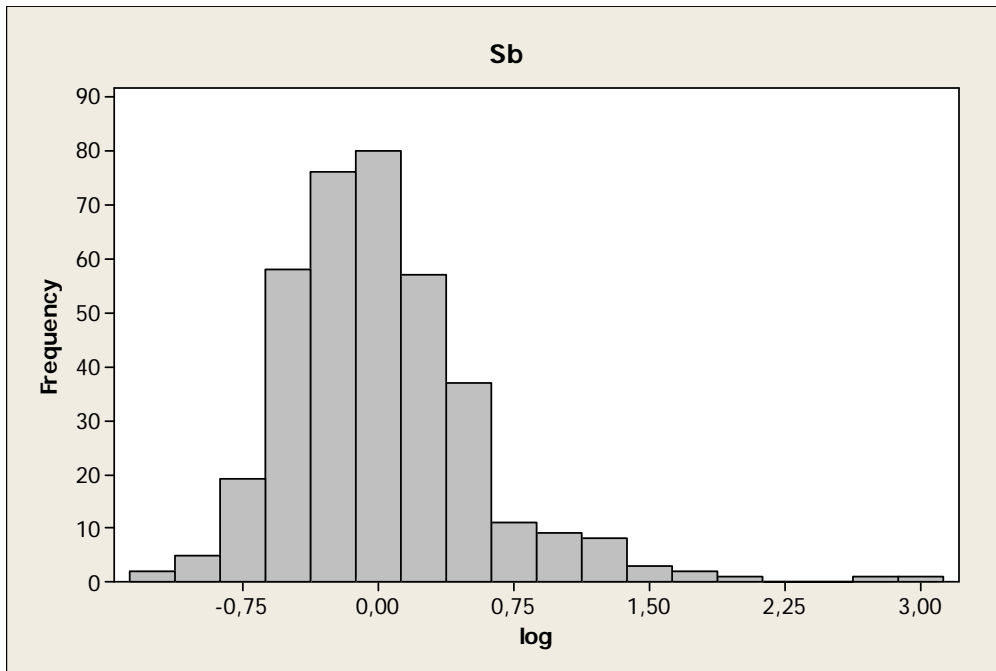


Şekil 4: Arsenik Dağılım Haritası

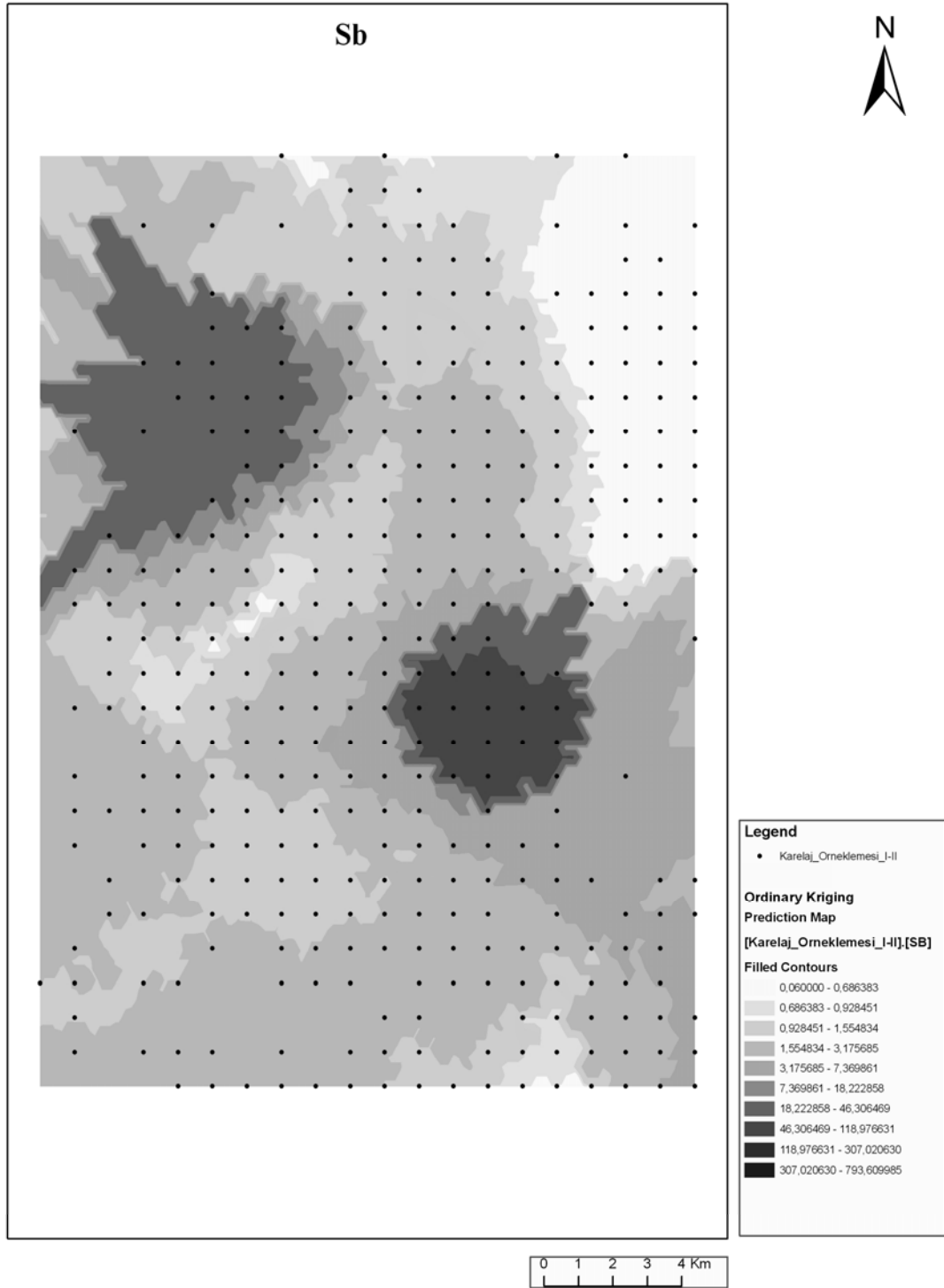


Şekil 5: Kolemanitlerle birlikte görülen Arsenosülfür mineralleri

Havza toprağı antimon derişimi dağılımı Şekil 6 (histogram) ve Şekil 7 (harita) olarak sunulmuştur. Saptanan temel değer ($x=1$ ppm) yeryüvarı genel toprak ortalama değeri ile ($x=1$ ppm) aynıdır. Konsantrasyon dağılımı incelendiğinde, Sb derişimlerinin temel değerinin 300-800 katına ulaşan değerlerde iki alanda çok kesin anomali verdiği görülmektedir. Sb'nin verdiği bu anomaliler, As anomalileri ile birebir çakişan bir konumda yer alır. Kesin anomali veren bu iki nokta teletermal sıvıların göle ulaştığı boşalma noktalarını işaret etmektedir.



Şekil 6: Antimon Dağılım Histogramı



Şekil 7: Antimon Dağılım Haritası

Derişim dağılımları incelenen bu elementlerin topraktaki olağan derişimlerinin (temel değer) değişim sınırları Rose et al. (1981)'den [10] alınmıştır.

Tablo 1: Bu çalışmada elde edilen As ve Sb değerlerinin diğer ülke değerleri ile karşılaştırılması.

Çalışılan Bölgeler	Toprakta As (ppm)	Toprakta Sb (ppm)
İspanya [11]	42-4530	60-230
İskoçya [12]	17,40-50	1,19-10
İtalya [12]	16-691	1,63-11,44
Brezilya [13]	11,50-21,50	1,40-2,5
Romanya [14]	2,4-295	0,85-40,60
Türkiye (Emet, bu çalışma)	0,40-2488,40	0,06-793,61

Çalışma alanındaki As ve Sb derişimlerinin, Emet havzası toprak kirliliği üzerine etkilerinin boyutlarını belirleyebilmek için sonuçlar (minimum-maksimum) ayrıca dünyadaki As ve Sb için yapılmış diğer çalışmalarla Tablo 1'de karşılaştırılmıştır. Buna göre As değerleri İspanyadaki değerler hariç diğer ülkelerin sonuçlarından kat be kat fazladır. Antimon değerleri ise en fazla çalışma alanında belirlenmiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Emet Neojen havzasında jeojenik kirlenme toprakta iki elementle (As ve Sb) kendini göstermiştir. Bu kirlilik üzerinde herhangi bir antropojenik etki yoktur. Bölgede saptanan bu toprak ağır metal kirliliği oldukça yüksek düzeydedir. Bu kirlilikten geriye dönüş olanağı olmadığı gibi kirlenmiş toprakların rehabilite edilmesi neredeyse imkansızdır. Bu nedenle bölgede yaşayan halk konuyla ilgili olarak bilinçlendirilmeli, daha da iyisi konumu tehlikeli boyutta olan köylerin yeri değiştirilmelidir. Ayrıca kirliliğin boyutları dikkatle takip edilmelidir.

KAYNAKÇA

- [1] NAS, 1977. Arsenic. Drinking water and health. Washington, DC: National Academy of Sciences, 316-344, 428-430.
- [2] Tamaki S., Frankenberger W.T., 1992. Environmental biochemistry of arsenic. Rev Environ. Contam. Toxicol. 124:79-110.
- [3] Hounslow, A.W., 1980. Ground water geochemistry: arsenic in landfills. Ground Water 18 (4), 331-333.
- [4] ATSDR, 2000. Toxicological Profile for Arsenic. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Georgia.
- [5] ATSDR, 1992. Toxicological Profile for Antimony. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Georgia.
- [6] Dündar, A., Güngör, N., Gürsel, T., Özden, M. ve Özyeęin, E., 1986. Kütahya – Emet Bölgesi Bortuzu Yatağı Nihai Deęerlendirme Raporu, (yayımlanmamış), Ankara.
- [7] Gibbs, R.J., 1977. Transport Phases of Transition Metals in the Amazon and Yukon Rivers. Geol. Soc. Am. Bull 88:829-843.
- [8] Rose, A.W., Hawkes, H.E., Webb, J.S., 1979. Geochemistry in Mineral Exploration, Academic Pres, New York.

- [9] Pepper, I.L., Gerbo, C.P., and Brusseau, M.L., 1996. *Pollution Science*, Academic Press.
- [10] Rose, A.W., Hawkes, H. E. and Webb, J.S., 1981. *Geochemistry in Mineral Exploration*, Academic Press Inc., London.
- [11] Casado, M., H.M. Anawar, A. Garcia-Sanchez and I. Santa Regina, 2007. Antimony and arsenic uptake by plants in an abandoned mining area. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 38: 1255-1275. DOI: 10.1080/00103620701328412
- [12] Gal, J., A.S. Hursthouse and S.J. Cuthbert, 2006. Chemical availability of arsenic and antimony in industrial soils. *Environ. Chem. Lett.*, 3: 149-153. DOI: 10.1007/s10311-005-0022-1
- [13] Figueiredo, A.M.G., S.P. Camargo, A.C. Pavese, F.C. Gumiero, J. Enzweiler and J.B. Sígolo, 2007. Metal assessment in urban park soils in são paulo. 1. Ibirapuera Park. *Proceeding of the International Nuclear Atlantic Conference-INAC*, Sept. 30-Oct. 5, Associação Brasileira De Energia Nuclear, Santos, SP, Brazil, pp: 1-6.http://pintassilgo2.ipen.br/biblioteca/2007/inac/121_43.pdf.
- [14] Oprea, G., Michnea, A., Mihali, C., Şenilă, M., Roman, C., Jelea, S., Butean, C. and Barz, C., 2010, Arsenic and Antimony Content in Soil and Plants from Baia Mare Area, Romania. *American Journal of Earth Sci.* 6 (1):33-40

