

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GEMLİK KÖRFEZİ ÇÖKELLERİNDE AĞIR METAL VE ORGANİK
KİRLİLİĞİN ZAMAN İÇİNDEKİ EVRİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gülüm ALBUT

Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı

Jeoloji Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2014

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GEMLİK KÖRFEZİ ÇÖKELLERİNDE AĞIR METAL VE ORGANİK
KİRLİLİĞİN ZAMAN İÇİNDEKİ EVRİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Gülüm ALBUT
(505111326)**

Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı

Jeoloji Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. M. Namık ÇAĞATAY

HAZİRAN 2014

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 505111326 numaralı Yüksek Lisans **Gülüm ALBUT** ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**GEMLİK KÖRFEZİ ÇÖKELLERİNDE AĞIR METAL VE ORGANİK KİRLİLİĞİN ZAMAN İÇİNDEKİ EVRİMİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. M. Namık ÇAĞATAY**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. M. Namık ÇAĞATAY**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Naci GÖRÜR
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Erol SARI
İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : **05 Mayıs 2014**
Savunma Tarihi : **06 Haziran 2014**

Sevgili anneannem Nadide Genç ve Neşe Genç'e,

ÖNSÖZ

Bu tezin ortaya çıkması için destek veren TÜBİTAK'a, tezim boyunca bana yol gösteren ve desteğini esirgemeyen danışmanım Prof. Dr. M. Namık Çağatay'a, laboratuvar çalışmalarında büyük emeği geçen ve zorlu anlarımda motivasyon veren Dursun Acar'a ve Nazik Öğretmen'e manevi destekleri için, soru ve sorunlarımdan yılmadan tüm sabrıyla bana yardımcı olan, yol gösteren ve manevi destek veren Dr. Demet Biltekin'e, Dr. Cengiz Zabcı'ya, EMCOL'den Burak Yalamaz ve Halil Aydın'a yardımları, anlayış ve manevi destekleri için; ailem Semih Albut ve Ayşen Genç'e hayatım boyunca gösterdikleri sınırsız sabır, destek, anlayış ve zor zamanlarımda bile esirgemedikleri teşvikleri için; sevgili arkadaşlarım Doğa Can Su Öztürk'e, Yasemin Kalafatoğlu'na, Berra Zeynep Dodurka'ya, tavsiyeleri ve verdiği motivasyon için Mehmet Furkan Dodurka'ya, Zeynep Çokuğraş'a, Gizem Şengör'e, Can Elvan Özkan'a, Eren Deniz Abuş'a, Nilay Sasa'ya, Eva Öhm'e en zor zamanlarımda hep yanımda oldukları için; ayrıca Selçuk Albut'a her zaman yılmadan ve sabırla verdiği tüm destek için; Seyfi ve Sevim Albut'a, Günsel ve Göksel Genç'e; Sevinç Karademir ve Semiha Nircan'a beni hayatım boyunca destekledikleri için; Cengiz Korkmaz'a zor zamanlarımda desteğini hiç esirgemediği için çok teşekkür ederim. Ayrıca bu tezde kullanılan örneklerin temini için R/V L'Atalante ve R/V Urania ekiplerine teşekkürü bir borç bilirim.

Haziran 2014

Gülüm Albut
Jeoloji Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
TABLO LİSTESİ	xiii
ŞEKİL LİSTESİ	xv
ÖZET	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	1
1.2 Literatür Araştırması	2
1.3 Çalışma Alanı ve Coğrafi Özellikleri.....	10
1.4 Çalışma Alanının Jeolojisi	12
1.5 Marmara Denizi'nin Oşinografisi ve Hidrografisi	14
2. KULLANILAN EKİPMAN VE YÖNTEMLER	19
2.1 Deniz Tabanında Çökel Örneklemesi:	19
2.2 Jeokimya Analizleri	20
2.2.1 XRF karot tarayıcısı analizleri	20
2.2.2 Toplam organik karbon ve inorganik karbon analizleri (TOK-TİK)	21
2.2.3 Fiziksel özellikler	23
2.2.3.1 Çok sensörlü karot log alıcısı analizleri	23
2.2.4 ¹⁴ C yaş tayinleri.....	26
2.2.5 ²¹⁰ Pb ve ¹³⁷ Cs analizleri.....	26
2.2.6 ICP-MS yöntemi ile element analizleri.....	27
2.2.7 $\delta^{13}\text{C}$ ‰ ve $\delta^{15}\text{N}$ ‰ analizleri	32
2.2.8 C/N analizleri	32
2.2.9 Zenginleşme faktörünün hesaplanması	34
2.2.10 Igeo - Jeobirikim indisinin belirlenmesi	35
3. SONUÇLARIN SUNUMU	37
3.1 Karotların Litolojisi ve Kronostratigrafisi	37
3.1.1 Karotların litolojisi	37
3.1.2 Karotların kronolojisi	41
3.2 Karotların Fiziksel Özellikleri.....	42
3.2.1 M-17 karotu fiziksel özellikleri.....	42
3.2.2 M-18 karotu fiziksel özellikleri.....	43
3.2.3 MNTKI-13 karotu fiziksel özellikleri	44
3.3 Karotların Jeokimyası	45
3.3.1 Karotların organik jeokimyası.....	45
3.3.2 XRF karot tarayıcı analizleri ve element jeokimyası	50
3.3.3 ICP – MS analizleri ve element jeokimyası	54
4. SONUÇLARIN TARTIŞILMASI VE YORUMLAR	83
4.1 Karotların Korelasyonu ve Kronolojisi	83

4.2 Organik Kirlilik ve Zamansal Gelişimi.....	86
4.3 Dip Suyu Oksijen Koşulları ve İlişkili Süreçler.....	88
4.4 Kırıntı Malzeme Girdisindeki Değişimler ve İlgili İklim Süreçleri.....	89
4.5 Metal Kirliliği ve Zamansal Gelişimi	91
4.5.1 Molibden ve uranyum	91
4.5.2 Nikel ve krom.....	93
4.5.3 Cu – Pb – Zn – Cd.....	94
4.5.4 As – Sb - Bi – S.....	96
5. SONUÇLAR.....	99
KAYNAKLAR.....	103
ÖZGEÇMİŞ.....	115

KISALTMALAR

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
C/N	: Carbon nitrogen ratio – Karbon nitrojen oranı
CRS	: Constant rate of supply – Sabit hızda stoklanma modeli
EF	: Enrichment factor – Zenginleşme Faktörü
EPA	: Environmental Protection Agency – Çevre Koruma Teşkilatı
FLU/PYR	: Fluoranthene/Pyrene
IGEO	: Geoaccumulation index – Jeobirikim indisi
ICP MS	: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry - İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma – Kütle Spektrometresi
KAF	: Kuzey Anadolu Fay Hattı
MSCL	: Multi – sensor core logger – Çok sensörlü karot log alıcısı
PAH	: Polycyclic aromatic hydrocarbon – Çok halkalı aromatik hidrokarbon
PCDD/F	: Polychlorinated dibenzofuran
PHE/ ANT	: Phenanthrene/Anthracene
SQG	: Sediment Quality Guideline – Çökel Kalitesi Rehberi
TEQ	: Toxic equivalency – Toksik eşdeğerlik
TİK	: Toplam inorganik karbon
TFC	: Türk Yemek Kodeksi
TOK	: Toplam organik karbon
WHO	: World Health Organization – Dünya Sağlık Örgütü
XRF	: X-Ray Fluorescence – X ışını Floresans

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 1.1 : Bazı elementlerin canlılar üzerindeki etkileri	3
Tablo 2.1 : TOK ve TİK analizleri için tekrarlılık hesapları	23
Tablo 2.2 : Dedeksiyon limitleri	28
Tablo 2.3 : Kullanılan standartların ICP – MS yöntemi ile analiz sonuçları ve kabul edilen değerleri.....	30
Tablo 2.4 : Tekrarlanan analiz sonuçları	31
Tablo 2.5 : C/N analizinde kullanılan standartlar	33
Tablo 3.1 : ¹⁴ C Yaş Tayini için gönderilen örneklerin listesi ve analiz sonuçları	41
Tablo 4.1 : Elementlerin ve ağır metallerin toplam inorganik karbona (TİK), toplam organik karbona (TOK), S, Al ve Fe'e göre Pearson korelasyon (R ²) katsayıları matrisi	95

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Marmara çevresindeki endüstri dağılımı.....	4
Şekil 1.2 : Çalışma alanı.	11
Şekil 1.3 : Marmara Bölgesi'nin basitleştirilmiş jeoloji haritası	13
Şekil 1.4 : Gemlik Körfezi batimetri haritası	14
Şekil 1.5 : Marmara Denizi'nin yüzey suyu ve dip duyu dolaşımı	15
Şekil 2.1 : ITU-EMCOL laboratuvarındaki ITRAX mikro XRF karot tarayıcısı	22
Şekil 2.2 : MSCL cihazının şematik gösterimi (M.S: Manyetik Duyarlılık).	25
Şekil 3.1 : M-17 karotunun litolojik logu	37
Şekil 3.2 : M-18 karotunun kokolit bantlarından alınan örneğin scanning electron microscope (SEM) fotomikrografları	38
Şekil 3.3 : M-18 karotunun litolojik logu	39
Şekil 3.4 : MNTKI-13 karotunun litolojik logu	40
Şekil 3.5 : MNTKI-13 katotunda yapılan radyonüklid analizleri: (a) 210Pb, (b)137Cs profilleri	42
Şekil 3.6 : M-17 karotunun fiziksel özelliklerinin karot derinliği boyunca değişimleri.....	43
Şekil 3.7 : M-18 karotunun fiziksel özelliklerinin karot derinliği boyunca değişimleri.....	44
Şekil 3.8 : MNTKI-13 karotunun fiziksel özelliklerinin karot derinliği boyunca değişimleri.....	45
Şekil 3.9 : M-17 karotunun toplam organik karbon (TOK) ve toplam inorganik karbon (TIK) profilleri	46
Şekil 3.10 : M-18 karotunun toplam organik karbon (TOK) ve toplam inorganik karbon (TIK) profilleri	47
Şekil 3.11 : MNTKI-13 karotunun toplam organik karbon (TOK) ve toplam inorganik karbon (TIK) profilleri.....	48
Şekil 3.12 : MNTKI-13 karotunda organik maddenin atomik C-N oranı profili	49
Şekil 3.13 : MNTKS-13 karotunda organik maddenin $\delta^{13}\text{C}$ ve $\delta^{15}\text{N}$ oranlarının (‰) profilleri	50
Şekil 3.14 : M – 17 karotunun z'ye göre normalize edilmiş XRF analizi sonuçları	52
Şekil 3.15 : M – 18 karotunun z'ye göre normalize edilmiş XRF analizi sonuçları.	53
Şekil 3.16 : MNTKI-13 karotunun z'ye göre normalize edilmiş XRF analizi sonuçları.	56
Şekil 3.17 : M-17 karotunun ICP-MS analiz yöntemi ile elde edilen element profilleri.....	58
Şekil 3.18 : M-17 karotunda ICP-MS analiz sonuçlarından hesaplanan zenginleşme faktörleri (Enrichment Factor, EF).....	59
Şekil 3.19 : M-17 karotunda ICP-MS analiz sonuçlarından hesaplanan Jeobirikim indisi (Igeo).	60

Şekil 3.20 : M-18 karotunun ICP-MS analiz yöntemi ile elde edilen element profilleri.....	66
Şekil 3.21 : M-18 karotunda ICP-MS analiz sonuçlarından hesaplanan zenginleşme faktörleri (Enrichment Factor, EF).....	67
Şekil 3.22 : M-18 karotunda ICP-MS analiz sonuçlarından hesaplanan Jeobirikim indisi (Igeo).	68
Şekil 3.23 : MNTKI-13 karotunun ICP-MS analiz yöntemi ile elde edilen element profilleri	74
Şekil 3.24 : MNTKI--18 karotunda ICP-MS analiz sonuçlarından hesaplanan zenginleşme faktörleri (Enrichment Factor, EF).....	75
Şekil 3.25 : MNTKI-13 karotunda ICP-MS analiz sonuçlarından hesaplanan Jeobirikim indisi (Igeo).	76
Şekil 4.1 : Karotların z'ye göre normalize edilmiş verilere göre korelasyonu	85
Şekil 4.2 : MNTKI – 13 karotunun 210Pb analizi CRS (constant rate supply) modeline göre elde edilen sedimantasyon hızlarından belirlenen yıllara karşı derinlik grafiği.....	86
Şekil 4.3 : M -17 ve M – 18 karotlarının MNTKI – 13 karotu ile deneştirilmesinden elde edilen yaş modelleri.....	86
Şekil 4.4 : $\delta^{13}\text{C}$ ‰ 'un C/N oranına göre değişimi	88

GEMLİK KÖRFEZİ ÇÖKELLERİNDE AĞIR METAL VE ORGANİK KİRLİLİĞİN ZAMAN İÇİNDEKİ EVRİMİ

ÖZET

Marmara Denizi'nin doğusunda yer alan Gemlik Körfezi en derin yeri -113 m olan yarı kapalı bir havza olup, drenaj alanında pek çok endüstriyel ve evsel atık alması sebebiyle antropojenik kirlilik riski altındadır. Bu çalışmada Gemlik Körfezi'nin -71 ile -105 m aralığındaki su derinliğinden alınmış üç karotta yapılan jeokimyasal analizlerle ağır metal kirliliğinin ve organik kirliliğin boyutları ve zamansal gelişimi araştırılmıştır.

Karotlarda μ -XRF karot tarayıcısı ile çoklu element, çok sensörlü karot log alıcısı (MSCL) fiziksel özellikler ve ICP-MS yöntemi ile ağır metaller analiz edilmiştir. Çökellerin toplam organik karbon (TOK) ve toplam inorganik karbon (TİK) analizleri ile organik maddenin $\delta^{13}\text{C}$ ve $\delta^{15}\text{N}$, C ve N element analizleri yapılmıştır. Karotların tarihlendirilmesi radyonüklid (^{210}Pb ve ^{137}Cs) ve hızlandırılmış kütle spektrometresi (AMS) radyokarbon yöntemiyle gerçekleştirilmiştir.

İnce taneli homojen koyu gri-kahverengi çamurdan oluşan M-17, MNTKI-13 ve M-18 karotları, sırasıyla son 250, 260 ve 200 yılı kapsamakta ve üst kısımlarında 1985 – 1995 yılları arasında çökelmiş kokolit laminalı bir birim içermektedir. Ayrıca MNTKI-13 karotunda 1930 ve M-18 karotunda 1985 yıllarında olasılıkla Kocadere deltasından taşınmış iki kütle akması birimi tespit edilmiştir. Kütle akması birimlerinde Ti ve Zr zenginleşmesine karşın; Th, La, Nb ve Rb'deki fakirleşme, kaba silt tane boyundaki bu birimlerin rutil, titanit ve zirkon gibi ağır mineral içeriğinin zengin olmasından ileri gelmektedir. Karotların kokolit laminalı biriminde % 4'e varan TOK içeriğindeki artış, burada yaklaşık olarak 1965'te oluşan oksijensiz dip suyu koşullarından hemen sonra başlamıştır. Yaklaşık 1995 sonrası çökellerdeki organik maddenin kökeninin karasal olmasına karşın; 1985-1995 yılları arasındaki organik maddenin kökeni denizeldir. Kokolitli birimin çökmesine de neden olan bu dönemdeki alg patlamaları, endüstriyel ve evsel atık kaynaklı besin elementi (P ve N) girdisine ve ötrifikasyona işaret etmektedir. $\delta^{15}\text{N}$ değerleri 1930'dan günümüze olan zaman aralığında göreceli olarak daha yüksektir. Özellikle son 40 yılda körfezde bol besin elementi olduğunun bilinmesine karşın; nitrojen izotop oranının yüksek olması denitrifikasyon sürecinin baskın olduğunu göstermektedir.

K, Rb ve Li'un 1840-1980 yılları arasında göreceli olarak zenginleşmesi, bu yıllar arasında yüksek erozyona ve kurak bir iklime; son 40 yıl içerisinde fakirleşmesi ise azalan erozyona ve yağışlı bir iklime işaret etmektedir. As, Sb, Bi, Cu, Pb, Zn ve Cd ve Th konsantrasyonları yaklaşık 1975 yılından itibaren antropojenik olarak hızla artmaktadır.

Cd önemli derecede zenginleşme gösterirken (zenginleşme faktörü, $EF_{\max}=6$), Zn ve Sb orta derecede zenginleşme göstermektedir ($EF= 2.2 - 2.3$). Metal değerleri 1980'den itibaren eşik değerlerini aşmaya başlamıştır.

Mo, 1965'ten itibaren, kısmen anoksik dip suyu koşullarının gelişmesi ve antropojenik girdilerle birlikte artmaya başlamış ve çok yüksek miktarda zenginleşme göstermiştir ($EF_{max}= 50$). Sb, S ($EF_{max} = 3.6$) ve U ($EF_{max}= 3$) da kısmen diyajenetik, kısmen antropojenik kirlilik nedeniyle Mo'e göre daha az zenginleşmiştir.

HEAVY METAL AND ORGANIC POLLUTION AND ITS TEMPORAL EVOLUTION IN SEDIMENTS OF GEMLIK GULF

SUMMARY

Gemlik Gulf, which is a semi- enclosed inlet with maximum depth of 113 m in the eastern part of the Sea of Marmara, is under the risk of anthropogenic pollution from different industrial and municipal pollution sources in its drainage basin.

In this study, the extent and temporal evolution of the heavy metal and organic pollution were investigated using a wide range of analyses of three cores located in different water depths ranging from -71 m to -105 m. The cores were analyzed using μ -XRF core Scanner, Multi Sensor Core Logger (MSCL) and Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry (ICP – MS) for sediment metal concentrations. analysis of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ mass spectrometric and elemental C and N analyses of bulk organic matter and total organic carbon (TOC) and inorganic carbon (TIC) analyses of sediments were also carried out. The chronology of the cores were determined using radionuclide (^{210}Pb and ^{137}Cs) and Accelerated Mass Spectrometry (AMS) radiocarbon analyses.

Cores M-17, MNTKI-13 and M-18 cover the last 250, 260 and 200 years, respectively, and include dark grey brown clayey – silt sized mud with some red brown mass-flow units and a coccolithopore ooze-bearing unit near the top. The lithological and geochemical correlation between the cores was done according to the chronology of the core MNTKI – 13 that was determined from radionuclide dating. Therefore, age models for the two other cores (M17 and M18) were created according to these correlations. Thus, the bottom of the coccolithopore ooze-bearing unit was dated at 1985 and it was revealed that this unit deposited between 1985 and 1995. Two mass flow units identified in cores M-18 and MNTKI-13 were probably originated from Kocadere delta during years 1985 and 1930 respectively. The gray brown unit of MNTKI -13 deposited between years 1945 and 1950. Enrichment of Ti and Zr and depletion of other lithophile crustal elements (Th, La, Nb ve Rb) in these units are due to heavy mineral (rutile, titanite and zirconium)-rich silt size detrital influx. The red – brown color and high magnetic susceptibility values (25 uSI) of the mass units indicate the presence of Fe-oxides. These mass flow units are characterized with increasing trends of elements such as K, Ti, Mn, Zr and Fe that are associated with terrigenous material input, whereas decreasing trends of Ca and total inorganic carbon content due to dilution of biogenic material input. On the other hand, the Ca and total inorganic carbon content increase in coccolithopore ooze bearing unit, whereas K, Ti, Mn, Zr and Fe content as well as magnetic susceptibility values decrease due to dominance of biogenic material deposition.

The gray – brown unit of MNTKI-13 which deposited between the years 1945 and 1950 reveal low magnetic susceptibility, high Ca and total inorganic carbon content and is distinguished in the radiography as a dark color band. These results indicate that this unit is a diagenetic carbonate cementation zone.

Increase of TOC to 4 % in the coccolith ooze unit follows the establishment anoxia in bottom waters soon after the year 1965.

The origin of organic matter that was deposited after the year 1995 is of terrestrial end-member, whereas it is of marine end – member in the coccolithopore unit that deposited between the years 1985. A high content of terrestrial organic matter (C/N = 50) is transported to the centre of the Gemlik Bay with the 1930 mass flow. Algal blooms after 1985 indicate high nutrient input (N and P) and eutrophication caused by industrial and domestic discharge to the gulf as well as sewage and fertilizers used in agricultural activities. High organic matter content and nutrient input to the Gemlik gulf leading to the organic pollution since 1930s is caused mainly by the industries in the gulf area such as Sümerbank Filature Factory built in 1937, olive oil and fertilizer production. Therefore the anoxic conditions that developed at the sea bottom after the year 1965 which is also revealed by the Mn depletion onset in sediments, is caused by the high rate of organic matter input from industrial and domestic effluents that are consuming oxygen in water column coupled with the natural stratification in water column preventing the renewal of oxygen. Hence, both of these processes lead to oxygen deficiency in bottom waters.

$\delta^{15}\text{N}$ content is relatively higher after year 1930, reaching maximum values during the last 40 years in the gulf. If the oxygen levels decrease in bottom waters and the conditions become reducing, the reduction of NO_3^- leads the remnant NO_3^- to be enriched in $\delta^{15}\text{N}$. Because the denitrifying bacteria prefers the light isotope to heavy isotope (isotope fractionation) for its metabolism during nitrate reduction reaction (denitrification) for obtaining energy. Such high $\delta^{15}\text{N}$ values indicate that denitrification has been an important process after 1930s until present, in relation with anoxic bottom water conditions. Low $\delta^{15}\text{N}$ contents between the years 1830 – 1930 (‰ 2,5-3) indicate that the denitrification was not so common and the bottom waters were relatively more oxidic. The oxygen content in waters increases due to decreasing temperatures and consequently increasing rate of water circulation.

Relative enrichment of K, Rb and Li during 1840 -1980 indicate that relatively arid climatic conditions prevented forest expansion and lead to the erosion that transported these lithophile elements to the gulf within clastic minerals. Their depletion during the last 40 years indicate more humid climate conditions and more precipitation leading to forest expansion and less erosion. These results are supported by climatic $\delta^{18}\text{O}$ data from a lake in the central part of Turkey. Similarly K, Ti, Fe and Zr show decreasing trends during approximately 1915 according to the XRF data, in cores M-17 and M-18. This depletion period is correlated with the increasing precipitation identified from the $\delta^{18}\text{O}$ curve from the same lake.

The origin of crustal - derived, lithophile elements in Gemlik Gulf sediments such as Rb, Li, Ti, Nb, La, Zr and Th is felsic gneiss and granites of Paleozoic - Triassic age of Karakaya unit and granites of Oligo - Miocene age that outcrop in Armutlu peninsula and the surrounding region.

Concentrations of heavy metals such as As, Sb, Bi, Cu, Pb, Zn, Cd and Th increase abruptly after 1975 due to anthropogenic pollution. Cd is significantly enriched (enrichment factor, $\text{EF}_{\text{max}} = 6$) among them, whereas the enrichments of Zn and Sb are moderate ($\text{EF} = 2.2 - 2.3$), with all heavy metal concentrations rising above threshold level ($\text{EF} = 2$) starting around the year 1980. Geoaccumulation index (I_{geo}) values show a similar trend with enrichment factors (EFs) according to the onset of pollution. Geoaccumulation index of Cd reaches above extreme pollution threshold ($\text{I}_{\text{geo}} = 5$) in 1995 followed by a decreasing trend up to present.

Mo ($EF_{max}= 50$), together with U ($EF_{max}=3$), S ($EF_{max}= 3.6$), and Sb, is highly enriched after 1965, which is due in part to diagenesis under anoxic bottom waters and in part to increased anthropogenic pollution. Calcophile semi-metals such as S, As, Zn, and Sb as well as elements such as Mo and U become enriched under anoxic bottom water conditions. Increasing total organic carbon content (up to 4% in coccolithopore ooze bearing unit) as well as depletion of Mn in sediments indicate development of anoxic conditions. Thus, Mo, and S shows high correlation with total organic carbon content. The onset of enrichment of Mo and S indicate the onset of anoxic bottom water conditions development as 1965. Because Mo, and uranium precipitates with sulphur and become enriched in sediments under reducing conditions.

The enrichment of Cd, Mo and Th in Gemlik Gulf sediments is also possibly, partially caused by the usage of phosphate fertilizers for agriculture in Gemlik Gulf drainage basin. Because phosphate fertilizers contain these elements.

1. GİRİŞ

Marmara Denizi'nin doğusunda yer alan Gemlik Körfezi, İzmit Körfezi gibi yarı kapalı bir havza olup, antropojenik kirlilik riski ile karşı karşıyadır. Gemlik Körfezi civarında tekstil, metal, rafineri, yiyecek (zeytin ve zeytinyağı), sabun ve çimento gibi endüstri yoğunluğu bulunmaktadır (Şekil 1.1). Bu tesisler arasında: Sümer Holding (Viskon ve jelatin üretimi), Tügsaş (Gübre ve kimyasal ürünlerin üretimi), Borusan (Boru üretimi), Çimtaş (saç ve demir üretimi), Borçelik (çelik üretimi) ve yoğun olarak zeytin ve zeytinyağı imalatı tesisleri bulunmaktadır. Ayrıca Gemlik Körfezi güneydoğusu Kocasu Nehri'nin endüstriyel ve doğal girdilerinden etkilenmektedir.

Organik atık ve körfezdeki yavaş su dolaşımı, körfezin derin kesimlerinde dip suyunda oksijensiz (hipoksik-anoksik) koşulların oluşmasına neden olmaktadır. Buna ek olarak Kuzey Anadolu Fayının (KAF) orta kolu üzerinden geçmesi (Barka ve Kuşçu 1996; Alpar ve Yaltırak, 2002; Gasperini ve diğ., 2011) nedeniyle deprem riski ve depremde çevresindeki endüstri tesislerinin ve yerleşim alanlarındaki deşarj hatlarının zarar görmesi ile oluşacak olası bir kirlilikle karşılaşacaktır. Zira KAF'ın Kuzey kolu üzerinde bulunan İzmit Körfezi 17 Ağustos 1999 depreminde, Körfezi'nin kuzeydoğu kıyısında yer alan petrol rafinerisinde yangın çıkması, bunun sonucunda rafine petrol ürünlerinin deniz suyuna karışması, atık su boşaltım sistemlerinin yıkılması ve kontrolsüz bir şekilde körfeze akması sonucu daha da kirlenmiştir (Balkıs, 2003).

1.1 Tezin Amacı

Bu tezin amacı endüstriyel ve evsel atıklarla önemli bir kirlilik yükü alan Gemlik Körfezi çökellerinde ağır metal kirliliğinin boyutlarını ve zaman içindeki gelişimini; bu gelişimi etkileyen doğal (kırıntı mineral girdisi, diyajenez gibi) ve antropojenik süreçleri, ağır metallerin karotlardaki dağılımı üzerinden araştırmaktır. Bu ana amaç yanında, Gemlik Körfezi'nde olası bir deprem sonrası oluşabilecek kirliliğin boyutlarının değerlendirmesinde karşılaştırma için gerekli temel (background)

değerlerin elde edilmesi diğer bir amacı oluşturmaktadır. Bu çalışma, daha önce Gemlik Körfezi'nde yapılan ağır metal araştırmalarından, yalnızca yüzey çökellerinden yapılmamış olması ve metal kirliliğinin zamansal evrimini de ortaya koyması ile ayrılmaktadır. Ayrıca, çalışmanın yalnızca ağır metal kirliliği ile sınırlı olmaması ve metal kirliliğinin organik madde ve kökeni, antropojenik etkiye bağlı anoksik koşullar ve yavaş su döngüsü ile ilişkisinin de açıklanması, bu çalışmayı özgün kılmaktadır.

1.2 Literatür Araştırması

Marmara Denizi çökellerinde metal çalışmaları 1990'larda hız kazanmıştır. Bu çalışmalar metal kirliliği ve bentik yaşama etkileri konusunda önemlidir. Organizmaların Fe, Cu, Zn, Co, Se, Ni, Mn gibi bazı metallere ihtiyacı vardır. Ancak, eğer ağır metaller, doğal limitleri aşar ise, insan sağlığı ve suda yaşayan organizmaların yaşam alanına zarar verir (Förstner ve Witmann, 1981; Çağatay ve diğ., 2006). Hg, Cr, Pb, As ve Cd gibi bazı metallerin ise sadece zararlı oldukları bilinmektedir (Förstner ve Witmann, 1981; Balkıs, 2003; Çağatay ve diğ., 2006). Gemlik Körfezi çökellerinde As, Pb, Sb, Mo, Ni, Cr, Zn ve W'in ortalama şeyle göre zenginleştiğini bulmuştur (Çağatay ve diğ., 2006). Körfezdeki yüzey çökelleri, Bandırma Körfezi'ne benzer şekilde, Erdek Körfezi'den daha çeşitli metal kirliliğine sahiptir (Çağatay ve diğ., 2006). Körfez civarında göreceli olarak zenginleşme gösteren metallerin kaynağı bu akarsuyun akaçlama havzası içerisinde bulunan cevherleşmeler ve yüksek temel (background) değerler içeren mafik, utramafik ve granitik kayalardır (Balkıs, 2003). Karadan taşınan doğal ve antropojenik kökenli çözünmüş ve kolloidal metallerin önemli bir kısmı deniz ortamında flokülasyona uğrayarak haliç, körfez ve kıyı yakını şelf alanlarında çökerek zenginleşme gösterirler (Boyle ve diğ. 1977a,b; Aston, 1978; Çağatay ve diğ., 2006).

Çökellerde metaller, kayaç oluşturan minerallerin ve karbonatların kristal yapılarında; organik madde, kil ve Fe-Mn- oksihidroksit ve metal sülfid gibi minerallerin üzerlerine soğrulmuş olarak veya bu sucul minerallerin yapısını oluşturacak şekilde bulunurlar (Çağatay ve diğ., 2006). Organik maddece zengin anoksik bir çökel sütununa sahip ortamlarda çözünen Fe- ve Mn- oksihidroksitler, üzerlerine soğrulmuş metalleri (Cd, Pb, Cr, As gibi) suya geri vererek veya daha zehirli forma indirgeyerek (As^{5+} in As^{3+} ya indirgenmesi gibi) dip su sütununda veya

ökelde yaşıyan bentik organizmalar için zehirlenmeye neden olurlar (Friberg ve diğ., 1979; Bradford ve Lauma, 1980; Dickson ve diğ., 1984; Swartz, 1984; WHO, 1996; Ankley ve diğ., 1996; Tolun ve diğ., 2001; Satoh ve diğ., 2005; Duker ve diğ., 2005; ağatay ve diğ., 2006). Kirlenmiş çökel ortamında yaşıyan bu organizmalar besin zinciri yoluyla insan sağıını da etkileyebilirler. Yüksek Pb, insanlarda zehirlenme, beyin ve sinir sistemi ile kalp ve kanda bozulmalara; Cd yüksek tansiyona, kalp hastalıklarına ve böbrek bozukluklarına, Hg nöropatiye; As ve Se kansere, deri ve kas hastalıklarına yol açmaktadır (Çağatay ve diğ., 2006). Bu nedenle ağır metal kirliliğinin araştırılması hem ekolojik denge hem de insan sağıığı açısından büyük önem taşımaktadır (Tablo 1.1).

Tablo 1.1 : Bazı elementlerin canlılar üzerindeki etkileri (Çağatay ve diğ., 2006).

Element	Yüksek değerlerin neden olduğu sağıık sorunları	Canlılar için yararları	Kaynak
Pb	Pb zehirlenmesi; beyin ve sinir sistemi ile kalp ve kanda bozulmalar	Bilinen yararı yok	Callender (2003), USEPA (2000a, b)
Zn	Sucul organizmalar için diğier ağır metallere göre daha az zehirli. Enzim bozuklukları, yaraların tedavisinde zorluklar	Mikro – besin: DNA polimerizasyonu ve sinir sistemi için önemlidir.	Sunda (1991), Pacyna (1996)
Cd	İtai- itai hastalığı (kemiklerde Cd 'un Ca'un yerini alması), karaciğer ve böbrek bozukluğu	Mikro-besin	Callender (2003), Nriagu (1980a), Boyle ve diğ. (1976)
Cr	Cr (VI): Kanserojen	Cr (III): gerekli eser element	Krishnamurty ve Wilkens (1994)
Cu	Zehirli (>10 ug/L)	Mikro – besin ve enzim bileşenidir.	Leckie ve Davies (1979)
Ni	Kanserojen	Mikro – besin: enzim bileşenidir.	Nriagu (1980b), Callender (2003)
As	Zehirli ve kanserojen (deri, akciğer ve mesane kanseri), deri hastalıkları (melanosis ve keratosis), kalp ve damar hastalıkları (bir kangren çeşidi olan siyah ayak hastalığı), solunum ve şeker hastalıkları	Fazla bilinmiyor.	Tan (1989); National Research Council (1999); Smith ve diğ. (2002); Plant ve diğ. (2003); Duker ve diğ. (2005).
Mo	Karaciğer ve kan kanseri, kas ve kemik hastalıkları, yüksek tansiyon, sindirim bozuklukları	Vücutta demir miktarı düzenleyici, değişik metabolizmalarda önemli enzimlerin bileşenidir.	Wei ve diğ. (1985); Reimann ve Caritat (1998)
Sn	Organo – kalay bileşikleri (triaryl – Sn gibi) bileşikleri zehirli ve kanserojen	Bilinmiyor	Blunden ve diğ. (1984); Boyer (1989); Gomez – Ariza ve diğ. (2001)
Sb	Kanserojen; böbrek, karaciğer ve kalp hastalıkları, kusma ve mide ağrısı, erken doğum.	Bazı enzimlerin bileşeni	Friberg ve diğ. (1979); Groth ve diğ. (1986)



Şekil 1.1 : Marmara Denizi çevresindeki nüfus ve endüstri dağılımı. Kırmızı: denize girilmesi sakıncalı; sarı: ölçüm yapılarak denize girilebilen, mavi: denize girilebilir kıyı alanlarını göstermektedir (Mater ve Gürpınar, 1992).

Ergin ve diğ. (1993) Marmara Denizi'nde 166 yüzey çökel örneğinin TOK analizleri ile yüzey suyundaki organik üretim ve diğer oşinografik parametreler arasındaki ilişkileri araştırmıştır. Çökellerin kuzeydoğu şelfinde %0.37-2.16, kuzey şelfinde %0.57-1.64, güney şelfinde %0.44-1.90 ve güneybatı şelfinde %0.37-1.51 TOK içerdiğini tespit eden çalışmacılar, dip çökellerindeki TOK ile sudaki organik üretim ve oksijen miktarı arasında herhangi bir ilişki bulamamıştır. Buna karşın, Marmara Denizi'ndeki TOK içeriğinin, organik maddece zengin Karadeniz, güneydeki nehir suyu, organik maddece fakir Akdeniz suyu girdileri ile organik maddenin akıntılarla kıyından açığa sürüklenmesi gibi etkenler tarafından denetlendiği sonucuna varılmıştır.

Çağatay ve diğ. (1996), güney şelfinde yüzey çökellerinin TOK ve karbonat dağılımlarını incelemişlerdir. Bu çalışmada, %1.5-2 aralığındaki yüksek TOK değerlerinin kıyı boyunca ve nehir ağızlarına yakın bölgelerde görüldüğü ve bu dağılımın karasal organik madde girdisine işaret ettiği belirtilmiştir. Şelf

ökellerindeki nispeten yüksek toplam karbonat değerlerinin (>%15) biyojen kökenli (karbonat kavkı) olduğu bulunmuştur.

Ergin ve diğ. (1991), Haliç ve İzmit Körfezi'nden sırası ile 26 ve 31 yüzey çökel örneğinde AAS yöntemi ile Fe, Mn, Cr, Ni, Co, Zn, Pb ve Cu analizlerini yaparak, bu metallerin dağılımlarını incelemiştir. Hesapladıkları zenginleşme faktörü ve jeobirikim değerlerine göre Haliç ökellerinin Cu, Zn, Pb ve Cr açısından çok yüksek antropojenik kirlenmeye maruz kaldığını, buna karşın İzmit Körfezi ökellerinin genel olarak normal metal değerlerine sahip olduğu sonucuna varmışlardır.

Ergin ve Bodur (1991), Marmara Denizi'nde 166 yüzey çökel örneği ile üçü derin kısımlardan alınan 6 kutu-karotu (box-core) ve bir boomerang karotu örneğinde Fe, Mn, Cr, Ni, Co, Zn, Pb ve Cu dağılımlarını incelemişlerdir. Bu alışmada Haliç yoluyla olan girdilerin kuzey şelfinde Cu, Zn ve Pb kirliliğine neden olduğu; Mn dışındaki metal değerlerinin gerek derin çukurluklarda ve gerekse sığ kesimlerde normal kabuk değerlerinden fazla bir farklılık göstermediği belirtilmiştir. Derin ukurluktan alınan kutu ve bumerang karotu örneklerinin üst düzeylerinde Mn'ın zenginleşmesini de fay boyunca çıkan olası hidrotermal etkinlik ve diyajenetik zenginleşme ile açıklamışlardır. Ergin ve diğ. (1993), Bodur ve Ergin (1991)'nin verilerini kullanarak; Fe, Cu, Ni ve Co gibi metallerde zenginleşme görülmemesine karşın, Marmara derin ukurluklarında ve özellikle de Orta ukurluktaki %1.06'ya varan Mn zenginleşmesinin en önemli kaynağının fay boyunca çıkması olası hidrotermal çözeltiler ve Karadeniz'den girdiler olabileceğini belirtmiştir.

Çağatay ve diğ. (2004), biri ınarcık ukurluğu'ndan diğeri Güney şelfinden olan iki karotta gözenek suyu ve katı çökel fazlarının jeokimyasını inceleyerek, erken diyajenez ve su/çökel sütunları arasındaki çözünmüş madde alışverişini araştırmıştır. Bu çalışmada, sülfat ve metanjenez zonları arasındaki sınır güney şelfinde deniz tabanından 3.4 m; ınarcık ukurluğu'nda ise 2.4 m derinlikte bulunmuştur. Ayrıca, ukurluktaki çökel sütunun üst kısmındaki amonyum, sülfat, alkalinite, amonyum, fosfat ve Mn akılarının şelftekine göre 1.7, 1.8, 2.1, 1.5 ve 7.7 misli daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Daha önceki benzer bir çalışmada, Halbach ve diğ. (2000), batı sırtı üzerinde bir karotta sülfat -metan zonları arasındaki sınırı deniz tabanından yaklaşık 4 m derinlikte bulmuştur.

İzmit Körfezi, Marmara Denizi'nde çökel jeokimyasının yakın tarihlerde en ayrıntılı incelendiği alandır. Burada, Yaşar ve diğ. (2001), Tolun ve diğ. (2001) ve Pekey ve diğ. (2004), İzmit Körfezi'nde ağır metal ve sediment zehirliliği (toxicity) üzerinde çalışmalar yapmıştır. Yaşar ve diğ. (2001) İzmit Körfezi'nde ayrıntılı bir çökel jeokimyası çalışması ile 41 elementin dağılımını incelemiştir. Bu çalışma, İzmit Körfezi Karamürsel (orta) Çukurluğu ve Gölçük (doğu) çökellerinin TOK, S ile Ag, As, Cd, Cr, Co, Cu, Hg, Mo, P, Pb, Sb, Ti, V, ve Zn gibi ağır metal içeriklerinde önemli bir artış olduğunu saptamıştır. Bu körfez alanlarının Ag, Cd, Hg, Mo ve Sb yönünden kirli ve çok kirli, As, Co, Cu, Pb, and Zn yönünden ise az kirli olduğu görülmüştür. Hersek Deltası-Dil burnu batısındaki dış körfez alanının ise, genel olarak ağır metal yönünden kirli olmadığı bulunmuştur.

Tolun ve diğ. (2001), İzmit Körfezi kuzey ve doğu kıyıları boyunca 7 deşarj ağzına yakın noktadan çökel örnekleri alarak, örneklerde Cd, As, Pb, Hg, Cu ve polycyclic aromatic hidrokarbon (PAH) analizleri ile *Phaeodactylum tricornutum* alg türü kullanarak çökellerde zehirlilik analizi yapmışlardır. Bu analizler, körfeze olan yüksek endüstriyel ve evsel atık girdisi nedeniyle körfez çökellerinin yüksek Cd, Hg, As ve PAH içerdiğini ve mikroalg için zehirli (toxic) olduğunu göstermiştir. Pekey ve diğ. (2004), aynı örneklerde yaptığı As, Cd, Cr, Co, Ni, Pb ve Zn analizlerle bu çökellerin bazı kirlenme kriterlerine göre çok kirli olduğu sonucuna varmıştır.

Balkıs ve Çağatay (2001), Erdek Körfezi'nde 48 adet yüzey çökel örneğinde TOK, toplam karbonat, Fe, Mn, Pb, Cu, Zn, Ni, Co, Cr ve Hg analizi yaparak, bu metallerin dağılımını incelemiştir. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) yöntemi ile “toplam metal” analizleri yanında seçici çözünürleştirme yöntemlerine de başvuran çalışmacılar, körfezdeki yüksek metal değerlerinin güneyde akaçlama alanındaki cevherleşme zonlarından, işletilen madenlerden (Pb, Zn, Hg) ve mafik-ultramafik kayaların (Cr, Ni, Co, Cu) aşınma ürünlerinden kaynaklandığı sonucuna varmışlardır.

Algan ve diğ. (1999), Marmara Denizi'nin büyük ölçüde İstanbul Büyük Şehir Belediyesi sınırları içerisinde Yeşilköy-Tuzla arasındaki şelf alanında 28 noktadan alınan yüzey çökellerinde AAS yöntemi ile Pb, Cu, Zn, Hg, Cr, Ni, Fe, Mn ve Al analizleri yanında TOK ve toplam karbonat analizlerini yapmıştır. Çalışmada, çökellerin şeyl ortalamasından daha yüksek ağır metal içerdiğini ve değerlerin özellikle İstanbul Boğazı'nın Marmara Denizi'ne çıkışındaki alanda yüksek olduğu

bulunmuştur. Bunun yanında bu değerlerin, Hudson Nehri halici, New York Limanı, Ege Denizi'nde Thermaikos Körfezi, Bristol Kanalı ve güney Kaliforniya gibi yüksek nüfus ve/veya endüstriyel yoğunluğun görüldüğü diğer benzer deniz alanlarının çökellerine göre daha düşük olduğu belirtilmiştir. Bunun da Marmara Denizi'nin ve özellikle de İstanbul Boğazı civarının dinamik su dolaşımı ile ilgili olduğu açıklanmıştır.

Topçuoğlu ve diğ (2003) Marmara Denizi'nin makroalglerdeki Zn, Fe, Mn, Pb ve Cu seviyelerinin önceki çalışmalara göre daha yüksek olduğu, balıklardaki Mn ve Cu konsantrasyonlarının Karadeniz balıklarına göre daha yüksek değerlerde olduğu, kuzey Marmara kıyılarının en yüksek metal konsantrasyonlarına sahip olduğu, Şarköy'de Co, Cr, Ni ve Fe; Marmara Ereğlisi'nde Pb ve Cu; Menekşe'de Cd, Zn ve Mn zenginleşmesinin olduğu belirlenmiştir.

Algan ve diğ. (2004) kuzey ve güney şelfi yüzey çökel örneklerinin ağır metal (Fe, Mn, Pb, Cu, Zn, Ni, Co, Cr ve Hg) içeriklerini karşılaştırarak, güney şelfi çökellerinin göreceli olarak daha yüksek metal içerdiklerini, bunun da daha önce Balkıs ve Çağatay (2001)'in belirttiği şekilde, kısmen güneydeki yüksek doğal karasal girdilerden (cevherleşme ve yüksek metal içeren kayalar) kaynaklandığı sonucuna varmışlardır. Bu çalışma ayrıca, İstanbul yakınlarında şelf bölgesindeki göreceli yüksek metal değerlerini tekrardan gündeme getirmiştir.

Pekey ve diğ. (2004), İzmit Körfezi yüzey çökellerinde tane boyunun $< 63 \mu\text{m}$ fraksiyonlarında iz elementlerin (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb ve Zn) ekolojik risk değerlendirmesi için yaptıkları çalışmada, ABD EPA'nın SGQ standartlarına göre ağır derecede kirlilik olduğunu ortaya koymuştur.

Çağatay ve diğ. (2006), tüm Marmara Denizi'ni kapsayan yüzey çökel örneklerinin tane boyu, ICP-MS metal analizleri ile TOK ve TİK analizlerini içeren "Marmara Denizi Çökel Atlası'nı hazırlamışlardır. Bu çalışmada Marmara Denizi'nin değişik alanlarının çökel jeokimyası özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiş ve İzmit ve Gemlik körfezleri gibi yarı kapalı alanların en fazla metal kirliliğine ulaştığı belirtilmiştir.

Ünlü ve Alpar (2006), Gemlik Körfezi yüzey çökellerinin tane boyu dağılımını, organik karbon içeriğini, ağır metal kirliliğini ve PAH dağılımını araştırmıştır. Bu çalışmada, toplam organik karbon içeriği ve PAH konsantrasyonları arasında önemli

bir korelasyon gözlenmemiştir. Al, Fe, Mn, Pb, Cu ve Cd metallerinin Kocasu Deresi aracılığıyla körfeze ulaştığı ve antropojenik kökenli olduğu, foraminifer yoğunluğunun ve tür zenginliğinin artan ağır metal ve PAH konsantrasyonları ile azaldığı, kirliliğin daha yoğun olduğu alanların *Ammonia Tepida*, *Ammonia Compacta* ve *Elphidium Crispum* türleri tarafından domine edildiği ortaya konmuştur.

Okay ve diğ. (2008), İstanbul Boğazı'nda, yüzey çökellerinde yaptıkları çalışmada Pb ve Ni'in SQG değerlerinin biyolojik etkilere sebep olabilecek kirleticilik değerlerine ulaştığı; As, Zn, Pb ve Cd metallerinin tüm çalışma alanına kontaminasyona neden olduğunu ortaya koymuşlardır.

Ünlü ve diğ. (2008), Gemlik Körfezi'nin yüzey çökelleri ve midye örneklerinde yaptıkları çalışmada Çökel Kalitesi Rehberi (SQG = Sediment Quality Guideline) 'ne göre Cr, Fe, Mn ve Ni metallerinin zararlı etki seviyelerine ulaştığını, körfezdeki midyelerin, Uluslar arası Türk Standartları'na göre yüksek seviyelerde Cd ve Zn biriktirdiğini belirtmişlerdir. Bu çalışmada, metal konsantrasyonlarını temel alan fiyord ve kıyı sularının çevresel kalite sınıflamasına göre Gemlik Körfezi'nin az ve orta derecede kirliliğe sahip olduğu ortaya konulmuştur.

Çetecioğlu ve diğ. (2009), Marmara Denizi'nin yüksek kirliliğe sahip anoksik çökellerinde yaşayan bakteri ve *Archaea* topluluklarının çeşitliliği ve biyocoğrafik dağılımı üzerine yaptıkları çalışmada mikropların çeşitliliğinin derinliğe ve çökellerin S, Mn ve Fe içeriğine bağlı olduğunu; fermantatif bakteri, dentitifikasyon yapan bakteri ve hidrojenotrofik metanojenlerin baskın tür oluştururken sülfat indirgeyici bakterilerin gözlemlenmediğini, deniz tabanında anaerobik metan oksidasyonunun denitrifikasyon süreçleriyle beraber oluştuğunu ortaya koymuşlardır.

Gemlik Körfezi'nde yapılan diğer çalışmalar, akarsuların taşıdığı malzemeler, atmosfer, kıyıda gerçekleştirilen gemcilik ve endüstriyel faaliyetler nedeniyle körfezin belirli bölgelerinin, kronik olarak özellikle hidrokarbon ağırlıklı, yüksek kirliliğe maruz kaldığını; dip çökellerinden elde edilen analizler ise, belirli bölgelerde PAH değerlerinin sınır değerlerini aştığını, bunun sonucunda körfezde yaşayan bentik organizmaların potansiyel çevresel risk altında olduğunu ortaya koymuştur (Ünlü ve Alpar, 2009).

Coşkun ve diğ. (2011), Doğu ve Güney Marmara bölgelerinde Eylül 2004'te gerçekleşen atmosferik ağır metal çökelişi hakkında yosun örnekleri (*Hypnum Cupressiforme*) üzerinde yaptıkları çalışmada Pb, Cd, Cu ve Zn metallerinin antropojenik ve endüstriyel kaynaklı olarak hava kirliliğine yol açtığını ortaya koymuşlardır.

Aksu ve diğ. (2011), Marmara Denizi'nde organoklorin kalıntı seviyelerini berlam balığındaki birikim oranları (*Merluccius merluccius*) üzerinde inceledikleri çalışmada, Pb değerlerinin Türkiye Su Ürünleri Çevre Bakanlığı standartlarının belirlediği kritik değerlerin üzerinde olduğunu, Cd değerlerinin güney Karadeniz şelfinde bulunan balıklara göre biraz daha düşük seviyelerde olduğunu, toksik metal ve organoklorin kalıntı seviyelerinin Akdeniz seviyelerine göre daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir.

Taşkın ve diğ. (2011), Marmara Denizi ve İstanbul kıyıları yüzey çökellerinde yaptıkları çalışmada Al, Fe, Mn ve Cu metallerinin dağılımını ve PAH'ların kökenini araştırmışlardır. Toplam Al, Fe, Mn ve Cu içeriklerinin % 1.8 ve % 5.4; % 1.1 ve % 2.8; 122 ve 259 $\mu\text{g g}^{-1}$; 27 ve 416 $\mu\text{g g}^{-1}$ arasında değiştiği belirtilmiştir. Fe ve Mn'in zenginleşme faktörleri (EF) 1.5 ve 1'den düşük çıkmıştır. PAH'ların kökeninin, Phe/Ant oranına dayanarak pirolitik olduğu belirtilmiştir. Fakat 3 farklı istasyonda Flu/Pyr oranına dayanarak bazı PAH'ların kökeninin petrojenik de olduğu ortaya konmuştur.

Sarı ve diğ. (2012), İstanbul'un batısında bulunan Ambarlı Limanı yakınından alınan çökel karotlarından yaptıkları çalışmada bölgenin Al, As, Cu, La, Mo, Pb, Se ve Zn metal değerlerinin 1979'dan itibaren yükselmeye başladığı, özellikle 1989 sonrası liman aktivitelerinin bu kirlenmede büyük rol oynadığı, As, Cu, Cr, Pb ve Zn değerlerinin ise çok az da olsa bentik organizmalar için toksik olma değerlerini aştığı, Ni elementinin ise bentik organizmalar için ciddi derecede toksisite konsantrasyonlarını aştığı belirtilmiştir.

Karademir ve diğ. (2013), İzmit Körfezi yüzey çökellerindeki PCDD/F kirliliği üzerine yaptıkları çalışmada toksik PCDD/F türdeşlerinin 0,45 ve 255 ng WHO₂₀₀₅-TEQ/kg kuru ağırlığı aralığında çeşitlilik gösterdiğini, körfezin merkez kısmındaki PCDD/F değerlerinin körfezin doğu ve batı bölümlerine oranla daha yüksek değerler gösterdiğini; örneklerin, sırasıyla OCDF, 1,2,3,4,6,7,8 – HpCDF ve OCDD'den

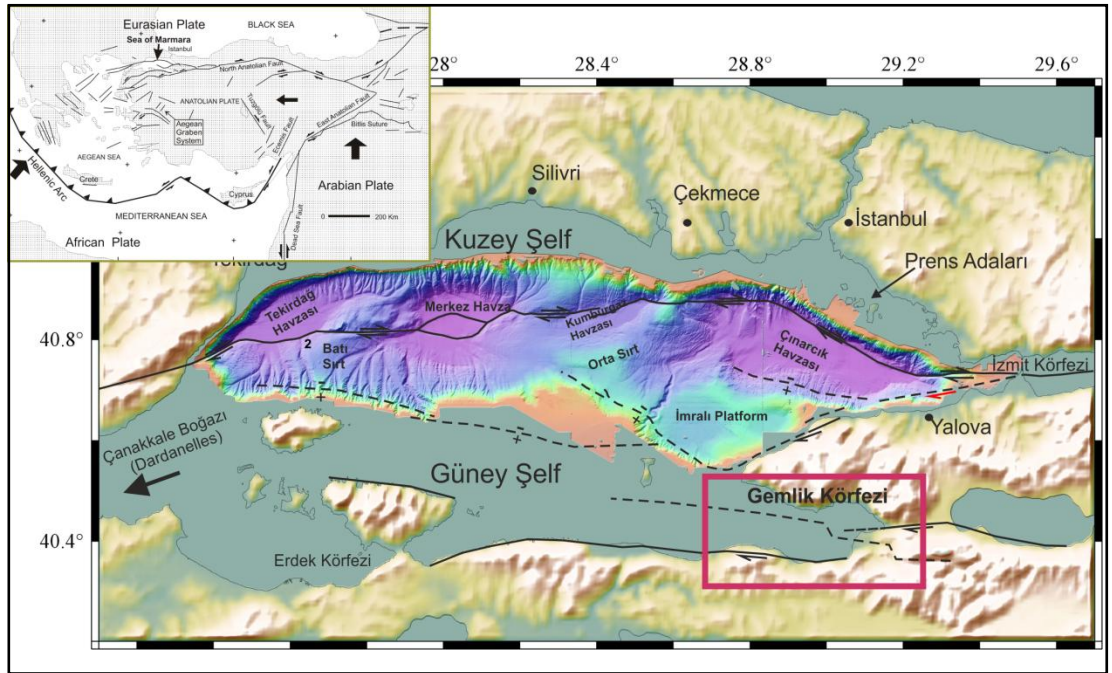
oluşan 3 farklı türdeş profil ortaya koyduklarını; çökellerdeki OCDF'in bölgede daha önce üretilen vinil-klorit monomerleriyle ilişkili olduğunu; diğer yandan 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF'in ise klorofenol bazlı mantar ilaçları kökenli olduğunu; OCDD baskın grubun da pentaklorofenol kökenli olduğunu ortaya koymuşlardır. Çökellerdeki PCDD/F kirliliğinin endüstriyel atık kaynaklı olduğunu belirtmişlerdir.

Dökmeci ve diğ. (2013), Marmara Denizi Tekirdağ kıyıları açıklarından toplanmış derin deniz pembe karides türlerinden (*Parapenaeus longirostris*, Lucas, 1846) elde ettikleri ağır metal konsantrasyonları ile ilgili çalışmalarında metallerin belirlenen en yüksek konsantrasyonlarının Zn için 22.4 ± 24.4 mg/kg, Cd için 0.106 ± 0.01 mg/kg, Cr için 0.77 ± 0.05 mg/kg, Hg için 0.18 ± 0.04 mg/kg, As için 9.93 ± 1.4 mg/kg, Pb için 2.12 ± 0.8 mg/kg, Ni için 19.25 ± 7.1 mg/kg olduğunu belirlemişlerdir. Pb, As ve Cu seviyelerinin Türk Yemek Kodeski (TFC) sınırlarına ve uluslar arası standartlara göre maksimum kabul edilebilir sınır değerlerinden yüksek olduğunu ortaya koymuşlardır.

1.3 Çalışma Alanı ve Coğrafi Özellikleri

Gemlik Körfezi'nin K 40° 20' / D 28° 02' ve K 40° 30' / D 29° 06' koordinatları arasında bulunduğu Marmara Denizi, Akdeniz ve Karadeniz arasında bir geçiş denizi konumundadır (Şekil 1.2 ve 1.3). Bu komşu denizlere bugünkü eşik derinlikleri sırası ile 65 m ve 35 m olan Çanakkale ve İstanbul Boğazları ile bağlanmıştır. Marmara Denizi doğu-batı yönünde 210 km uzunluğunda ve kuzey-güney yönünde 75 km enindedir. Yüzey alanı 11 500 km² ve hacmi 3380 km³ tür (Adatepe, 1988). Marmara Denizi'nde en derin yeri 1257 m olan, rombik ve kama şeklinde üç çukurluk bulunmaktadır (Şekil 1.2). Bu çukurluklar doğudan batıya doğru sırası ile maksimum derinliği 1275, 1255 ve 1230 m olan Çınarcık Çukurluğu, Orta Çukurluk ve Tekirdağ çukurluklarıdır. Marmara Denizi, KAF'ın sağ yanal atımlı tektonik rejimi ile Ege'nin kuzey-güney yönlü gerilme tektonik rejiminin hüküm sürdüğü kuzeybatı Anadolu'da bulunmaktadır (McKenzie, 1972; Şengör ve diğ., 1985). Marmara Denizi havzasının oluşumunun başlangıcı, dereceli olarak batıya doğru uzanan KAF'ın yaklaşık orta Miyosen sonunda Marmara Bölgesi'ne varması ile eşzamanlıdır. Ancak Marmara Denizi'nin bugünkü benzer morfolojisi, Pliyosen ve daha sonrasında KAF'ın sağ yanal fay özelliğini kazanması sonucu oluşmuştur (Görür ve diğ., 1997; Okay ve diğ., 1999; Şengör ve diğ., 2004).

KAF'ın orta kolu üzerindeki Gemlik Körfezi, geç Pliyosen-Erken Pleistosen döneminde gelişen doğu-batı yönlü sağ yanal doğrultu atımlı faylar denetiminde 11 km genişliğinde 36 km boyunda bir çek-ayır havzadır (Barka ve Kuşçu, 1996; Alpar ve Yaltırak, 2002; Gasperini ve diğ., 2011). Gemlik Körfezinin en önemli özelliği Marmara güney şelfinin güneyinde kalan ve Marmara çukurlarından 50 m derinliği olan bir eşik ile ayrılan (Meriç, 2005) ve Marmara çukurluklarına göre verev konumunda yer alan kuzeybatı yönelimli eliptik bir çukurluk olmasıdır. Marmara Denizi'nin güney şelfinde ortalama eğim $0,3^\circ$ iken, Gemlik Körfezi'nde yaklaşık 1° 'dir (Alpar ve Yaltırak, 2002).



Şekil 1.2: Çalışma alanının (kırmızı dikdörtgen) Marmara Denizi'ndeki konumunu gösteren çok ışınlı batimetri haritası (Armijo ve diğ. 2005'ten değiştirilmiştir). Sağ üst köşedeki haritada Türkiye'deki temel aktif tektonik bileşenler ve bu sistem içerisinde Marmara Denizi'nin konumu gösterilmiştir.

Güney kıyıları fay denetimli morfolojik yapılardan, Kuzey sahiller ise 20-30 m yüksekliğinde falezlerden ve bunları kesen K-G doğrultulu 70-80 m'lik derin denizaltı vadilerinden oluşmaktadır. Gemlik Körfezi, merkezinde KB-GD yönünde uzanan, en derin yeri -113 m olan eliptik bir çukurdan oluşmaktadır (Şekil 1.4). Gemlik Körfezi'nin yüzey alanı 349 km^2 'dir (Ünlü ve Alpar, 2006). 27600 km^2 'lik drenaj alanıyla ve ortalama $158 \text{ m}^3/\text{s}$ 'lik akıntısıyla bölgedeki en önemli coğrafi eleman Kocasu Nehri'dir (Ünlü ve Alpar, 2006). İklimsel koşullara bağlı olarak bu nehir körfeze günde 0,5 – 5,5 ton askıda malzeme taşımaktadır (Yıldız ve diğ. 2003).

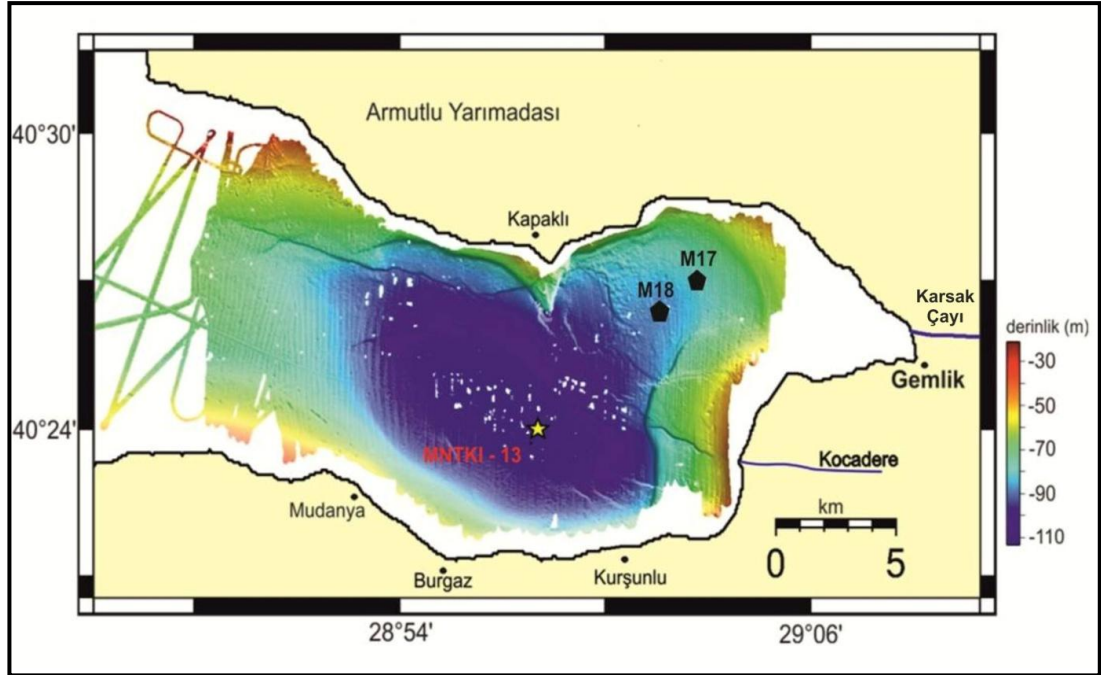
Körfezdeki en dikkate değer endüstriyel beldeler Gemlik ilçesi, Mudanya ve Trilye'dir. Körfezde bulunan Mudanya Limanı, Türkiye'nin en büyük ikinci endüstri şehri olan Bursa'nın ihracat kapısı konumundadır (Ünlü ve Alpar, 2006). Körfezin Güney kıyılarındaki yoğun sanayileşmeye karşın, kuzey kıyısı boyunca bulunan Armutlu, Fıstıklı, Kapaklı, Karacaali, Büyükkumla ve Küçükkumla köyleri turizm merkezleridir. Toplam nüfus 129 000'i aşmaktadır ve yaz aylarında bu sayı iki katına çıkmaktadır (Ünlü ve Alpar, 2006). En yoğun nüfusa sahip ilçeler Gemlik (80 000) ve Mudanya (24 000)'dir. Gemlik Körfezi'ne yapılan toplam atıksu tahliyesi yılda 7.5 milyon m³'tür (Solmaz ve diğ., 2000). Yalnızca Gemlik ve Küçükkumla derin deniz açık atıksu boşaltım sistemine sahip iken, diğer kıyı yerleşimlerinde atıksu tahliyesi için dereler veya basit tahliye sistemleri kullanılmaktadır. Bölgedeki en önemli kirlilik kaynağı olan Karsak Çayı, yalnızca Gemlik'teki endüstri tesislerinin atık suyunu değil, aynı zamanda İznik Gölü'nün sularını da taşıyarak, Gemlik Körfezi'nin 15 km batısında bulunan Orhangazi ilçesinin de evsel ve endüstriyel atıklarını körfeze taşımaktadır (Ünlü ve Alpar, 2006). Karsak Çayı'nın taşıdığı malzeme mevsimsel olarak değişmektedir. Endüstri kaynaklı atık su girdisi yılda 13 – 20 milyon m³'ü bulmaktadır (Solmaz ve diğ., 2000).

Gemlik Körfezi'nde herhangi bir hidrotermal aktiviteye ait bulgu tespit edilmemiştir (Çağatay ve diğ., 2006; Gasperini ve diğ., 2011). Körfezde yapılan sismik araştırma seferlerinde (R/V L'Atalante, 2007; R/V Urania 2010; 2011; 2014) elde edilen CTD verileri de bunu destekler niteliktedir (Gasperini ve diğ., 2011). Bu araştırma seferleri sırasında, Kuzey Anadolu Fay hattı orta kolu üzerinde yalnızca biyogenik kökenli metan gazı çıkışları, sismik aktiviteye bağlı soğuk akılar (cold seep) ve buna bağlı karbonat bacaları oluşumlarına rastlanmıştır (Gasperini ve diğ., 2011). Körfezdeki jeokimyasal süreçler düşük sıcaklık altında devam etmektedir.

1.4 Çalışma Alanının Jeolojisi

Marmara Denizi'nin güney akaçlama havzasında, Sakarya Zonu ve Pontid İçi ve İzmir Ankara kenet kuşağı ile Miyosen yaşlı sedimanter örtüye ait kayaçlar bulunmaktadır. Güneyde İntra-Pontid kenet kuşağına ait kayaçlar tektonik dilim ve melanj şeklindeki Triyas-Paleosen yaşlı peridotit ve okyanusal volkano-sedimanter birimlerden oluşmuştur (Okay ve diğ., 1996). Bu birimler Gemlik Körfezi güneyinde

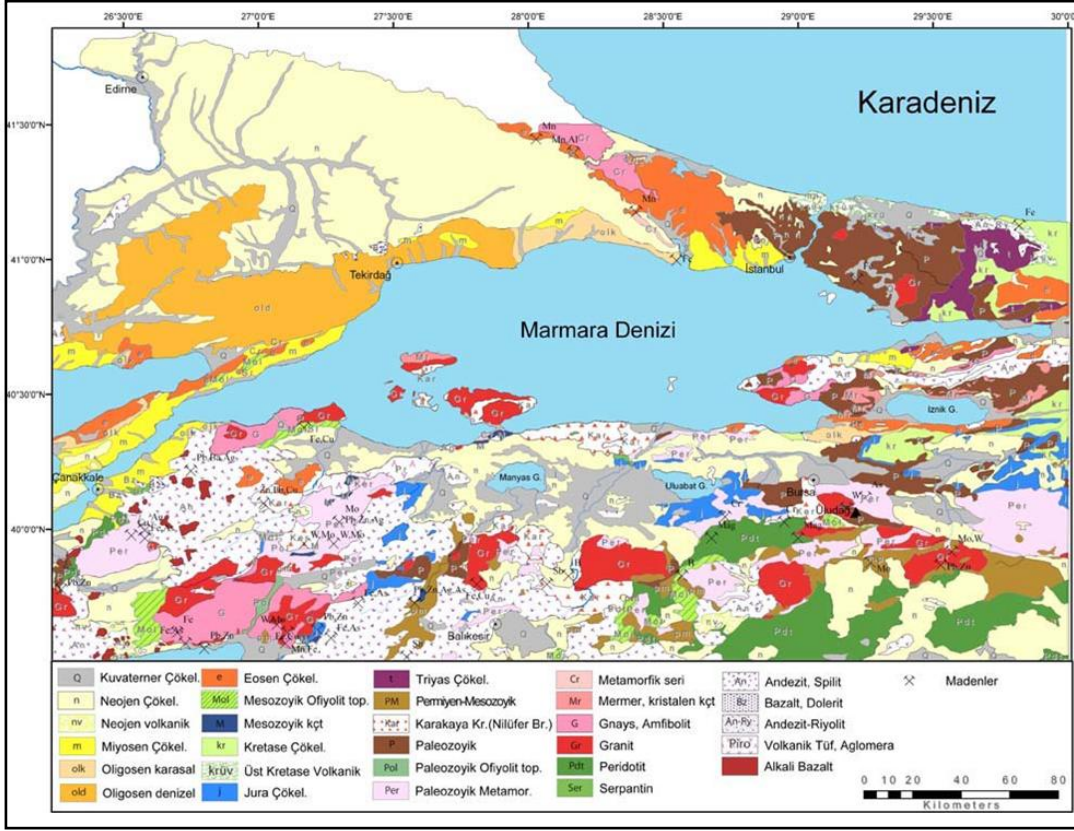
Mudanya ve Bursa-Orhaneli ve Dursunbey civarlarında yüzeyleme göstermektedir (Şekil 1.4).



Şekil 1.3 : Gemlik Körfezi batimetri haritası ve bu projede çalışılan MNTKI-13 (R/V L'Atalante, 2007), M18 ve M17 (R/V Urania) karotlarının lokasyonları (Armijo ve diğ. 2005'ten değiştirilmiştir).

Sakarya Zonu'na ait kayaçlar geç Triyas'ta bir araya gelmiş iki tektonik birlik halinde bulunmaktadır (Okay ve diğ., 1996). Bunlar, Paleozoyik yaşlı granitik ve metamorfik kayaç birliği ile Paleozoyik-Triyas yaşlı Karakaya Karmaşığı olarak bilinen eklenmiş dalma-batma kuşağı birliğidir. Granitik-metamorfik birimler, felsik gnays, kuvars-feldispat-mika şist ve bunlarla ara tabakalı amfibolit ve mermerlerden oluşmuştur. Metamorfizma yüksek amfibolit ve granulit fasiyesindedir. Bu kayaçlar Gemlik Körfezine yakınında Uludağ'da ve Armutlu Yarımadası batısında yüzeylemektedir. Sakarya zonuna ait Karakaya Karmaşığı Nilüfer, Çal, Hodul ve Orhanlar grovağı gibi birimlerden oluşmaktadır. Nilüfer biriminin çoğunluğu mafik volkanik tüf ve kırıntılardan oluşmuştur. Yüksek-basınç yeşil şist metamorfizması geçirmiştir (Okay ve diğ., 1996). Kayaçlar albit, klorit, epidot, aktinolit ve sfen içermektedir. Bazaltlar alkali nitelikte olup, titan-ojit ve kaersutit içermektedir. Bu birim, Mudanya arasında kıyı şeridinde, Manyas güney ve güneybatısında ve Bursa'nın güneybatısında yüzeylemektedir. Hodul birimi Biga ve Çan doğusunda Biga Nehri'nin akaçlama alanında yüzeylemektedir. Orhanlar Grovak'ı daha yaygın olup Karacabey kuzeyi ve Uluabat Gölü güneyinde görülmektedir. Ayrıca Oligo-

Miyosen yaştaki granitler Mustafa Kemalpaşa – Kepsut ve Balya-Manyas arasında, Uludağ ve Armutlu Yarımadası’nda görülmektedir. Eosen yaşlı bazalt ve andezitler ise Armutlu Yarımadasında geniş yüzeylenmeler göstermektedir.

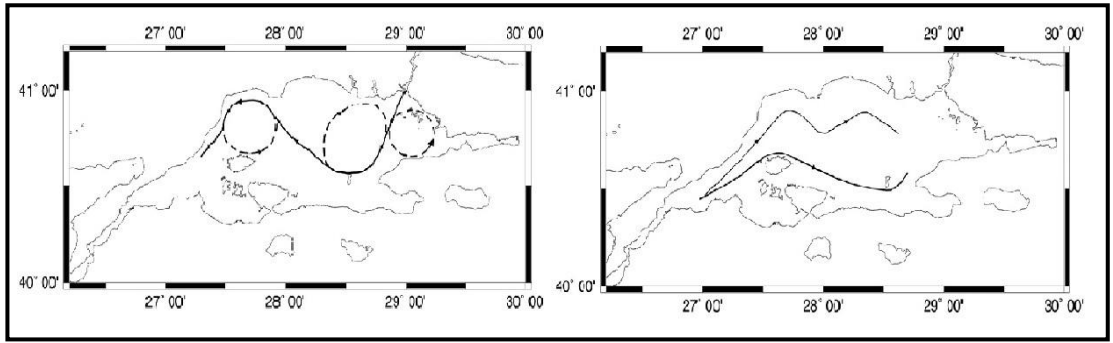


Şekil 1.4 : Marmara Bölgesi’nin basitleştirilmiş jeoloji haritası (Çağatay ve diğ., 2006). Jeoloji Türkecan ve Yurtsever (2002)’den, Okay ve diğ. (1996); Aldanmaz (2002) ‘a göre alınmıştır. Maden yatakları dağılımı Gümüş (1970)’den alınmıştır.

1.5 Marmara Denizi’nin Oşinografisi ve Hidrografisi

Marmara Denizi’nin, dolayısıyla da Gemlik Körfezi’nin oşinografisi, İstanbul ve Çanakkale Boğazları’nda kalıcı olarak bulunan iki katmanlı su tabakalanması tarafından şekillenmiştir. Tuzluluk seviyesi daha düşük (18-22 ‰ psu) Karadeniz suları İstanbul Boğazı’ndan Marmara Denizi’ne girerek üst su katmanını, tuzlu (37,5 - 38,5 ‰ ppt) ve ağır Akdeniz suları Çanakkale Boğazı aracılığıyla Marmara Denizi’ne dökülerek alt su katmanını oluşturmaktadır (Ünlüata ve diğ., 1990). Bu tuzluluk farklılığı Boğazlarda ve Marmara Denizi’nde iki tabakalı su sütunu ve akıntı sisteminin oluşmasını sağlamaktadır. Bu iki su katmanı arasında -25 m su derinliğinde kalıcı bir haloklin bulunmaktadır (Beşiktepe ve diğ., 1994; Ünlüata ve diğ., 1990).

Üst su tabakasının yenilenme zamanı 4-5 ay, alt su tabakasının yenilenme zamanı ise 6-7 yıldır (Beşiktepe ve diğ., 1994). İki su katmanının düşey olarak birbiriyle karışımının sınırlı olması sebebiyle alt su katmanının çözünmüş oksijen miktarı Çanakkale Boğazı'ndan İstanbul Boğazı'na doğru azalmaktadır. Hem üst hem de alt katmanının akıntı düzeni mevsimsel olarak değişmektedir. İstanbul Boğazı'ndan gelen üst akıntı öncelikle güneye doğru ilerlemekte, daha sonra batıya yönelenerek S şekilli bir jet akıntısı oluşturmaktadır. Bu jet akıntısı, sonbahar ve kış aylarında Karadeniz'den gelen akıntı debisinin düşmesi sebebiyle zayıflayarak İstanbul Boğazı çıkışından kuzey şelfe doğru akma eğilimi göstermektedir (Beşiktepe ve diğ., 1994).



Şekil 1.5 : Soldaki şekil, Marmara Denizi'nde yüzey suyu dolaşımı (Beşiktepe ve diğ., 1994). Sağdaki şekil, Marmara Denizi'nde dip suyu dolaşımı (Beşiktepe ve diğ., 1994).

Üst su dolaşımı, Karadeniz ile Ege Denizi arasındaki su seviyesi farkının neden olduğu antisiklonik bir döngü (gyre) oluşturmaktadır (Beşiktepe ve diğ., 1994). Güneye doğru 60-75 cm/s hızında hareket eden Boğaz akıntısı, Armutlu Yarımadası'nın kuzey-batı ucuna çarparak önce batıya ve daha sonra kuzey-batıya yönlendirilmektedir. Daha sonra ise Tekirdağ Körfezi kıyılarını izleyerek Çanakkale Boğazı'na girmektedir. Bu akıntıya bağlı olarak Çınarcık Çukurluğu batısı, Doğu Sırtı ve Orta Çukurluğu kapsayan geniş bir alan üzerinde hakim olan antisiklonik büyük bir döngü ile Adalar- Armutlu Yarımadası ve Tekirdağ Körfezi – Marmara Adası arasında sık sık tekrarlanan siklonik daha küçük döngüler oluşmaktadır (Şekil 1. 5).

Marmara Denizi hidrografisindeki en büyük mevsimsel değişiklikler şelf bölgelerinde 40 m su derinliklerinde gerçekleşmektedir (Beşiktepe ve diğ., 1993). Çanakkale Boğazı'ndan gelen Akdeniz dip suyu boğaz boyunca kanyonu takip ederek, yerçekimi ve Coriolis etkisi nedeniyle kuzey şelfin doğusuna doğru akmaktadır. Bu akıntı en belirgin olarak Tekirdağ Çukurluğu'nda izlenmektedir ve

doğu ile batı sırtları tarafından bir miktar engellenmeye uğramaktadır. Bu nedenle, öncelikle Çınarcık Havzası'nda dip suyunun durağan olmasına ve oksijence fakirleşmesine neden olmaktadır. Etkin dolaşımı engellenen alt su kütlelerinde organik maddenin bozuşması sonucu, oksijen miktarı Çınarcık Çukurluğu'nda 1-2 mg/l seviyesine düşmektedir (Ünlüata ve diğ., 1990). Dip suyu 14.5 °C'lik bir potansiyel sıcaklığa sahiptir (Ünlüata ve diğ., 1990). Bu akıntıdan göreceli olarak daha ince olan yoğun bir tabaka güney şelfe doğru akarak Gemlik Körfezi'ne ulaşmaktadır (Özsoy ve diğ., 2000). Piknoklin altında kalanda dip suyu, yoğunluk farklılaşması nedeniyle; difüzyon, adveksiyon ve tüketim mekanizmalarının iç dengesi sonucu oksijence fakir kalmaktadır. Körfezde, suda çözünmüş oksijen miktarı yaz aylarında 0,9 mg l⁻¹ iken kış aylarında düşeydeki su karışımının artması sayesinde anoksik koşulları değişerek, çözünmüş oksijen miktarı 1,3 mg l⁻¹'e yükselmektedir (Yüksek ve diğ., 2004). Yarı kapalı havza koşulları, morfolojisi ve düşük enerjili akıntı koşulları yüzünden Gemlik Körfezi'ndeki çökeller çoğunlukla ince taneli, çamurca zengin (> %90) iken kum miktarı azdır (Ünlü ve Alpar, 2006).

Gemlik Körfezi bölgesinde, çevredeki dağlık alan tarafından kontrol edilen bölgesel rüzgarlar, kış aylarında kuzeybatıdan, yılın geri kalanında ise kuzeydoğudan esmektedir ve yarı kapalı körfezin dinamiklerinde önemli rol oynamaktadır (Ünlü ve Alpar, 2006). Gemlik Körfezi, kuzeybatı ve güneybatı arasındaki banttan gelen dalgalara açıktır (Özhan ve Abdalla, 1999). Kış aylarında yüksekliği 3 m'den kısa olan baskın dalga yönü kuzeybatıdan, bahar aylarında ise yüksekliği 2 m'den az olan dalgaboyu güneybatı yöndendir (Ünlü ve Alpar, 2006). Normal hava koşullarında, körfezdeki yüzey akıntısı saat yönündedir ve ortalama akıntı hızı Gemlik körfezi girişinde 13 – 17 cm/s, körfezin merkezi ve iç bölgelerinde ise 2 – 6 cm/s'dir. Dip akıntısının ortalama hızı körfez girişinde 9 – 10 cm/s, körfezin merkezi ve iç kısımlarında ise 2,5 – 4.5 cm/s'dir (Ünlü ve Alpar, 2006).

İstanbul Boğazı'ndan Marmara Denizi'ne yıllık olarak 603 km³ su ve 12.5 x10⁵ ton askıda çökel katı ulaşmaktadır. Çanakkale Boğazı'ndan gelen yıllık su miktarı 547 km³ ve askıda malzeme miktarı 9 x 10⁵ tondur (Beşiktepe ve diğ., 1994; Baştürk ve diğ., 1991). Akıntı hızları Çanakkale Boğazı'nda 20-50 cm/s, İstanbul Boğazı'nda 10-70 cm/s'dir.

Biga, Gönen ve Kocasu çayları Marmara Denizi'ne güneyden toplam 5.80 km³/y su, ve 2.2x10⁶ t/y askıda sediman yükü taşımaktadır (EİE, 1993). Bu çayların en büyüğü

olan Kocasu, Marmara Denizi'ne gelen toplam nehir suyu girdisinin %80'i ve askıda çökel yükünün %90'ını sağlamaktadır. Kocasu, batıdan Bursa ve Uludağ civarından gelen Nilüfer Çayı ile güneyden Balıkesir civarının suyunu boşaltan Susurluk çaylarının birleşmesinden oluşmaktadır. Güneyde Karabiga yakınından denize boşalan Kocabaş Çayı ile Manyas Gölü'ne boşalan Koca Çay bulunmaktadır.

2. KULLANILAN EKİPMAN VE YÖNTEMLER

2.1 Deniz Tabanında Çökel Örneklemesi:

Gemlik Körfezi'nden 2007 yılında L'Atalante araştırma gemisiyle K 40° 23' 35.940"/D 28° 57' 31.140" lokasyonundan, -105 m derinliğinden MNTKI-13 no'lu üstü korunmuş kısa (84 cm) su/sediman ara yüzey (interface) karotu; yine Gemlik Körfezi'nden 2010 yılında Urania araştırma gemisiyle K 40° 45' 51.56''/ D 29° 06' 31.59'' lokasyonundan, -70,9 m derinlikten M - 17 no'lu üstü korunmuş kısa (77,6 cm) ve K 40° 44' 04.70''/ D 29° 02' 36.77'' lokasyonundan, -87,7 m derinlikten M-18 no'lu üstü korunmuş kısa (77 cm) ara yüzey (interface) karotları alınmıştır. Karotların alındığı lokasyonlar batimetri haritasında (Şekil 1.4) gösterilmiştir. Karotlar; 9 cm'lik çapta ve 1.2 m uzunluğunda karot borularıyla 1.2 tonluk ağırlıklı sistemle çalışma alanından alınmıştır.

EMCOL (Eastern Mediterranean Centre for Oceanography and Limnology) Soğuk Karot deposunda 4°C'de muhafaza edilen karotların tez çalışması kapsamında litolojik tanımlaması yapılmış, fiziksel özellikleri (manyetik duyarlılık, P-dalga hızı ve gama-yoğunluk) için çok sensörlü karot log alıcısı (Geotek MSCL) ile 0.5 cm çözünürlükle; jeokimyasal çoklu element analizleri için XRF (ITRAX X ışını Floresans) tarayıcısı ile MNTKI-13, M-17 ve M-18 karotları için 2 mm çözünürlükle taranmıştır. Bu analizlerin ardından karotlar arşivlenmek üzere tekrar soğuk karot deposuna yerleştirilmiştir. Örneklemeye için hazırlanan yarım karotlar 25 cm'ye kadar 1 cm aralıklarla, 25 – 50 cm arasında 3 cm'de 1 cm aralıklarla ve 50 cm altında 5 cm'de 1 cm aralıklarla örneklenmiştir. Örneklenen çökeller, Freeze-Dryer'da – 60 °C'de vakumlanarak 2'şer günlük sürelerde kurutulmuş ve havanda dövülerek homojenleştirildikten sonra ağır metal konsantrasyonlarının belirlenebilmesi için ICP MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer) analizleri, toplam inorganik ve toplam organik karbon analizleri yapılmıştır. MNTKI-13 karotundan alınan örnekler, radyonüklid analizleri, $\delta^{13}\text{C}$ ‰ ve $\delta^{15}\text{N}$ ‰ analizleri ve C/N oranı analizleri için hazırlanmıştır. Örnekler ICP – MS analizleri için Canada'da bulunan Acme Analytical laboratuvarlarına gönderilmiştir. Radyonüklid analizlerindeki porozite

hesapları için, örneklenen seviyelerin öncelikle yaş ağırlıkları ve kurutulduktan sonraki ağırlıkları kaydedilmiştir. Radyonüklid analizleri, Çekmece Nükleer Araştırmalar Enstitüsü Radyoizotop Laboratuvarları'nda gerçekleştirilmiştir. $\delta^{13}\text{C}$ ‰ ve $\delta^{15}\text{N}$ ‰ analizleri için örnekler Arizona Üniversitesi Duraylı İzotop Laboratuvarına gönderilmiştir. C/N analizleri için örnekler %30'luk konsanstre HCl uygulanarak inorganik karbonun tamamen eliminasyonu sağlanmış, örneklerdeki HCl, Eppendorf santrifüj yardımıyla uzaklaştırılmıştır. Tekrar kurutulan 32 adet örneğin C/N analizleri CHNS – O elemental analiz cihazı ile İstanbul Üniversitesi İleri Analizler Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Litolojik tanımlama sırasında MNTKI-13 karotunun üst 5 - 8 cm arasında 1-2 mm kalınlığında ve M-18 karotunun 0 - 5 cm'i arasında 1-2 mm kalınlığında üst seviyelerinde belirgin beyaz bantlar gözlemlenmiştir. M-18 karotunun üst 2 cm seviyesinden smear-slide (ince kesit) ile çamur örneği alınmış, kesit SEM (scanning electron microscope) mikroskobu ile incelenmiştir. Radyokarbon (^{14}C) yaşlarının hızlandırılmış kütle spektrometresi (AMS) yöntemiyle belirlenmesi için M-17 karotundan 51 cm ve 59,5 cm seviyelerinden ve M-18 karotundan ise 72 cm seviyesinden alınan bivalv örnekleri yıkanıp kurutularak Beta Analytical laboratuvarlarına gönderilmiştir (ABD).

MNTKI-13 karotunun arşiv yarısı da, analiz çeşitliliğinden ve örnek yetersizliğinden dolayı örneklenmiştir. M-17 karotunun üst 2 cm bölümündeki çökellerin su muhtevası çok yüksek olduğu için, örnekleme sırasında kaybedilmiştir.

2.2 Jeokimya Analizleri

2.2.1 XRF karot tarayıcısı analizleri

EMCOL Karot Analizi Laboratuvarında bulunan X-ray fluorescence (XRF), yarım (split) karotları tahrip etmeden, çökellerin detaylı jeokimyasal çoklu element analizlerinin yarı kantitatif olarak yapılmasını sağlar. Ayrıca, tabakalanma karakterinin, gözle tespit edilemeyen laminasyonların, optik ve mikro-radyografik görüntülerinin yüksek uzamsal çözünürlükte elde edilmesini sağlar (Croudace ve diğ. 2006). ITRAX karot tarayıcı, 50 μm piksel⁻¹ maksimum çözünürlüğe sahip optik kamera, lazer topoğrafik tarayıcı (karot yüzeyi için), X-ışını kamerası (iletilen X-ışınlarının yoğunluğunun ölçümü) ve XRF detektör sistemden oluşur (Şekil 2.1).

ITRAX karot tarayıcısı ile üç tür analiz gerçekleştirilmiştir:

1. XRF (X-ışınları floresans = X-ray fluorescence) yöntemi: Çökel yüzeyinin yoğun X- ışınına maruz bırakılması sonucu mm veya μm çözünürlüğünde, çökellerin element bileşimi ve konsantrasyonları tespit edilir. X-ışını yayınımları ile atomun iç kabuğundan elektron koparılmasıyla oluşan boşluk dış kabuktan gelen elektron ile doldurulur ve elektron elektromanyetik radyasyon şeklinde artan enerjisini bırakır. Elektron kabukları arasındaki enerji farkına eşit olan bu artık enerji, X-ışınları olarak görülür. Bu nedenle her bir kabuk çifti kendine özgü radyasyon yaratır, yani her atom kendine özgü enerji ve dalgaboyu spektrumunu oluşturur. Karotun yüzeyindeki çok ince bir tabakadan yayılan karakteristik X-ışınlarının etkileşim derinliği, her bir element için, radyasyonun dalgaboyuna ve matriksin kimyasal bileşimine göre farklılık gösterir (Jenkins ve De Vries, 1970). Al ve Si gibi hafif elementlerin tespit edilme aralığı, uzun süren sayım zamanı gerektirirken (derinlik birkaç μm); Fe ve Rb gibi ağır elementler için bu zaman çok daha kısadır (derinlik birkaç yüz μm , Jansen, 1998). ITRAX sistemi tarafından sağlanan QSpec yazılımı, standard çakıştırma (fitting) yöntemlerini kullanarak elementlerin pik yaptığı alanları spektrumdan tespit etmeye yardımcı olur. Her pik, düşük enerjili kısımları üssel olarak azalan Gauss fonksiyonu ile tanımlanır. X-ışını spektrumundan tespit edilen elementler (S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, vb.) veya aralarındaki oranlar çizdirilerek yorum yapılır. Ancak bunlarla birlikte, organik madde varlığı, gözeneklilik değişimleri, su içeriği, tane boyu gibi iç etkenler ve karotun suyunu kaybetmiş olması, dolayısıyla karotta çatlakların oluşması gibi dış faktörler floresans radyasyonunun üretimi ve tespitini olumsuz yönde etkileyebilir. Klastik sedimantoloji çalışmalarında, biyojenik (Ca, Sr v.b) ve silisiklastik (Al, Ti, Fe v.b) oran karşılaştırılması yapılarak denizel ortamlara yüksek miktarda terijjenik kökenli çökelme tespit edilebilir. XRF element profillerinin (Al, Si, P, S, Cl, Ar, K, Sc, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Ge, Ga, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Cd, Nb, Mo, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Ta, W, Pb, U, Th) elde edilmesi için 0,5 mm örnekleme aralıklarında ve 10 s'lik etki sürelerinde Mo tübü (X-ışını tübü) kullanılarak taranmıştır. XRF ile karot boyunca analiz her 200 μm de bir ayrıntıda gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde karot boyunca zaman içerisinde çökelme havzası ve havzanın drenaj alanında oluşan ortamsal değişimlerin kayıtları incelenmiştir.

2. X-ışınları radyografisi (X-ray radiography): Bu teknik, X-ışınlarının sedimanlara iletimindeki farklılığa dayanır (Bouma, 1969). Bu iletim sırasında X-ışınları,

sedimanın genel yoğunluğuna bağlı olarak soğrulurken tane boyu ve litojenik içerikten (karbonat ve silis) etkilenir. Ayrıca, ışın soğrulması, su içeriğindeki ve gözeneklilikteki değişim gibi fiziksel parametrelerden de etkilenir. Bu teknik ile karotlar 20 µm de bir taranarak sayısal sedimanter yapı (tabakalanma yapısı ve laminasyon gibi) görüntüleri alınmıştır. X-ışını radyografi görüntüleri sediman yoğunluğuna yani kabaca tane boyu dağılımına ait bilgi içermesiyle birlikte biyotürbasyonların, sedimanter birim, fasiyeslerin ve lamilanaların tespitinde kullanılır.

3. Üç ana renk dalga bandında sayısal renk görüntüleri ile yine karot boyunca zaman içerisinde oluşmuş tabakalanma ve laminasyon ve buna neden olan ortamsal değişimler saptanmaktadır.



Şekil 2.1 : ITU-EMCOL laboratuvarındaki ITRAX mikro XRF karot tarayıcısı (Croudace v.d., 2006).

2.2.2 Toplam organik karbon ve inorganik karbon analizleri (TOK-TİK)

Çökel örneklerindeki toplam organik karbon ve inorganik karbon değerleri, Shimadzu TOK/TİK Analizör kullanılarak EMCOL Sedimantoloji Laboratuvarı'nda ölçülmüştür.

Cihazın kalibrasyonu için; toplam karbon analizi (TK) bölümünde sırasıyla 10, 20 ve 40 mg potasyum hidrojen ftalat (KHP) [$C_6H_4(COOK)(COOH)$] yakılarak, Toplam İnorganik Karbon (TİK) bölümünde ise sırasıyla 20, 40 ve 80 mg sodyum hidrojen karbonat ($NaHCO_3$) yakılarak elde edilen kalibrasyon eğrileri ile metod oluşturulmuştur. Kalibrasyon katsayısı, $R^2 = 1.0$ ve 0.99 'dan daha iyidir. Oluşturulan metoda göre, toplam karbon, inorganik karbon ve toplam karbon ile inorganik oranı

arasındaki fark ($TOK (wt \%) = TK (wt \%) - TİK (wt \%)$) olacak şekilde hesaplanarak analizler gerçekleştirilmiştir.

Üç karottan (MNTKI – 13, M – 18 ve M – 17) 0 - 25 cm arası, 1 cm aralıklarla, 25 – 50 cm arasında 3 cm’de 1 cm aralıklarla ve 50 cm altında 5 cm’de 1 cm aralıklarla alınan örnekler Freeze Dryer’da kurutulmuş, agat havanda öğütülerek toz haline getirilmiştir. Her bir örnekten 40 mg tartılarak 900 °C’lik fırında sterilizasyonu gerçekleştirilen seramik kapların içinde Shimadzu ölçüm cihazına yerleştirilmiştir.

Toplam inorganik karbon analizinden hemen önce örneklerdeki karbonatın karbondioksite dönüştürülmesini sağlayan % 85’lik fosforik asit örneklerle ilave edilmiştir. Toplam organik karbon ölçümünün yapılacağı kabın üzerine bir miktar kuvars pamuğu yerleştirilmiştir.

Shimadzu katı numune yakma ünitesinin çalışma prensibi, 900 °C’de katalitikli yanma oksidasyonudur. Bu yüzden cihaz, bir oksijen tüpüyle bağlantılıdır. Örneklerin, toplam karbon analizleri için 900°C’de; toplam inorganik karbon analizleri 200°C’de gerçekleşen yanma işleminin ardından ortaya çıkardıkları karbondioksit (CO_2) miktarları infrared detektör aracılığıyla hassaslığı % 95 olan cihaz tarafından ölçülür ve karbon içerikleri tespit edilir. Analizler sonucunda toplam organik karbon ve toplam inorganik karbon ağırlıklarını yüzde cinsinden ifade eden grafikler oluşturulmuştur. Bu analizler için tekrarlılık hesapları Tablo 2.1’de sunulmuştur.

Tablo 2.1 : TOK ve TİK analizleri için tekrarlılık hesapları

Derinlik (cm)	TOK (%) Ortalama	TİK (%) Ortalama	Standard sapma TOK	Standard sapma TİK
8	1,74	0,47	0,10	0,10
9	1,97	0,35	0,30	0,03
10	1,75	0,43	0,10	0,03

2.2.3 Fiziksel Özellikler

2.2.3.1 Çok Sensörlü Karot Log Alıcısı (MSCL: Multi Sensor Core Logger) Analizleri

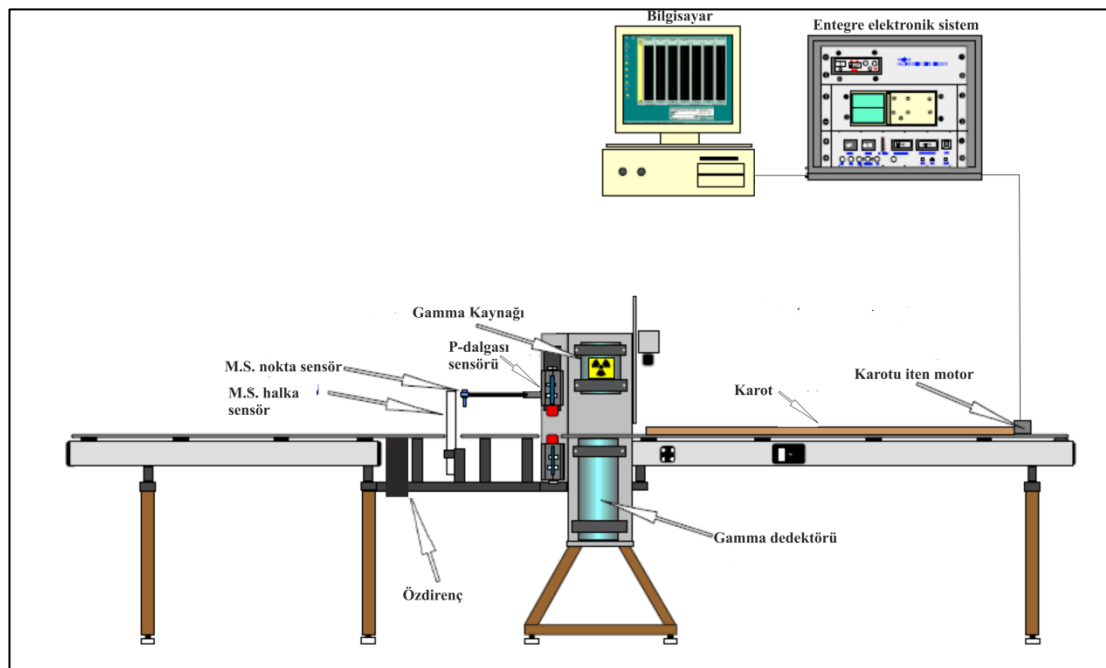
Çok Sensörlü Karot Loglayıcısı (Multi Sensor Core Logger - MSCL), değişik koşullar altında çökel karotlarında çeşitli fiziksel özellikleri, hızlı, doğru ve otomatik olarak jeofizik ölçümleri ile sağlamaktadır (Şekil 2.2). Tamamen otomatikleştirilmiş karot tarama işleminin kontrolü ve verilerin işlenmesi için ‘Windows’ işletim sistemi

tabanlı bir yazılım ve bu yazılımın kurulu olduğu masaüstü bilgisayar kullanılmaktadır. Ölçümlerin karot boyunca çözünürlüğü istenildiği şekilde seçilebilmekte olup, bu çalışmada M17 ve M18 karotları için 0,5 cm, MNTKI-13 karotu için 0,4 cm ölçüm aralığı seçilmiştir.

Cihaz yere sabitlenmiş ayaklar üstünde yer almaktadır. Cihazın üzerinde bulunan ray ve itici sistem ile her karotun boyu otomatik olarak ölçülmekte ve kullanıcı tarafından tanımlanmış olan adım aralığı ile karotlar sabit sensörlere doğru itilmektedirler. Birbirini takip eden karot bölümleri raylar üzerine elle yerleştirilir ve bilgisayar aracılığı ile işleme sokulur. Böylece aynı karota ait tüm karot parçaları birbirinin devamı olarak ölçülür ve bu ölçüler gerçek zamanlı grafik olarak izlenmektedir. Cihaz üzerine monte edilmiş sensörler, P-dalgası, gama yoğunluk, elektrik özdirenç, manyetik geçirgenlik sensörleridir. Elde edilen verinin kalitesi; karotun ve ortamın sıcaklığı, karotun suya doygunluğu, karotun çeperlerinde boşluk olmaması ve sensörlerin hassaslığıyla ilişkilidir. Başlıca MSCL ölçüm bileşenleri şunlardır:

1. Karot kalınlığı: Bu ölçüm, P dalgası sensörü üzerinde yer alan mekanik olarak yaya tutturulmuş bir çift yerdeğiştirme sensörü ile 0.01 mm hassasiyetle yapılmaktadır.
2. Sıcaklık: Bu ölçüm, laboratuvar sıcaklığını veya her bir karotun sonunda karot içerisine sokularak, karot sıcaklığının probu ile yapılmaktadır. Sıcaklık ölçümlerinin hassasiyeti 0.01°C dir.
3. P-Dalgası hızı: P-Dalgası ölçümleri “Acoustic Rolling Contact Transducer” olarak adlandırılan döner akustik sistem ile yapılmaktadır. Bu sistem özellikle karot tarama işlemi için geliştirilmiştir ve baskın frekansı 230 kHz dir. Bu sistemin diğer eski sabit transduser sistemlerinden farkı etrafındaki içerisinde sıvı bulunan döner muhafaza sayesinde başka bir akustik temas arttırıcı sıvı kullanmadan akustik teması arttırmasıdır. Ölçümler 50 ns mertebesinde doğruluğa sahiptir ki bu da karot kalınlığına ve kalitesine bağlı olarak yaklaşık % 0.5 hata miktarına denktir. Ölçümlerin kalibrasyonu içerisinde sıcaklığı ve hızı bilinen damıtılmış su bulunan karot borusu ile yapılmıştır.
4. Gama yoğunluk (GD): Yoğunluk, Compton saçılması prensibine dayanarak karot içerisinden geçen gama ışınlarının soğrulmasına göre ölçülür. Kısmi enerji kaybıyla

Bu çalışmada yarım karotlarda 5mm'den daha iyi çözünürlükte ölçüm yapılabilen Bartington MS2E nokta sensörü kullanılmıştır.



Ölçümlere başlanmadan önce ölçüm yapılacak olan karotun özelliklerine göre her bir sensörün kalibrasyonun yapılması gereklidir. Ölçümler için kalibrasyon özdirenci bilinen değişik konsantrasyonlarda tuz içeren tuzlu su standartları kullanılarak yapılmıştır.

2.2.4 ^{14}C yaş tayinleri

^{14}C yaş tayinleri AMS (accelerator mass spectrometry) yöntemi ile Beta Analytical laboratuvarlarında yaptırılmıştır. Bunun için karotlardan seçilen bivalve örnekleri diğer çökel malzemesinden yıkanarak arındırılmıştır. Yaşlar ^{13}C düzeltmesi yapıldıktan sonra günümüzden önce (G.Ö.) ^{14}C yılı olarak hesaplanmış ve hata payları $\pm 1\sigma$ olarak tesbit edilmiştir. Takvim yılına göre kalibre edilmiş yaşlar Marmara denizi için yaklaşık 400 yıl olarak bilinen rezervuar düzeltmesi yapıldıktan sonra (Siani ve diğ., 2000), Reimer ve diğ. (2004)'e göre hesaplanmıştır.

2.2.5 ^{210}Pb ve ^{137}Cs analizleri

^{210}Pb ve ^{137}Cs radyonükleid analizleri Küçükçekmece Nükleer Araştırmalar Enstitüsü (ÇNAEM) radyoizotop laboratuvarlarında sırasıyla alfa spektrometre ve gama spektrometre kullanılarak yapılmıştır (Appleby ve Oldfield, 1983). Bu radyoizotopların yarı ömürleri ^{210}Pb için 22.26 yıl, ^{137}Cs için 30.17 yıldır. Günümüzde ^{210}Pb metodu, modern oşinografide deniz tabanı çökellerini tarihlendirmede yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. ^{210}Pb , ^{238}U 'in radyoaktif bozunma serisi içinde doğal olarak meydana gelen radyonüklidlerinden birisidir. Çökel içinde bulunan ^{210}Pb hızlı bir şekilde denge oluşturur ve bu tip tarihleme çalışmalarında ilgi duyulan zaman skalasında sabit kalır. Çökelerde var olan ^{210}Pb 'a destekli (supported), buna karşılık atmosferdeki ^{222}Rn 'un bozunması ile meydana gelen ^{210}Pb 'a desteksiz (unsupported veya excess) ^{210}Pb denir. Desteksiz (unsupported) ^{210}Pb sedimantasyon hızı hesaplamasında ve yaş tayininde kullanılır.

Toprakta var olan ^{226}Ra 'un bozunmasıyla gaz haline geçen ve atmosfere sızan ^{222}Rn , bir dizi kısa yarı ömürlü bozunmalardan sonra nispeten daha uzun yarı ömürlü partikül halindeki ^{210}Pb 'a dönüşür. Parçacık-reaktif özelliği nedeniyle bu element atmosferde 30 günden daha az bir zamanda deniz ve göllerin tabanında çökelerde desteksiz (unsupported veya excess) ^{210}Pb 'u meydana getirirler. Bundan dolayı deniz tabanında oluşan atmosferik kökenli ^{210}Pb , deniz tabanında zaten var olan ^{226}Ra 'dan kaynaklanan ^{210}Pb 'a ilave olur. Böylece çökel parçacıklarına yapışan ^{210}Pb , sediman kayıtlarında herhangi bir yere hareket etmeksizin kalır. Desteksiz ^{210}Pb aktivitesi sedimanda zaten var olan ^{226}Ra 'dan kaynaklanan destekli (supported) ^{210}Pb aktivitesinin toplam ^{210}Pb aktivitesinden çıkartılması ile bulunur. Böylece dip

çökellerinin tarihlendirilmesi işlemi, uygun matematik modellerin yardımı ile çökel karotunun her bir dilimindeki ^{210}Pb ve ^{226}Ra radyonüklid konsantrasyonlarının tayini esasına indirgenir. ^{210}Pb son 100-150 yıl hakkında bilgi verir (Appleby ve Oldfield, 1992). Sedimanda depolanan ^{210}Pb 'nin aktivitesi radyoaktif bozuşma kanununa göre derinlikle geometrik (üstel) olarak azalır ve bu azalma ^{226}Ra 'dan kaynaklanan ^{210}Pb 'nin konsantrasyonuna ulaşınca kadar devam ederek sabit kalır. Bu değer bize çökeldaki ^{226}Ra 'a bağlı doğal (destekli) seviyeyi verir.

Bu çalışmada CRS: “Constant Rate of unsupported ^{210}Pb Supply” modeli kullanılmıştır. CRS'e göre herhangi bir yerdeki ^{210}Pb 'un atmosferik depolanmasında coğrafik ve meteorolojik faktörlerin etkili olduğu ve bunun birkaç yılın ortalaması alındığında sabit olduğu varsayılır. CRS modelinde başlangıçtaki ($t=0$) desteksiz ^{210}Pb aktivitesi kütle derinliği (Mass Depth) veya x derinliğiyle ters orantılı olarak azalır. CRS modeline göre x derinliğindeki çökelin yaşı aşağıda verilen denklemlerle hesaplanır (Appleby and Oldfield, 1983) :

$$A_{\text{Pb-210ex.}} = A_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t} \quad (2.1)$$

^{137}Cs yapay bir radyonükliddir. Çevreye nükleer fizyon reaksiyonları sonucu ve özellikle 1945'den sonraki atom bombası denemeleri ve reaktör kazaları (örneğin Çernobil) ile karışmıştır. Bu radyonüklid 30.17 yıllık yarı ömrü ile çökellerde üstten alta doğru bir konsantrasyon azalması gösterir. Ayrıca pik gösterdiği en önemli çökel seviyesi 1986 Çernobil kazası ile ilgilidir. Bu özellikleri genç çökellerin yaşlandırılmasında kullanılmaktadır.

2.2.6 İndüktif olarak eşleştirilmiş plazma – kütle spektrometresi (ICP-MS) yöntemi ile element analizleri

ICP MS analizi, pek çok analiz yöntemine göre çoklu element tayini, analiz hızı ve dedeksiyon limitleri açısından avantaj sağlamaktadır. ICP teknolojisi, atomik emisyon spektroskopisi ile aynı prensipler üzerine kurulmuştur. Örnekler, yüksek sıcaklıktaki argon plazma içerisinde nötr elementlere ayrışır ve bu elementlerin kütle/yük oranlarına göre analiz edilirler. Bir ICP-MS analizi dört ana süreçte gerçekleşir: ilki, örneğin alınması ve aerosol oluşturulması, ikincisi argon plazma tarafından iyonize edilmesi, üçüncüsü kütle ayrımı ve dördüncüsü dedeksiyon sistemi ile ölçülmesi.

1. Sulu örnekler bir çeşit nebulizör aracılığıyla yüksek hızdaki argondan geçerek çok ince taneli bir buğu haline dönüştürülürler. Oluşan aerosol bir püskürtme odacığına geçer ve bu odacıkta daha iri damlalar bir drenaj yardımıyla ayrılır (Jarvis ve diğ., 1992). Genellikle, oluşan buğunun yalnızca %2'si püskürtme odacığından geçebilir (Olesik, 1996).
2. Plazma/örnek iyonizasyonu: Örnek nebulizörden geçip kısmi olarak çözünürleştirildiğinde daha çok argon gazıyla karışır. Çift sarmallı bir bobin radyo frekansını ısınmış argon gazına iletir ve argon plazma ateşi oluşturur. Sıcak plazma kalan çözücülerini uzaklaştırır ve örneğin atomizasyonu sonrası iyonizasyonunu gerçekleştirir (Jarvis, 1992).
3. ICP – MS arayüzü: Atomizasyon/iyonizasyon atmosferik basınç altında gerçekleştiğinden, ICP ve MS bileşenleri arasındaki arayüz MS sistemi için vakum ortamı yaratması açısından önem taşımaktadır. İyonlar, 1 mm yarıçapındaki küçük bir açıklık boyunca akarak vakum sistemine pompalanırlar.
4. Kütle spektroskopisi: İlk aşamada, iyonlar plazmadan pompalı bir ekstraktör aracılığıyla ayrılırlar. Bir iyon ışını oluşturularak ana üniteye odaklanır. DC ve AC voltajları belirli değerlerde olduğundan yalnızca bir iyon metal çubuklar arasından yoluna devam edebilecektir ve diğerleri bu yoldan ayrılmaya zorlanacaktır. Bu iyonun belirli bir m/z (kütle/yük) oranı olacaktır. Farklı kombinasyonlardaki voltajlar farklı m/z oranlarına sahip iyonların dedeksiyonunu sağlayacaktır.

Tablo 2.2 : Dedeksiyon limitleri

Elementler	Dedeksiyon	Üst Limit
Ag	0.1 ppm	200 ppm
Al	0.01 %	20 %
As	1 ppm	10000 ppm
Au	0.1 ppm	200 ppm
Ba	1 ppm	10000 ppm
Be	1 ppm	1000 ppm
Bi	0.1 ppm	4000 ppm
Ca	0.01 %	40 %
Cd	0.1 ppm	4000 ppm
Ce	1 ppm	2000 ppm
Co	0.2 ppm	4000 ppm
Cr	1 ppm	10000 ppm
Cu	0.1 ppm	10000 ppm
Fe	0.01 %	60 %

Tablo 2.2 (devam) : Dedeksiyon limitleri

Hf	0.1 ppm	1000 ppm
In	0.05 ppm	1000 ppm
K	0.01 %	10 %
La	0.1 ppm	2000 ppm
Li	0.1 ppm	2000 ppm
Mg	0.01 %	30 %
Mn	1 ppm	10000 ppm
Mo	0.1 ppm	4000 ppm
Na	0.001 %	10 %
Nb	0.1 ppm	2000 ppm
Ni	0.1 ppm	10000 ppm
P	0.001 %	5 %
Pb	0.1 ppm	10000 ppm
Rb	0.1 ppm	2000 ppm
Re	0.005 ppm	100 ppm
S	0.1 %	1000 %
Sb	0.1 ppm	4000 ppm
Sc	1 ppm	200 ppm
Se	1 ppm	1000 ppm
Sn	0.1 ppm	2000 ppm
Sr	1 ppm	10000 ppm
Ta	0.1 ppm	2000 ppm
Te	0.5 ppm	1000 ppm
Th	0.1 ppm	4000 ppm
Ti	0.001 %	10 %
Tl	0.5 %	10000 ppm
U	0.1 ppm	4000 ppm
V	4 ppm	10000 ppm
W	0.1 ppm	200 ppm
Y	0.1 ppm	2000 ppm
Zn	1 ppm	10000 ppm
Zr	0.1 ppm	2000 ppm

Çökel örnekleri $\text{HNO}_3 + \text{HCl}_4 + \text{HF}$ asit karışımında toplam çözünürleştirilmiştir. Daha sonra seyreltik Kral Suyunda ($\text{HCl} - \text{HNO}_3$) çözeltiye alınan örnek çözeltileri, Acme Analitik Laboratuvarlarında ICP – MS yöntemi ile analiz edilmiştir (ACME, 2013). Analizlerin tekrarlılığı (precision) ve doğruluğu (accuracy), genel olarak analizi yapılan tüm elementler için %95 güvenirlikle %8'den daha iyidir. ICP MS analizleri ile ilgili dedeksiyon limitleri Tablo 2.2'de, analiz sonuçları Tablo 2.3'te, tekrarlanan örnek bilgileri Tablo 2.4'te verilmiştir.

Tablo 2.3 : Kullanılan standartların ICP – MS yöntemi ile analiz sonuçları ve kabul edilen değerleri

Element	STD OREAS24P (1)	STD OREAS24P (2)	STD OREAS24P (3)	STD OREAS24P (4)	STD OREAS45E (1)	STD OREAS45E (2)	STD OREAS45E (3)
Mo (ppm)	1.5	1.4	1.3	1	2.4	2.2	2.4
Cu (ppm)	48.4	48.5	50.5	47.7	807.4	766	810.2
Pb (ppm)	2.9	3.1	2.9	3	18.4	19.4	19.2
Zn (ppm)	111	108	108	109	47	42	45
Ag (ppm)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.3	0.4	0.3
Ni (ppm)	138.3	141.9	141.9	141	496.1	459.8	486.4
Co (ppm)	42.8	42.3	43.8	43.1	59	61.3	56.6
Mn (ppm)	1093	979	1077	1090	525	521	517
Fe (%)	7.54	7.66	7.41	7.58	25.17	26.74	25.69
As (ppm)	1	2	1	2	16	16	17
U (ppm)	0.6	0.6	0.6	0.6	2.1	2.2	2.1
Au (ppm)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Th (ppm)	2.5	2.9	2.9	2.9	10.4	11.5	14.5
Sr (ppm)	361	358	347	356	13	12	15
Cd (ppm)	<0.1	<0.1	0.2	<0.1	<0.1	0.1	0.1
Sb (ppm)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.9	0.8	1
Bi (ppm)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	0.3	0.4
V (ppm)	170	163	170	170	336	319	338
Ca (%)	5,87	5,8	5,71	5,77	0,06	0,06	0,06
P (%)	0.119	0,132	0.118	0.126	0,033	0.032	0.032
La (ppm)	17.7	18.4	17.4	17.6	6.2	5.9	11.2
Cr (ppm)	180	208	183	185	950	968	1000
Mg (%)	4.2	4.05	4.05	4.1	0.15	0.16	0.15
Ba (ppm)	274	280	266	268	245	238	242
Ti (%)	1.106	1.025	1.027	1.029	0.562	0.515	0.536
Al (%)	7.77	7.86	7.3	7.63	6.71	6.5	6.7
Na (%)	2.464	2.505	2.476	2.551	0.052	0.05	0.048
K (%)	0.65	0.63	0.62	0.62	0.33	0.31	0.31
W (ppm)	0.3	0.4	0.4	0.4	1	1	1
Zr (ppm)	134.6	130.7	126.1	129.9	98.6	95.4	92
Ce (ppm)	36	37	34	35	15	16	23
Sn (ppm)	1.2	1.4	1.5	1.6	1.2	1.3	1.3
Y (ppm)	20.6	19.9	20.4	21.1	5.5	5.3	7.7
Nb (ppm)	17.8	17.4	17.2	17.2	6.1	6	5.9
Ta (ppm)	1	1.1	1	1.1	0.6	0.5	0.5
Be (ppm)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Sc (ppm)	20	20	20	21	89	89	97
Li (ppm)	7.5	7	7.2	7.4	6.6	6.9	6.1
S (%)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Rb (ppm)	20.4	21.8	20.7	20.6	19.2	17.8	21.1
Hf (ppm)	3.2	3.1	3.1	3.3	2.8	2.9	3.1
In (ppm)	0.07	0.06	<0.05	<0.05	0.14	0.05	0.09
Re (ppm)	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Se (ppm)	<1	<1	<1	<1	2	3	2
Te (ppm)	<0.5	<0.5	1.4	0.7	<0.5	<0.5	<0.5
Tl (ppm)	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5

Tablo 2.4 : Tekrarlanan analiz sonuçları

Element	Birim	Dedeksiyon Limiti	Analiz 1	Analiz 2	Analiz 1	Analiz 2	Analiz 1	Analiz 2	Analiz 1	Analiz 2
Mo	ppm	0,1	0,5	0,6	0,5	0,5	0,3	0,5	0,4	0,4
Cu	ppm	0,1	37,7	36,3	34,2	34,4	33,4	36,3	33,1	36,8
Pb	ppm	0,1	38,2	38,3	28,7	30	39,8	41,6	33,5	34
Zn	ppm	1	95	101	90	91	96	93	90	90
Ag	ppm	0,1	0,2	0,1	<0.1	<0.1	0,1	0,1	<0.1	0,1
Ni	ppm	0,1	156,8	158,1	143,3	151,4	140,7	150,4	153,7	158
Co	ppm	0,2	22,9	23,2	23,3	23,2	21,3	21,5	23,3	23,3
Mn	ppm	1	1825	1798	703	699	1170	1226	980	1054
Fe	%	0,01	4,52	4,59	4,79	4,78	4,48	4,73	4,76	4,86
As	ppm	1	15	14	16	16	13	13	16	17
U	ppm	0,1	2,7	2,8	2,1	2,2	2,2	2,4	2,7	2,6
Au	ppm	0,1	<0,1	<0,1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Th	ppm	0,1	12,2	11,8	6,9	7,1	9,2	10,7	11,1	11
Sr	ppm	1	175	178	163	169	162	165	171	178
Cd	ppm	0,1	<0,1	0,1	<0.1	0,1	<0.1	0,2	<0.1	0,3
Sb	ppm	0,1	2,1	2,5	1,4	1,7	2	2	1,6	1,7
Bi	ppm	0,1	0,6	0,5	0,4	0,5	0,4	0,4	0,6	0,5
V	ppm	1	117	116	129	127	122	128	128	130
Ca	%	0,01	3,34	3,29	3,7	3,72	3,2	3,39	3,64	3,66
P	%	0,001	0,056	0,054	0,053	0,054	0,051	0,054	0,047	0,051
La	ppm	0,1	24,5	24	17	17,9	19,8	22,2	23,3	23
Cr	ppm	1	160	159	139	141	135	151	138	144
Mg	%	0,01	2,61	2,52	2,39	2,38	2,38	2,5	2,5	2,53
Ba	ppm	1	288	298	241	247	258	266	259	270
Ti	%	0,001	0,366	0,374	0,395	0,412	0,358	0,371	0,367	0,383
Al	%	0,01	7,52	7,21	7,41	7,44	7,04	7,52	7,43	7,68
Na	%	0,001	2,568	2,507	2,207	2,215	2,562	2,646	2,353	2,383
K	%	0,01	2,17	2,18	1,91	1,93	1,79	1,99	1,92	2,21
W	ppm	0,1	2,5	2,4	1,7	1,5	1,9	2	1,9	2,2
Zr	ppm	0,1	64,3	60,7	73,8	74,1	63,6	68,4	67,7	69,6
Ce	ppm	1	50	50	34	37	39	45	47	47
Sn	ppm	0,1	3,1	3,1	2,3	2,3	3,3	3,5	2,4	2,5
Y	ppm	0,1	15,4	15,2	13,8	15	14,7	16,4	16,9	16,9
Nb	ppm	0,1	10,3	10,8	9	9,2	9,2	9,7	9,4	9,4
Ta	ppm	0,1	0,8	0,8	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Be	ppm	1	2	2	2	2	1	3	2	3
Sc	ppm	1	15	15	15	15	15	16	16	16
Li	ppm	0,1	63,2	68,5	64,6	65,5	59,9	66	65,4	68
S	%	0,1	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,4	0,4
Rb	ppm	0,1	114,6	105	84	87,6	97,9	105,5	106,9	110,1
Hf	ppm	0,1	1,9	1,7	2,1	2,2	1,9	2	2,1	2,1
In	ppm	0,05	0,07	0,06	0,05	0,11	<0.05	<0.05	0,06	<0.05
Re	ppm	0,005	0,008	0,006	0,008	0,007	<0.005	<0.005	<0.005	0,007
Se	ppm	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1
Te	ppm	0,5	<0,5	<0,5	<0.5	<0.5	0,8	<0.5	<0.5	0,6
Tl	ppm	0,5	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,7	0,7	0,6

2.2.7 $\delta^{13}\text{C}$ ‰ ve $\delta^{15}\text{N}$ ‰ analizleri

$\delta^{13}\text{C}$ ‰ ve $\delta^{15}\text{N}$ ‰ analizleri için MNTKI-13 karotu, üst 25 cm’de 1 cm aralıklarla, 25 – 50 cm arasında 3 cm’de 1 cm aralıklarla ve 50 cm altında 5 cm’de 1 cm aralıklarla örneklenmiş ve Freeze-Dryer’da kurutulmuştur. Kurutma işlemi sonrası agat havanda öğütülen ve homojenleştirilen 36 adet örnek Arizona Üniversitesi Çevresel İzotop Analizleri Laboratuvarı’na gönderilmiştir. $\delta^{13}\text{C}$ ‰ ve $\delta^{15}\text{N}$ ‰ analizleri, sürekli akım gaz oranı kütle spektroskopisi (IRMS) (Finnigan Delta Plus XL) ve ona bağlı element analiz cihazı (Costech) ile gerçekleştirilmiştir. Kütle spektroskopisi, yüklü atom ve molekülleri kütlelerine ve belirli manyetik alanlardaki hareketlerine göre ayırma prensibiyle çalışan bir cihazdır. $\delta^{13}\text{C}$ ‰ ve $\delta^{15}\text{N}$ ‰ analizleri için kullanılan IRMS (Isotope Ratio Mass Spectrometer) de bu prensiple çalışır; fakat diğer konvansiyonel kütle spektroskopisi cihazlarından farklı olarak özellikle belirli izotopların oranını ölçmek için tasarlanmıştır. Nitrojen izotop oranı ölçümleri, kütleleri 28 ve 29 olan nitrojenin iki izotopuna bağlı olarak yapılır. Kütle 28 olan nitrojen yalnızca 2 adet ^{14}N ‘den oluşur, kütle numarası 29 olan nitrojen ise ^{14}N ve ^{15}N atomlarının toplamından oluşan bir moleküldür. Dolayısıyla, 29/28 moleküler kütle oranı, 15/14 olan atomik kütle oranının yaklaşık iki katı kadardır ve nitrojen izotop oranının belirlenmesinde kullanılır. Element analizöründe yakılan katı örneklerin standardizasyonu element konsantrasyonu için sülfanilide dayanır; $\delta^{13}\text{C}$ ‰ için NBS-22 ve USGS-24, $\delta^{15}\text{N}$ ‰ için ise IAEA-N-1 ve IAEA-N-2’dir. Tekrarlılık $\delta^{13}\text{C}$ ‰ için ± 0.10 , $\delta^{15}\text{N}$ için ± 0.17 dir.

2.2.8 C/N analizleri

C/N analizleri için üst 25 cm’de 1 cm aralıklarla, 25 – 50 cm arasında 3 cm’de 1 cm aralıklarla ve 50 cm altında 5 cm’de 1 cm aralıklarla örneklenmiş ve Freeze-Dryer’da kurutulmuş MNTKI-13 karotu örneklerine %30’luk konsanstre HCl uygulanarak inorganik karbonun tamamen eliminasyonu sağlanmış, örneklerden HCl, Eppendorf santrifüj yardımıyla uzaklaştırılmıştır. Tekrar kurutulan 32 adet örneğin C/N analizleri CHNS – O elemental analiz cihazı ile İstanbul Üniversitesi İleri Analizler Laboratuvarı’nda gerçekleştirilmiştir. Elemental analiz, Thermo Finnigan Flash EA 1112 Series cihazı ile 950 – 1000 °C’de 2 mg örneğin yakılması sonucu element yüzdelерinin elde edilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Cihazda taşıyıcı gaz olarak Helyum gazı (He), yakıcı gaz olarak ise oksijen gazı kullanılmaktadır.

Elemental analiz cihazı 4 kısımdan oluşmaktadır: Kromatografi kolonu, Adsorpsiyon Filtreleri, Reaktörler, Otomatik örnekleyici. EA 1112 CHNS Elementel Analiz Cihazı, katı, sıvı veya gaz örneklerde bulunan anorganik ve organik maddelerin yapısında bulunan Karbon (C), Hidrojen (H), Azot (N) ve Kükürt (S) 'ün aynı anda tayinine yönelik bir cihazdır. Bu analiz sırasında kullanılan standartlar Tablo 2.5’de sunulmuştur.

Cihazın çalışma prensibi üç ayrı adımda tanımlanabilir. İlk aşamada numune kalay (Sn) bir kapsüle konulur ve daha sonra yakılarak yükseltgenir. Sonuçta oluşan gaz karışımı, taşıyıcı inert bir gaz ile (He) bir kromatografi kolonuna gönderilir. Burada Oksijen (O₂) gazı ile yakılarak oluşan ve ayrılan karışım gazları bir termokondüktif dedektöre (TCD) yönlendirilerek ayrılan her bir gazın miktarı ile orantılı bir elektrik sinyali elde edilir. Bu elektrik sinyali daha sonra spektrumda elde edilen eğri alanlarıyla orantılı olarak örneğin elementel bileşim yüzdesini verir.

Kantitatif yanma işlemini tam olarak yapmak için yanma gaz karışımı bir yükseltgen katalizör bölgesine gönderilir (CuO). Daha sonra Bakır (Cu)’ın bulunduğu bir indirgenme bölgesinde azot oksitler ve SO₃ indirgenir. Böylece N₂, CO₂, H₂O ve SO₂ karışımı bir TCD dedektörle tek tek tespit edilir. Tekrarlılık % C için % 3,9; % N için ise % 5,4 olarak hesaplanmıştır. Hata payı ise C için % 1,6 ve hassasiyet % 98,4’tür. N için ise hata payı % 0,06; hassasiyet % 99,9’dur.

Tablo 2.5 : C/N analizinde kullanılan standartlar

Element	Referans değer	Ölçülen değer
C (%)	41,63	42,29
N (%)	16,27	16,28

2.2.9 Zenginleşme faktörünün hesaplanması

Zenginleşme faktörü, temsili bir elemente göre kimyasal normalizasyon yapılarak hesaplanır. İnce taneli sedimanların ana mineral grubu olan alüminosilikatları temsil etmesi açısından deniz çökellerinde normalizasyon için kullanılan en yaygın element alüminyumdur (Herut ve Sandler, 2006). Alüminyum, kırıntılı kayaçların mineralleri kökenli olarak karadan denize taşınır, göz ardı edilebilir bir antropojenik girdi teşkil eder ve denizel ortamda korunur. Bu açılardan, Al tane boyu ve mineralojik farklılıkların normalizasyonu için kullanılabilir (Herut ve Sandler, 2006; Bertine ve Goldberg, 1977; Windom, 1989; Schropp ve diğ., 1990; Hanson ve diğ., 1993;

Daskalakis ve O'Connor, 1995; Covelli ve Fontolan; 1997). Fe elementine göre normalizasyon, Gemlik Körfezi (Algan ve diğ., 2004), Arnavutluk (Prohic ve Juracic, 1989) ve İskenderun Körfezi (Ergin ve diğ., 1996) gibi, çevresinden mafik ve ultramafik girdisi fazla olan bölgelerde daha iyi sonuç vermektedir (Herut ve Sandler, 2006). Fakat Schiff ve Weissberg'in (1999) belirttiğine göre, anoksik çökellerde yeniden taşınma ve çökeltme süreçleri kirletici/Fe oranlarında değişime neden olabilmektedir. Bu çalışmada kimyasal normalizasyon için Al elementi seçilmiştir.

Antropojenik kirlilik, ICP – MS analiziyle belirlenen metal ve metaloidlerin zenginleşme faktörü (EF) değerlerinin Al elementine ve her üç karotun background değerleri olarak alt seviyelerdeki konsantrasyonlar (MNTKI – 13 ve M- 18 karotları için 40 cm altı, M – 17 karotu için 60 cm altı) kullanılmıştır. Karotların alt seviyeleri (substratum) görece yaşlı çökellerden oluştuğundan, antropojenik kirlilikten etkilenmemiştir ve bu seviyelerdeki metal değerleri doğal sınırlardadır. Üst derinliklerde genç çökellerdeki metal değerlerinin yine üst derinliklerdeki antropojenik girdiyle ilişkilendirilemeyecek Al konsantrasyonlarına oranı; karotların alt derinliklerindeki metal değerlerinin ortalamasının, yine alt derinliklerdeki Al konsantrasyonları ortalaması oranına bölünerek zenginleşme faktörleri (EF) hesaplanır ve antropojenik kökenli girdiler doğal metal girdilerinden ayırt edilebilir. Karotlarda belirlenen 40 cm ve 60 cm gibi alt sınırlar ve alt derinliklerdeki konsantrasyon ortalamaları, metal ve Al değerlerindeki değişimin çok az fark gösterdiği veya hemen hemen sabitlendiği seviyelerdir. EF'nin hesaplanmasında şu formül kullanılır:

$$EF = \frac{X_{cm}/Al_{cm}}{X_s/Al_s} \quad (2.2)$$

X_{cm} : Karotun belirli bir derinliğindeki EF değeri araştırılan metal konsantrasyonu (ppm veya $\mu\text{g/g}$)

Al_{cm} : Aynı derinlikteki Al (ppm cinsinden) konsantrasyonu

X_s : $X_{\text{substratum}}$: aynı metalin karotun alt derinliklerindeki konsantrasyonlarının ortalaması (ppm)

Al_s : $Al_{\text{substratum}}$: Al'un alt derinliklerdeki konsantrasyonlarının ortalaması (ppm)

EF değerlerinin yorumlanmasında ve ağır metal kirliliği seviyelerinin belirlenmesinde Sutherland'ın (2000) kategorizasyonu kullanılmıştır. $EF \leq 2$: ağır metal zenginleşmesinin minimum değerden küçük olduğu, EF: 2 – 5 arası orta derecede zenginleşme, EF: 5 – 20 arası önemli derecede zenginleşme, EF: 20 – 40 arası çok yüksek miktarda zenginleşme ve $EF > 40$: aşırı miktarda zenginleşme olarak yorumlanmıştır.

2.2.10 Igeo = jeobirikim indisinin belirlenmesi

Zenginleşme faktörleri (EF) gibi, jeobirikim indisi (geoaccumulation index Igeo) de ağır metal konsantrasyonlarının kirlilik oluşturacak düzeyde olup olmadığının belirlenmesi için kullanılan ve Müller (1979) tarafından belirlenen bir referanstır. Bu referans hesaplanırken temel (background) değerleri olarak EF'nin hesaplanmasında kullanılan temel (background) değerlerinden faydalanılmıştır. Igeo denklem 2.3'te verildiği şekilde hesaplanır:

$$Igeo = \log_2[Cn/(1,5 \times Bn)] \quad (2.3)$$

Cn : Çökeldeki metal konsantrasyonunun ölçülen değeri

Bn : Metal konsantrasyonunun jeokimyasal background değeri

1.5 : Background matriksi korelasyon faktörü (litojenik etkilerden dolayı)

$0 < Igeo < 1$: Az kirlenmiş

$1 < Igeo < 2$: Orta derecede kirlenmiş

$2 < Igeo < 3$: Kirlenmiş

$3 < Igeo < 4$: Önemli derecede kirlenmiş

$4 < Igeo < 5$: Çok kirlenmiş

$5 < Igeo$: Aşırı derecede kirlenmiş

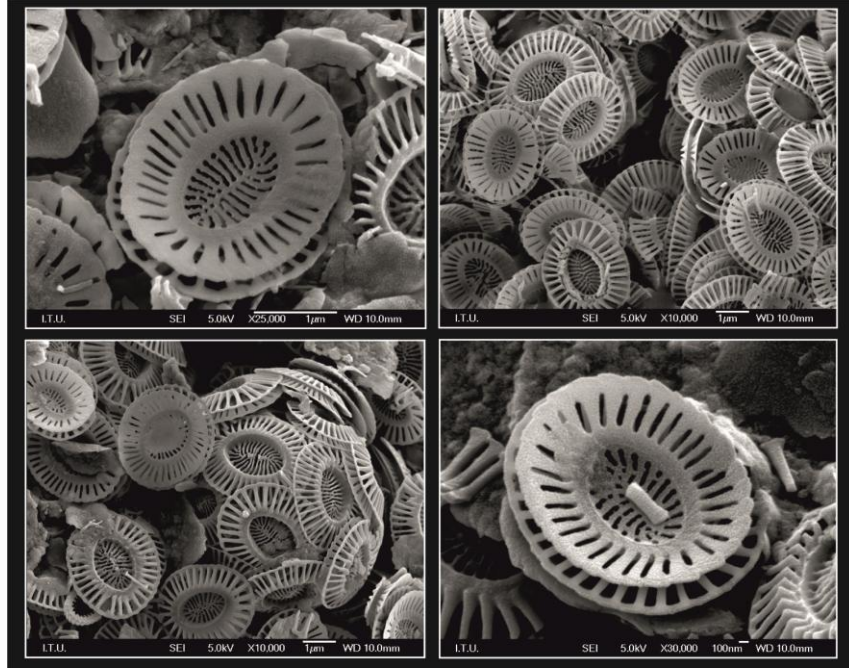
0 – 5 aralığındaki değerler kirliliğin minimumdan aşırı dereceye kadar sınıflamasını ifade etmektedir (Muller, 1979).

3. SONUÇLARIN SUNUMU

3.1 Karotların Litolojisi ve Kronostratigrafisi

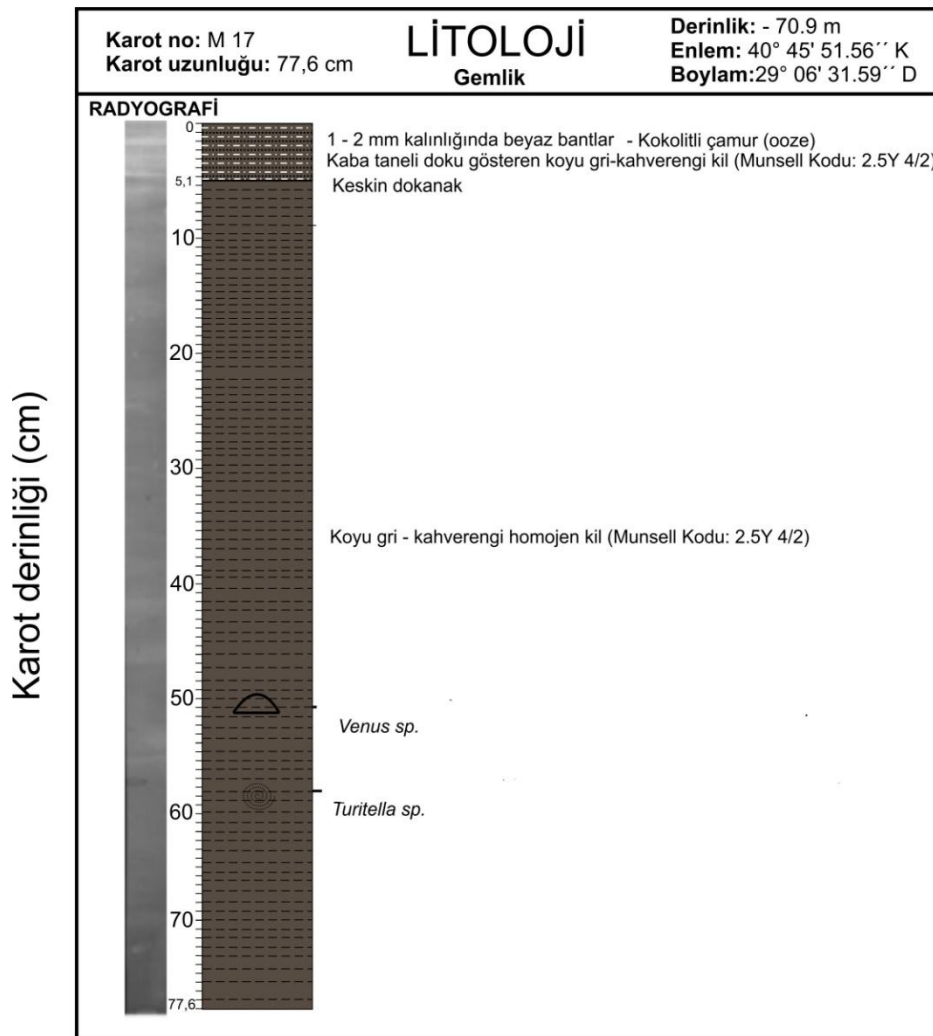
3.1.1 Karotların litolojisi

Çalışılan karotlardan en sığdan (-70,9 m) alınan M-17 su/çökel arayüzey (interface) karotunun uzunluğu 77,6 cm'dir (Şekil 1.4). En üst 0-5 cm arasında 1-2 mm kalınlığında beyaz laminalar içeren ve çalışılan tüm karotlarda görülen bir birim bulunmaktadır (Şekil 3.1). Yapılan Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi sonucu beyaz laminaların birkaç mikron ölçeğinde disk şeklindeki kokolit levhacıkları ve yaklaşık 10 µm çapında kokolit küreciklerden oluşan biyojenik çökel (ooze) olduğu gözlenmiştir (Şekil 3.1).



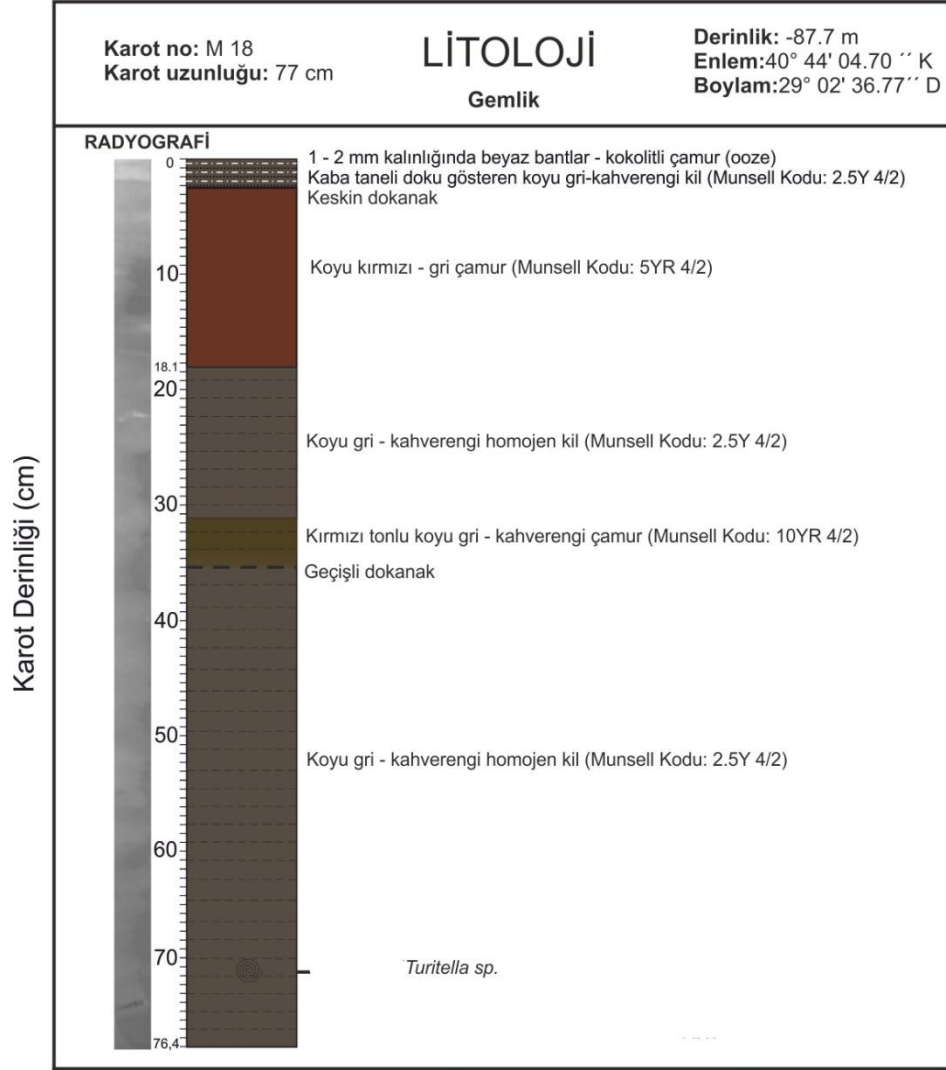
Şekil 3.1 : M-18 karotunun kokolit bantlarından alınan örneğin scanning electron microscope (SEM) fotomikrografları. Foto mikrograflarda kokolit plaka ve kürecikleri (*Emiliania huxleyii*) görülmektedir. Kokolitli birim tüm çalışılan karotlarda üst seviyelerde görülmektedir.

Karotun X-Işınları radyografisinde kokolit birimi yüksek kalsiyum karbonat içeriğinden dolayı açık renk bandı olarak görülmektedir (Şekil 3.2). Kokolitli birimin altında karotun tabanına kadar devam eden koyu gri-kahverengi kil birimi bulunmaktadır. Bu birimin içerisinde 51 cm derinliğinde *Venus sp.* ve 59,5 cm derinliğinde *Turitella sp.* gibi bivalv içermektedir. Bu bivalvler AMS radyometrik yöntemle yaşlandırılmıştır (bakınız Bölüm 3.1.2).



Bu birim herhangi bir laminasyon veya tabakalanma yapısı göstermemektedir. Bu kırmızı birim, keskin taban dokanağı ve litofil elementlerce zenginleşmiş olma özelliği (bakınız Bölüm 3.3) ile bir kütle akıntısı birimidir (Şekil 1.4).

Birimin altında koyu gri kahverengi homojen kil birimi 31,5 cm derinliğine kadar devam etmektedir (Şekil 3.3). Karotun 31,5 cm ve 36.5 cm derinlikleri arasında kırmızı tonlu koyu gri – kahverengi çamurdan oluşan birim bulunmaktadır.

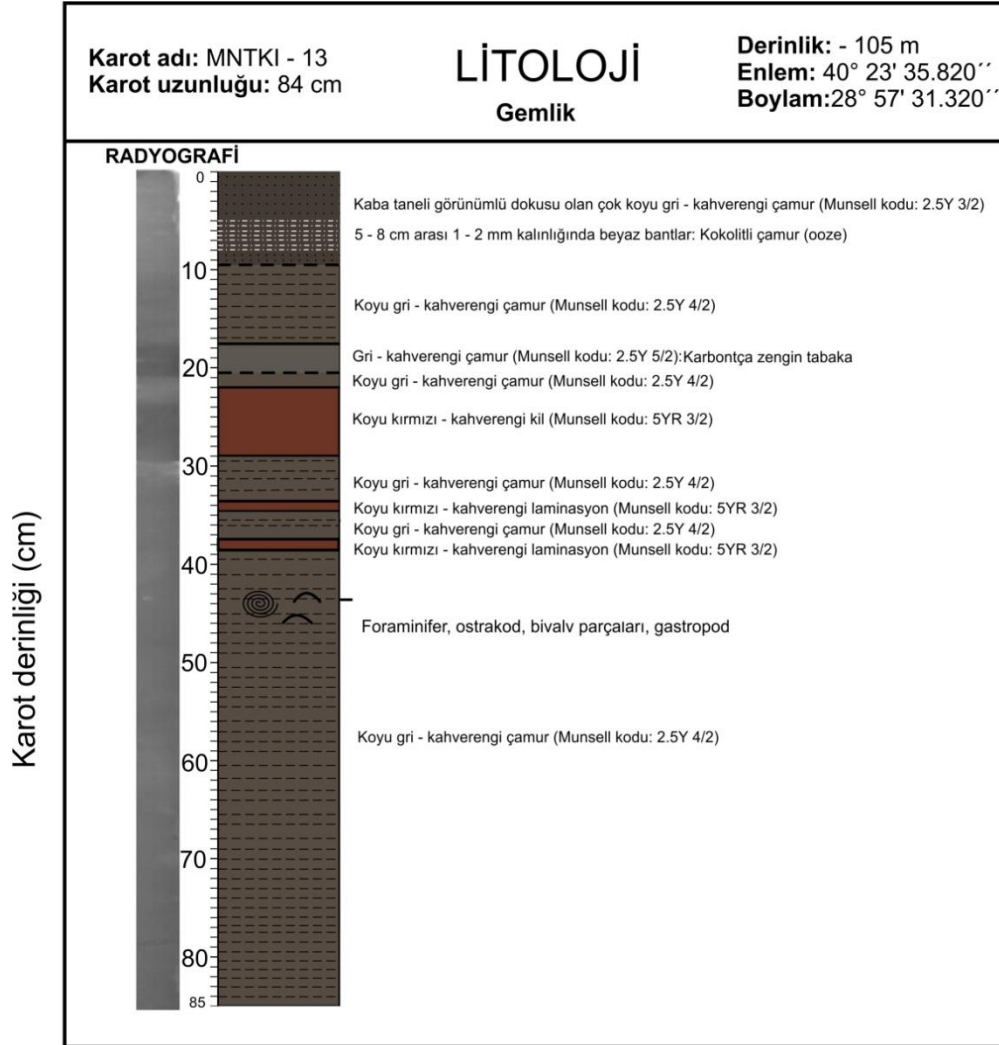


Şekil 3.3 : M-18 karotunun litolojik logu.

Bu birimin de altında, 36,5 cm derinliğinden itibaren koyu gri-kahverengi homojen kil birimi görülmektedir. Radyografide birim içerisinde 22 cm derinliğinde bivalv kavkı parçaları ve 72 cm derinliğinde *Turitella* sp. görülmüştür. *Turitella* kavkısı AMS radyometrik yöntemle yaşlandırılmıştır (bakınız Bölüm 3.1.2).

Havzanın merkezi kısmında, -105 m su derinliğinden alınan MNTKI-13 karotunun uzunluğu 84 cm'dir (Şekil 1.4). Üst 5 cm'siçok koyu gri kahverengi siltli çamurdan

oluşmaktadır (Şekil 3.4). 5 – 8 cm derinlikleri arasında beyaz laminalı kokolit birimi bulunmaktadır. Kokolitli birimin altında, 9.5-18.5 cm aralığındaki koyu gri-kahverengi birim üstteki birimden dereceli bir dokanakla ayrılmaktadır. Altta 18,5 cm derinliğinde üst sınırı keskin, 20,5 cm derinliğindeki alt sınırı geçişli olan gri kahverengi birim bulunmaktadır. Bu birim kalsiyum karbonatça zengin bir birimdir. Karotun 22– 29 cm derinlikleri arasında koyu kırmızı kahverengi siltli çamur bulunmaktadır.



Şekil 3.4 : MNTKI-13 karotunun litolojik logu.

Birim, taban dokanağının keskin olması ve litofil element zenginleşmesi göstermesi (bakınız Bölüm 3.3.2 ve 3.3.3) özellikleri ile kütle akması birimini temsil etmektedir (Şekil 3.4). Kütle akması biriminin altında karotun tabanına dek devam eden koyu gri - kahverengi homojen çamur birimi bulunmaktadır. Birim içerisinde 32-33 cm ve 38-39 cm derinlikleri arasında koyu kırmızı kahverengi çamurdan oluşan bantlar görülmüştür. Bu bantlar jeokimyasal özellikleri bakımından redoks cephelerini temsil

etmektedir (bakınız Bölüm 3.3.2). Karotun 42 – 44 cm derinlikleri arasında foraminifer, ostrakod, gastropod ve bivalv parçaları izlenmiştir. Bivalv parçaları yıkanarak AMS radyokarbon analizi yapılmıştır (bakınız Bölüm 3.1.2).

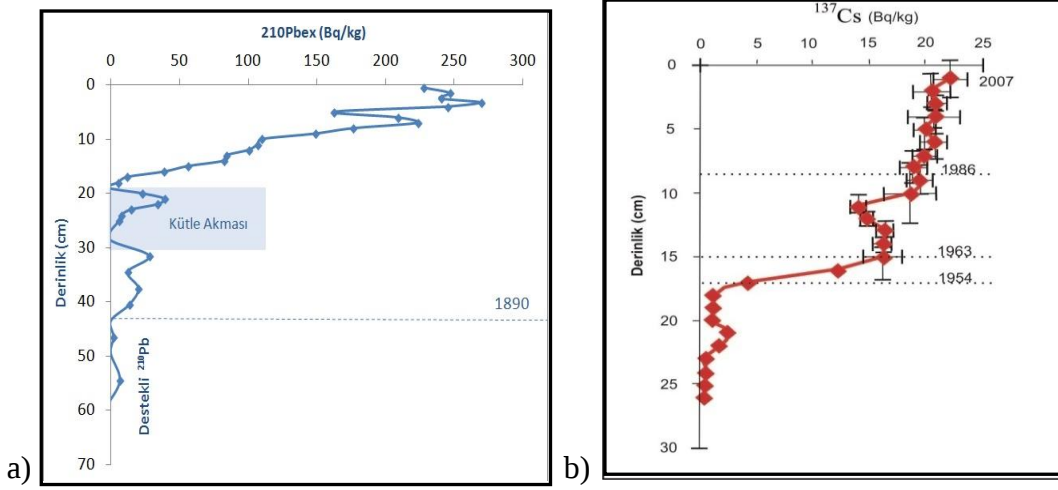
3.1.2 Karotların kronolojisi

Üç karotta yapılan AMS radyokarbon analizlerinin sonuçları ^{14}C ve kalibre edilmiş takvim yaşı olarak Tablo 3.1’de sunulmuştur. M-17 karotundaki iki kalibre yaş tersinme göstermesine karşın; hata limitleri içerisinde birbirine çok yakındır. Ancak bu yaşlar aşağıda sunulan radyonüklid yaşları ile uyumsuzdur. Uyumsuzluğun nedenleri aşağıdaki “radyonüklid analiz” kısmında açıklanmıştır.

Tablo 3.1 : ^{14}C Yaş Tayini için gönderilen örneklerin listesi ve analiz sonuçları. Hata payı $\pm 1\sigma$ ’dır.

Karot adı	Derinlik (cm)	Fosil İçeriği	Kalibre edilmemiş yaş	Kalibre edilmiş yaş	Laboratuvar kodu
M-17	51 cm	<i>Venus sp.</i>	700 $\pm$ 30 G.Ö	M.S 1647 $\pm$ 53	Beta - 353042
M-17	59,5 cm	<i>Turitella sp.</i>	660 $\pm$ 30 G.Ö	M.S 1670 $\pm$ 57	Beta - 353044
M-18	72 cm	<i>Turitella sp.</i>	940 $\pm$ 30 G.Ö	M.S 1436 $\pm$ 44	Beta - 353046
MNTKI-13	42-44 cm	Foram, ostrakod, kavkı, gastropod	735 $\pm$ 35 G.Ö	M.S 1640 $\pm$ 52	Woods Hole Nosams

MNTKI-13 karotunda yapılan radyonüklid (^{210}Pb ve ^{137}Cs) analizlerinin sonuçları Şekil 3.5’de verilmiştir. ^{137}Cs profiline göre Çernobil kazasının (1986 yılı) sinyali 8 cm, atmosferik Nükleer denemelerin en yüksek dönemi olan 1963 yılı 15 cm ve ilk ^{137}Cs aktivitesinin görüldüğü atmosferik nükleer denemelerin başlangıç tarihi olan 1954 ise 17 cm karot derinliğinde görülmüştür. Karotun en üstü 2007 yılı olarak alındığında karotun üst 80 mm’lik kısmı 21 yılda çökelmiştir. Bu da karotun en üst 80 mm’si için 3,8 mm/yıl çökme hızına karşılık gelmektedir. Buradan kokolit laminalı birimi yaklaşık olarak 1985-1995 yılları arasında çökelmiştir. 1986 ve 1963 yılları arasındaki çökme hızı 3,0 mm/yıl olarak bulunmuştur. Çökme hızı 1954 ile 1963 yılları arasında ise 2,2 mm/yıldır. Çökme hızlarının derinlikle azalmasının nedenlerinden birisi çökel kompaksiyonudur. ^{210}Pb (radyoaktif bozuşma ürünü ^{210}Po) profili karotun en üstünde 274 Bq/kg’dan (kuru ağırlık) 0-7 cm aralığında bazı sanınımlarla 18 cm’de 42 Bq/kg değerine düşmektedir. Kütle akması biriminde 50-70 Bq/kg değerlerine yükselen ^{210}Pb , bu birimin altında salınımlarla devam etmektedir.



Şekil 3.5 : MNTKI-13 karotunda yapılan radyonüklid analizleri: (a) ^{210}Pb , (b) ^{137}Cs profilleri.

^{210}Pb aktivitesi 43 cm derinliğinde 34-37 Bq/kg değerlerine azalarak sabitlenmektedir. Bu değerler desteksli ^{210}Pb 'unu temsil etmektedir. Bu derinlikten aldığımız AMS radyokarbon yaşı MS 1640 ± 52 yıl olup, radyonüklid yaşı ile uyumsuzdur. Değişik kavrı ve kavrı karışımlarından elde edilen ve yakın geçmişe ait radyokarbon yaşları hatalı sonuçlar verebilmektedir. Bunun önemli nedenlerinden birisi, kavrı malzemesinin taşınmış yaşlı karbonat malzemesinden olma olasılığıdır. Diğer önemli bir neden de yaşlandırılan kavrı malzemesinin “ölü” karbon içermesi ve rezervuar etkisidir (Stein ve diğ., 2004; Zhou ve diğ., 2009; Soulet ve diğ., 2011). Ayrıca kalibre edilmiş radyokarbon yaşları 40-60 yıl aralığında daha yüksek hata payları içermektedir. Bu nedenlerle bu çalışmada karot kronostratigrafisi için radyonüklid yaşları kullanılmıştır.

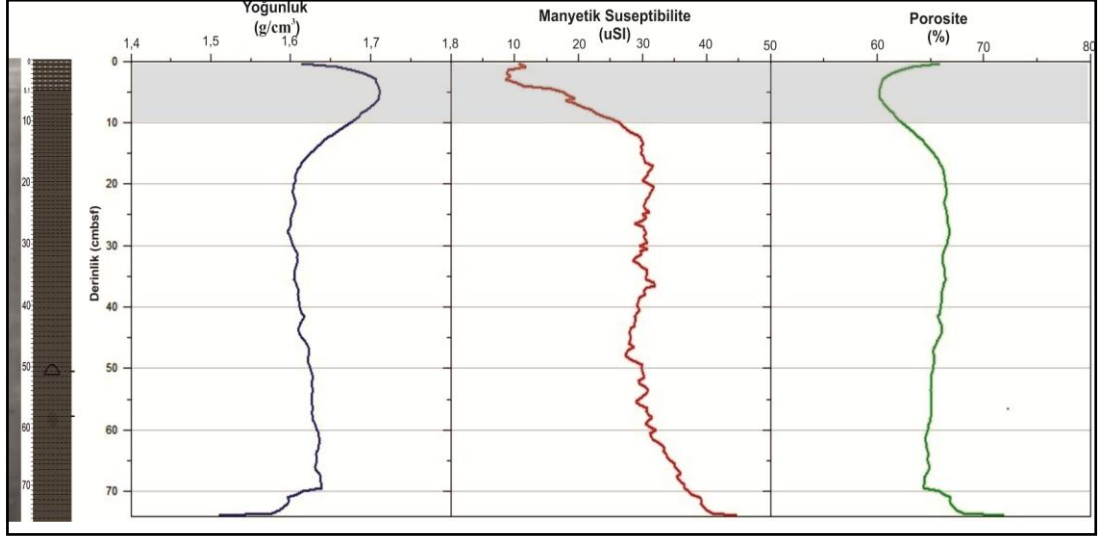
3.2 Karotların Fiziksel Özellikleri

3.2.1 M-17 karotunun fiziksel özellikleri

Karotun 17 cm'inde gama - yoğunluk profili $1,6 \text{ g/cm}^3$ değerinden üste doğru artarak, 5 cm derinlikte $1,7 \text{ g/cm}^3$ değeri ile pik vermektedir (Şekil 3.6). 5 cm derinliğinin üstünde ve altında azalarak tekrar $1,6 \text{ g/cm}^3$ değerine düşmektedir. Kısmi porosite, yoğunluk profilinin tersine bir gidiş sergilemekte ve 5 cm karot derinliğinde % 60'lık minimum değerinden alta ve üste doğru artış göstermektedir.

Manyetik duyarlılık profilinde karotun 3 cm derinliğinden başlayarak 10 uSI değerlerinden hızlı bir artışla 13 cm'de 30 uSI değerlerine ulaşmaktadır (Şekil 3.6). 13-40 cm derinlik aralığında yaklaşık 30 uSI değerlerinde seyreden manyetik

duyarlılık bu derinliğin altında 40-55 cm aralığında biraz düştükten sonra, 55 cm derinlikten başlayarak karot tabanına kadar artarak 40 uSI değerlerine ulaşır. Litoloji ile karşılaştırıldığında 5 cm derinliğindeki en yüksek yoğunluk ve en düşük kısmi porosite değerleri kokolit laminaları içeren birimin tabanına karşılık gelmektedir. Buna kaşın manyetik duyarlılık karbonatça zengin bu birimde çok düşük seviyelerdedir. Özellikle manyetik duyarlılık, karotta terrijenik silikat kırıntı malzemesinin görelî miktarı ile doğru orantılı olarak değişim göstermektedir.



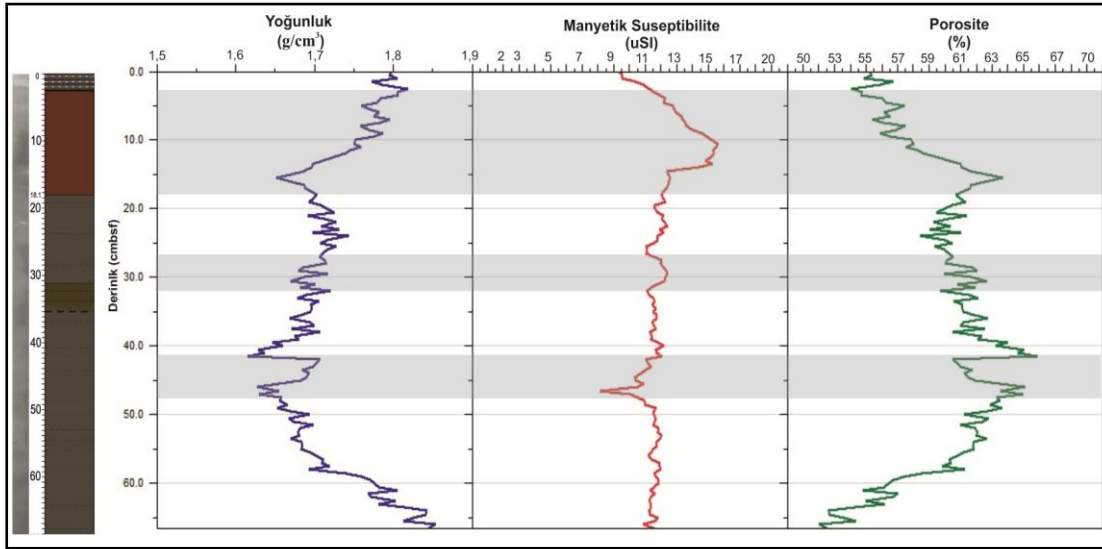
Şekil 3.6 : M-17 karotunun fiziksel özelliklerinin karot derinliği boyunca değişimleri.

3.2.2 M-18 karotunun fiziksel özellikleri

Karotun gama yoğunluk profili en üstte yaklaşık 1,8 g/cm³ değerlerinden alta doğru azalarak 15 cm karot derinliğinde 1,65 g/cm³ değerine düşmektedir (Şekil 3.7). Bu değerden alta doğru tekrar artarak 20-35 cm aralığında 1,7-1,75 g/cm³ değerleri civarında seyrederek 42 cm derinlikte 1,62 g/cm³ gibi en düşük değere düşen yoğunluk değeri, 42-45 cm aralığında 1,7 g/cm³ in üzerine çıkar. 46 cm'nin altında 1,65 g/cm³ değerine inen yoğunluk, bu derinlikten başlayarak karotun tabanına doğru artarak 1,85 g/cm³ değerine ulaşır.

Kısmi porozite profili, beklenildiği şekilde yoğunluğun tersi bir gidiş gösterir (Şekil 3.7). Karotun üstünden ve tabanında düşük (%50-55), ortalarında % 65'lere varan değerleri gösterir.

Manyetik duyarlılık profili karotun üstünden başlayarak artar ve 8-15 cm aralığında en yüksek değere (16 uSI) ulaşır. 46 cm derinliğindeki ani düşüş (8 uSI) dışında alta doğru 10-11 uSI değerleri arasında yeknesak değerler sergiler.



Şekil 3.7 : M-18 karotunun fiziksel özelliklerinin karot derinliği boyunca değişimi

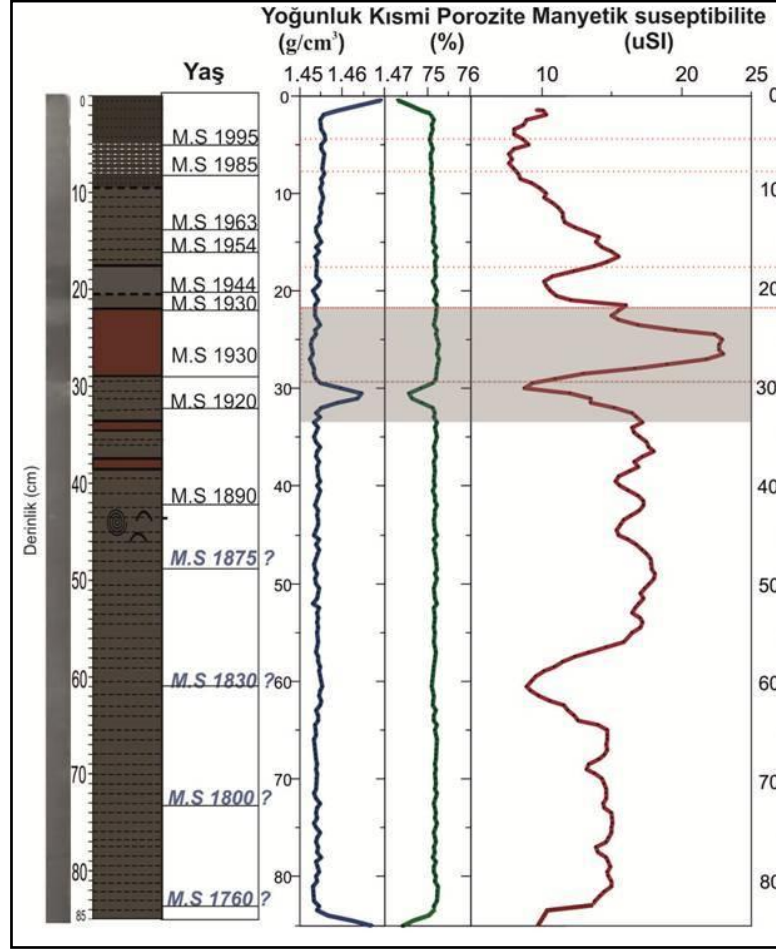
Kütle akması biriminin tabanında düşük olan yoğunluk değerleri bu birim içerisinde yukarı doğru artarak 1.8 g/cm^3 değerlerine ulaşır. Kütle akması biriminde yüksek manyetik duyarlılık değerleri görülür. Bu birimin kırmızı rengi ve yüksek manyetik duyarlılık özelliği, içerdiği demir oksihidroksitlerden ileri gelmektedir. Birimin altına doğru yükselen kısmi porosite değerleri birimin tabanında %63 ile en yüksek değerine ulaşır.

3.2.3 MNTKI-13 karotunun fiziksel özellikleri

Karot boyunca kısmi porosite profili oldukça sabit bir gidiş gösterirken gama yoğunluk profili kütle akması biriminin hemen altındaki seviyede (28-30 cm) en yüksek değere (1.465 g/cm^3) ulaşır (Şekil 3.8). Buna karşın bu seviyede düşük manyetik duyarlılık ve yoğunluk değerleri görülür. Seviye açık renkli radyografi bandıyla dikkati çekmektedir (Şekil 3.4). Bu özellikleri ile bu seviye bir diagenetik karbonat çimentolanma zonunu temsil etmektedir (bakınız Bölüm 3.4).

Kütle akması birimi içerdiği Fe-oksit ve kırıntılı malzeme nedeniyle en yüksek manyetik duyarlılık değerlerine (25 uSI) sahiptir. Karotun diğer kısımlarında manyetik duyarlılık değerleri 8-16 uSI arasında değişmektedir. 55-63 cm karot derinliğinde yoğunlukta görülen küçük artış ve manyetik duyarlılıkta görülen azalma herhangi belirgin bir jeokimyasal ve litolojik değişime karşılık gelmemektedir. Karotun manyetik duyarlılık profilinde kütle akması biriminin üzerinde, 15 – 20 cm aralığındaki düşüş gözlemlenmektedir. Bu düşüş karbonat içeriği açısından zengin,

gri – kahverengi tabakaya denk gelmektedir. Aynı şekilde, 5 -8 cm arasında kokolit laminaları içeren birim de düşük manyetik duyarlılık değerlerine (<8 u SI) sahiptir.



Şekil 3.8 : MNTKI-13 karotunun fiziksel özelliklerinin karot derinliği boyunca değişimi.

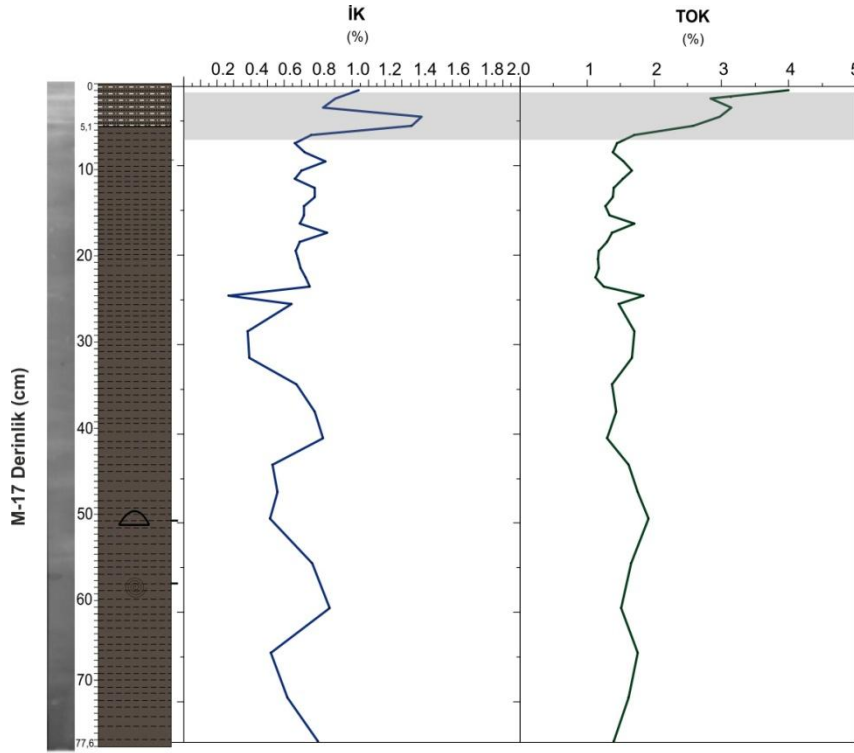
3.3 Karotların Jeokimyası

3.3.1 Karotların organik jeokimyası

Toplam organik karbon organik üretimini bir belirteçidir (proxy). Birincil organik üretim, besin elementinin deniz suyundaki miktarı, güneş ışını miktarı ve bulutluluk gibi fotosentez sürecini etkileyen faktörlerle ilişkilidir. Çökellerin toplam inorganik karbon içeriği ise genel olarak biyogenik kökenli (foraminifer, pteropod, kokolit gibi) karbonat kavrı ve iskelet ile diyajenez sonucu oluşan çimento karbonat malzemesine bağlıdır.

M-17 karotunda TOK değerleri en az % 1 (23 cm) ile en fazla % 4 (0-1 cm) arasında değişmektedir (Şekil 3.9). Değerler, kokolit laminasyonlarını da içeren birimin tabanından (8 cm) başlayarak karotun en üstüne doğru en yüksek % 4 değerine ulaşmaktadır. Karotun 8 cm altında kalan değerler küçük salınımlarla % 1.2 ile % 2 arasında değişmektedir.

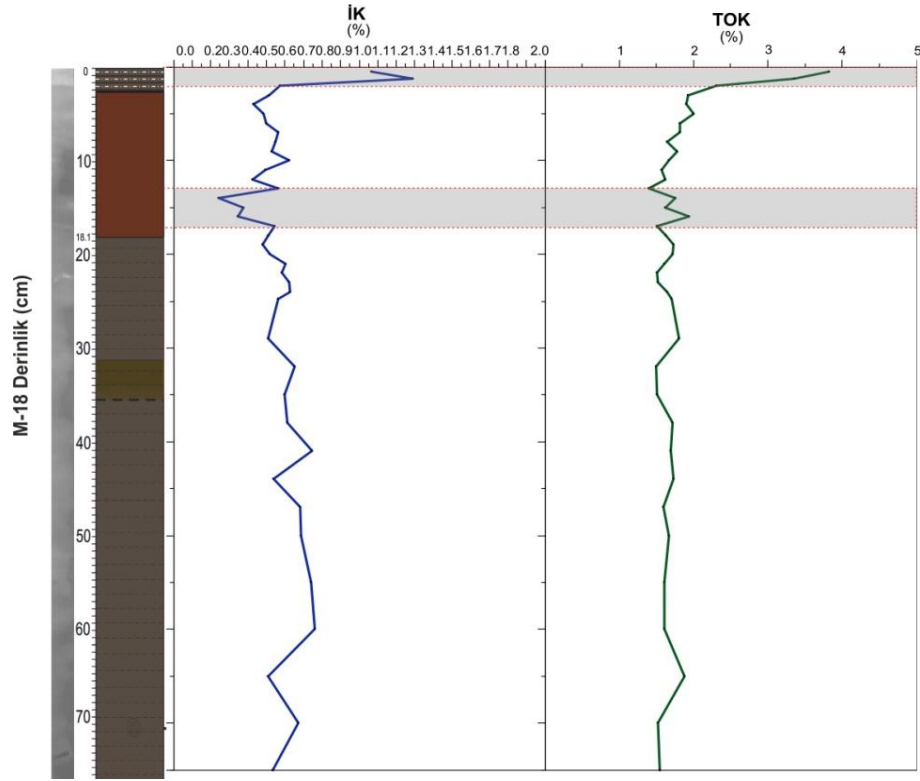
M-17 karotunda TİK değerleri karot boyunca en az % 0,2 (25 cm) ile en yüksek %1,4 (5 cm) arasında değişmektedir (Şekil 3.9). TİK değerleri üstte kokolit laminalı birimde en yüksek değerlere ulaşmaktadır. Kokolit biriminin üst 3 cm’lik kısmında değerler %0.8 ile %1.05 aralığında olup, göreceli olarak daha düşüktür. Karotta alttaki birmilerlede ise değerler % 0.3 ile % 0.9 arasında değişmektedir.



Şekil 3.9 : M-17 karotunun toplam organik karbon (TOK) ve toplam inorganik karbon (TİK) profilleri.

M-18 karotunda TOK değerleri M-17 karotunda olduğu gibi kokolit laminalı birimin hemen altında % 1.9’dan başlayarak karotun üstünde en yükek yaklaşık % 4 değerlerine ulaşır (Şekil 3.10). Karotun kokolit laminalı birimin altında kalan kısmında TOK değerleri % 1.6 ile % 2 arasında değişmektedir.

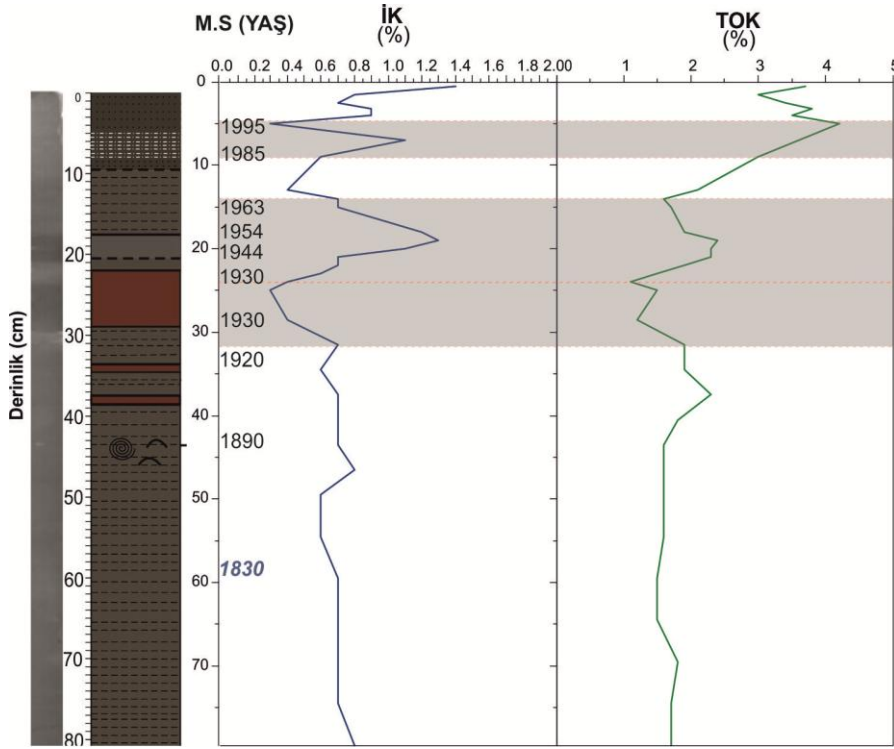
Karotta TİK değerleri TOK’profiline benzer bir şekilde en yüksek değerlere (%1.3) en üstteki kokolit laminalı birim içerisinde ulaşır (Şekil 3.10). Karotun geri kalan alt kısmında TİK değerleri daha düşük olup; % 0.2 ile % 0.75 arasında değişmektedir.



Şekil 3.10 : M-18 karotunun toplam organik karbon (TOK) ve toplam inorganik karbon (TIK) profilleri.

MNTKI-13 karotunda en yüksek TOK değerleri % 4,1 ile 5 cm derinliğinde kokolit laminalı birim içerisinde görülmektedir (Şekil 3.11). Kokolit laminalı birimin üstündeki birimde TOK değerleri azalarak % 3 ile % 3,7 arasında değişmektedir. TOK değerlerindeki en kayda değer iki artış kütle akma birimi üstünde 17 – 22 cm arasında ve altında 35 – 40 cm arasında kaydedilmektedir. 22 ile 29 cm karot derinliği aralığındaki kütle akma biriminde TOK değerleri % 1 ile % 1.5 arasına düşmektedir. Karotun geri kalan kısmında değerler yaklaşık % 1.5 civarında seyretmektedir.

MNTKI-13 karotunda TİK değerleri karotun en üst 9 cm'sinde ve 15 cm ile 22 cm karot derinliğinde görülür. Bu kısımlarda TİK değerleri % 0.7 ile % 1.4 arasında değişir (Şekil 3.11). Kütle akması biriminin TİK içeriği % 3 ile % 0.4 aralığında değişen değerleri ile düşüktür. Karotun geri kalan alt kısmında TİK değerleri % 0.6 ile % 0.8 arasında değişmektedir.

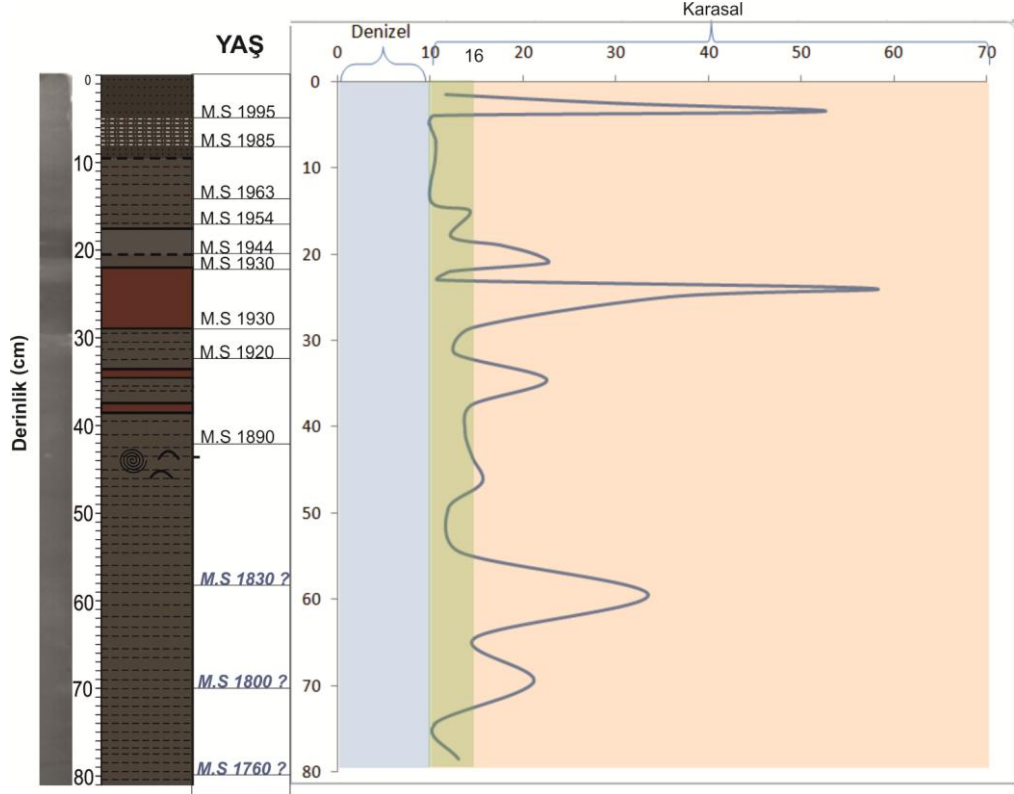


Şekil 3.11 : MNTKI-13 karotunun toplam organik karbon (TOK) ve toplam inorganik karbon (TIK) profilleri.

Elementel C-N analizleri çökellerde organik maddenin kökeni hakkında bilgiler verir. Denizel alg kökenli bitkilerin atomik C-N oranı çoğunlukla 10'den küçük; karasal kökenli bitkilerin C-N oranı 16'dan büyük; denizel+karasal kökenli bitki karışımı organik maddenin C-N oranı 10-16 arasında değişim gösterir (Hedges ve diğ., 1997). Yakın zamanda yapılan çalışmalar, kıyı yakını denizel ortama bol miktarda mikrobiyal olarak bozuşmuş toprağımsı organik maddenin taşındığını ve bu tür maddenin 8 ile 14 arasında değişen C-N oranına sahip olduğunu göstermiştir (Hedges ve Oades, 1997; Goñi ve diğ., 2003; Tesi ve diğ., 2007).

Elementel C-N analizleri yalnızca MNTKI-13 karotunda yapılmıştır. Bu karottan elde edilen % N ve % C değerlerinden, atomik C-N oranları hesaplanarak derinliğe göre değişimi Şekil 3.12'de sunulmuştur. C-N oranı MNTKI-13 karotu boyunca 10 ile 60 değerleri arasında değişiklik göstermektedir. C/N oranı profili, karotun üst 5 cm seviyesinde ani bir artış göstererek 51 - 52'ye ulaşmaktadır. Kokolit laminalı birim içerisinde değerler 10 civarında seyretmektedir. Yaklaşık 17 cm'ye kadar bu değerde seyreden C/N oranı, kütle akma biriminin üzerinde, 17 – 22 cm arasında bir pik vererek 22'ye ve kütle akma birimi içerisinde 60 değerine ulaşmaktadır. Bu seviye altında genel olarak 10-16 değerleri arasında değişen C-N oranı, 32 cm ile 38

cm karot derinliği arasında 20, 60 cm karot derinliğinde 30 ve 70 cm karot derinliğinde 20'ye ulaşan pikler vermektedir.

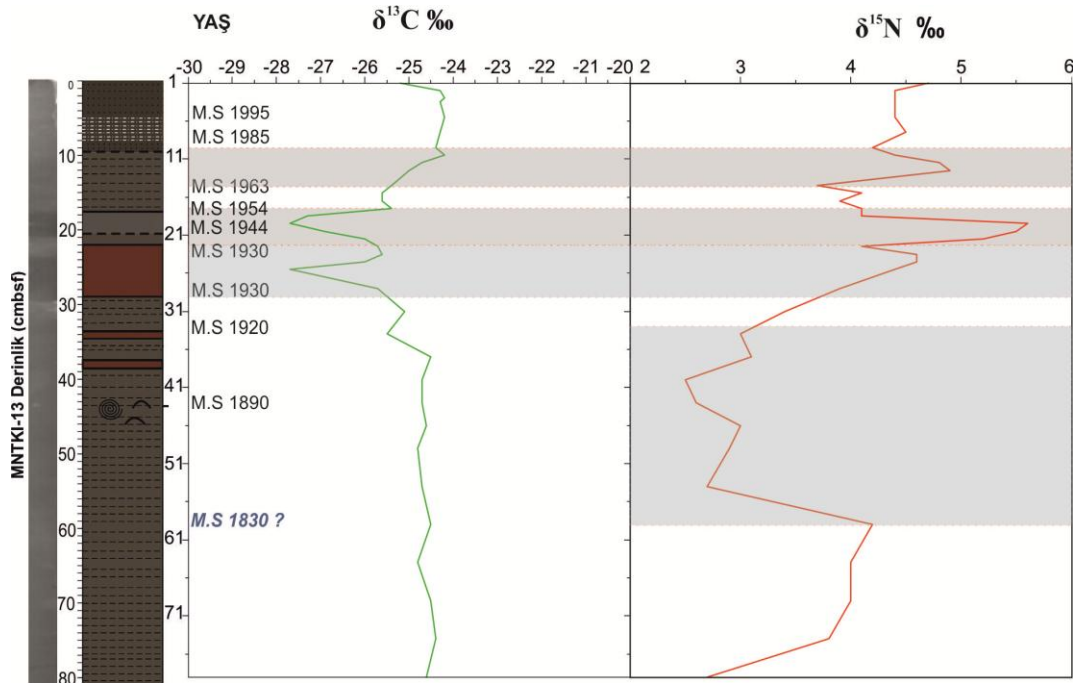


Şekil 3.12 : MNTKI-13 karotunda organik maddenin atomik C-N oranı profili. Profil üzerinde denizel, karasal ve denizel-karasal karışım kökenli bitki alanları değişik bantlarla gösterilmiştir.

Organik maddenin karbon ($\delta^{13}\text{C}$) ve Nitrojen ($\delta^{15}\text{N}$) izotop oranları, organik maddenin kökeni ve nitrifikasyon-denitrifikasyon ve organik üretim süreçleri hakkında bilgiler verir. Örneğin ılıman iklim kuşaklarının karasal C3 türü bitkilerinin $\delta^{13}\text{C}$ değerleri genel olarak ‰-28 ve ‰-25 arasında değişirken; denizel kökenli algler (fitoplankton) ‰-22ve ‰-19; toprak kökenli organik madde ‰-29 ve ‰-27 arasında değişmektedir (Hedges ve diğ., 1997; Goñi ve diğ., 2003). Nitrojen izotop oranları üst su sütununda organik üretim ve derin su ve çökellerde diyajenez süreçleri ile ilgili önemli ipuçları sunar (Holmes ve diğ., 1999).

MNTKI-13 karotunun üst 10 cm'de da organik maddenin ^{13}C değerleri ‰ -25 ila -24 arasında değişmektedir (Şekil 3.13). $\delta^{13}\text{C}$ değerleri 11 cm'den 16 cm'e kadar azalmakta, 20 ve 26 cm karot derinliklerinde belirgin bir düşüşler (‰-28) göstermektedir. Değerler, 30 cm'nin altında yaklaşık ‰-25 değerinden yavaşça artarak karotun tabanında ‰-24 değerine ulaşmaktadır.

MNTKI-13 karotunda organik maddenin $\delta^{15}\text{N}$ içeriği ‰2,4 ile ‰5,7 arasında değişmektedir (Şekil 3.13). Üst 10 cm’de ‰4,2 ile ‰4,7 aralığında seyreden $\delta^{15}\text{N}$ değerleri 10 cm’den aşağı doğru artarak 12 cm’de ‰5’e kadar yükselmektedir. 16 cm’de ‰3,5’a düşmektedir. Karotta bundan sonra en önemli artış 20 cm’de gerçekleşmekte ve $\delta^{15}\text{N}$ değeri ‰5,5’un üstüne çıkmaktadır. Değerler altlara doğru giderek azalmakta ve 33-53 cm derinlikleri arasında $\delta^{15}\text{N}$ değerleri ‰2,5 ile ‰3,5 aralığındaki en düşük değerlere düşmektedir. Bu derinlikten itibaren $\delta^{15}\text{N}$ tekrar artmakta ve 60 cm’de ‰4 değerine ulaşmaktadır. $\delta^{15}\text{N}$ değerleri 60 cm’den karotun en alt seviyesine kadar azalmakta ve 60-77 cm aralığında ‰3 ile ‰4,2 değerlerine yükselmektedir.



Şekil 3.13 : MNTKI-13 karotunda organik maddenin $\delta^{13}\text{C}$ ve $\delta^{15}\text{N}$ oranlarının (‰) profilleri.

3.3.2 XRF karot tarayıcı analizleri ve element jeokimyası

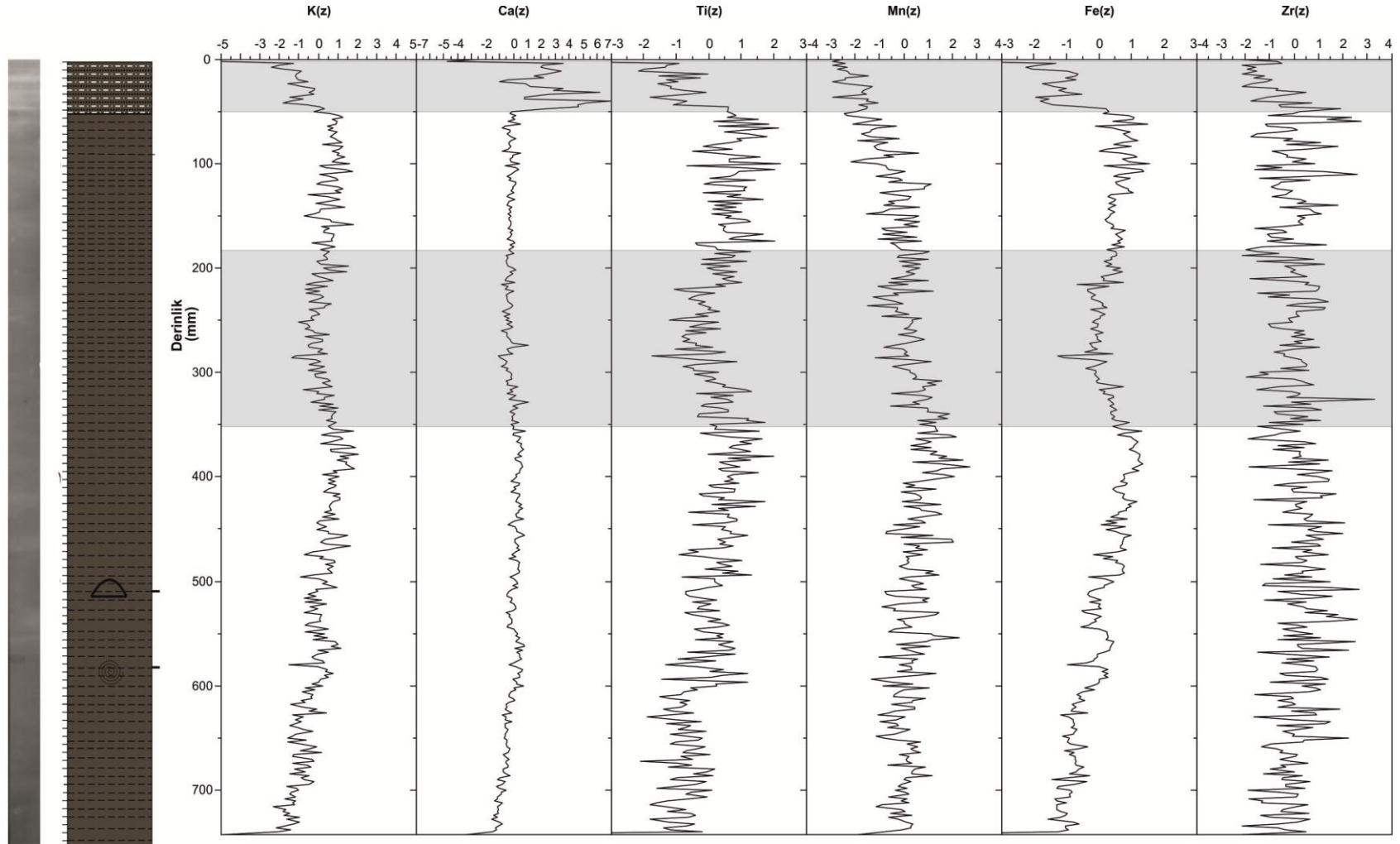
Deniz karot çökellerinde Ca değerleri büyük ölçüde biyojenik ve çimento karbonatın miktarını ve K, Ti, Fe ve Zr gibi litofil elementlerin miktarları akaçlama havzasından taşınan kırıntı mineral girdisindeki değişimleri vermektedir. Mn ve Fe gibi elementler redoksa duyarlı elementler olarak çökel içerisinde redoks cephelerinde zenginleşme gösterirken (Calvert ve Pederson, 1993; Thomson ve diğ., 1995; Çağatay ve diğ., 2004, 2012; Chaillou ve diğ., 2008) bazen de kırıntı girdisini temsil ederler.

Bu otokton (karbonat) girdisi belirteci elementler (Ca, Sr) ile allokton (kırıntı) girdisi belirteci elementler (K, Ti, Fe, Zr gibi) arasında genel olarak ters orantılı bir ilişki vardır. Her üç karotta yapılan XRF karot tarayıcı element analizlerinin sonuçları, her karot için ortalama ve standard sapmaya göre (z'ye) normalize edilerek, aşağıda sunulmuştur.

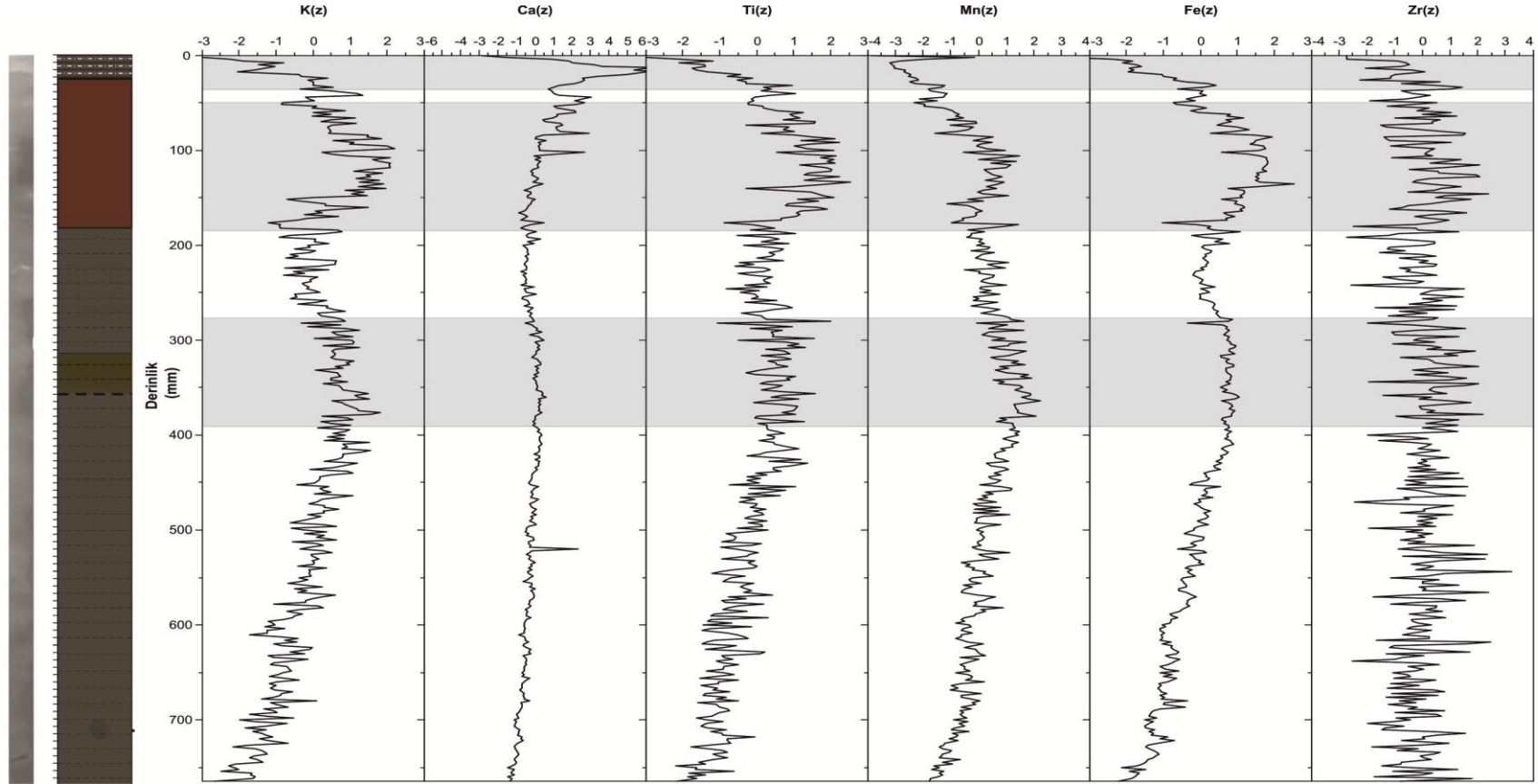
M-17 karotunda ortalama ve standard sapmaya göre normalize edilmiş XRF analizi sonuçları, 0-5 cm arasındaki kokolit lamine birimde beklenildiği şekilde Ca değerlerindeki artışa karşılık, kırıntılı mineral girdisi belirteci olan K, Ti, Mn, Fe ve Zr değerlerindeki düşük değerleri göstermektedir (Şekil 3.14). Kırıntı girdisi belirteci element değerlerinde 5-17 cm ve 34-60 cm aralıklarında artış gösterirken, 17-34 cm aralığında ve 60 cm'nin altında göreceli azalmalar göstermektedir. Mn ve Fe profilleri kırıntı girdisi belirteci elementlerin (K, Ti, Zr) profillerine benzerlik göstermektedir.

M-18 karotunda da, M-17 karotunda olduğu gibi, üst 0-3 cm arasındaki kokolit lamine birimde Ca değerlerindeki artışa karşılık, kırıntılı mineral girdisiyle ilişkili olan K, Ti, Fe ve Zr elementlerinde düşük değerler görülmektedir (Şekil 3.15). 5-17 cm aralığındaki kütle akması birimi kırıntılı mineral girdisi belirteci elementler (K, Ti, Fe ve Zr) ve Mn açısından zenginleşmiştir. Bu durumda Mn zenginleşmesi kırıntı mineral girdisine bağlıdır. Kırıntı girdisi belirteci elementler ve Mn'da göreceli olarak 17-27 cm aralığında azalma; yaklaşık 28-49 cm aralığında ise göreceli artış göstermektedir. Zr dışında aynı grup elementler 50 cm karot derinliği altında karot tabanına doğru azalma göstermektedir (Şekil 3.15). Zr değerleri aynı aralıkta yaklaşık sabit değerler sergilemektedir.

MNTKI- 13 karotunda diğer karotlarda olduğu gibi kokolit lamine birim Ca yönünden birinci derecede zenginleşme göstermektedir (Şekil 3.16). Ayrıca karotun en üst 1 cm'si Ca zenginleşmesi gösterir. Orta derecede Ca zenginleşmesi kütle akma biriminin hemen üzerinde 17.5-22 cm aralığında izlenir. Ca değerleri göreceli olarak 29 cm'nin altında karot tabanına doğru çok az dereceli artış göstermektedir. Kırıntı mineral girdisi belirteci elementler, özellikle de Ti ve Fe, 22-29 cm karot derinliğindeki kütle akması biriminin en üst 1.5-2 cm'lik kısmı dışında zenginleşme göstermektedir.



Şekil 3.14 : M – 17 karotunun z’ye göre normalize edilmiş XRF analizi sonuçları, element konsantrasyonları saniyede sayımdır (cps).



Şekil 3.15 : M – 18 karotunun z’ye göre normalize edilmiş XRF analizi sonuçları, element konsantrasyonları saniyede sayıdır (cps).

Buna karşın kütle akması biriminde Ca ve Mn değerlerinde azalma söz konusudur. Mn değerleri 11-18 cm, 20-23 cm 29-33 cm ve 37-42 cm'ler arasında yüksektir. Bu yüksek değerler okzik/anokzik diyajenez cephelerine karşılık gelmektedir (Chaillou ve diğ., 2008; Çağatay ve diğ., 2012; bakınız Bölüm 4.3). Kütle akması altındaki Mn zenginleşmesi çok ani ve keskindir. Fe, Ti ve K değerlerinde karot tabanına doğru artışa karşın, Zr değerinde az da olsa dereceli artış büyük olasılıkla çökelin tane boyunda aşağı doğru bir artışa işaret etmektedir (Şekil 3.16).

3.3.3 ICP – MS analizleri ve element jeokimyası

Her üç karotta yapılan ICP-MS element analizlerinin sonuçları karotlar boyunca ham veri, zenginleşme faktörü (enrichment factor, EF; Sutherland, 2000) ve jeobirikim indisi (geoaccumulation index, Igeo; Müller, 1979) profilleri olarak aşağıda sunulmuştur.

M-17 karotunda Mo ve U hareketli (mobil) oksianyon oluşturan elementler grubunda yer almaktadır (Rose ve diğ., 1979; Siegel ve diğ., 1992). Siderofil elementler grubunda da yer alan ve redoksa duyarlı bir element olan Mo, 3 cm derinlikteki küçük bir azalmanın dışında, karotun en üstünden 5 cm derinliğe kadar 25-26 µg/g gibi yüksek değerlerde seyretmektedir (Şekil 3.17). Karotta 5 cm derinlikten 10 cm'ye kadar 3 µg/g değerine hızla düşmektedir. 10 cm altında, karotun en alt seviyesine kadar 1 µg/g'ın altında değerler izlenmektedir. Mo'e benzer kimyasal özellikler gösteren ve yine redoksa duyarlı olan U da Mo'e benzer bir profil sergiler. Karotta 3 cm'deki görece düşük 3,6 µg/g değeri dışında, karotun üst 5 cm'sinde 4,7-4,8 µg/g aralığında değerler sergiler. 5 cm ile 10 cm'e aralığında aşağı doğru düşerek 33 cm'e kadar 1,5 µg/g ila 2 µg/g arasında salınımlar göstermektedir. 33 cm'den sonra biraz artarak 60 cm'e kadar 2,5 µg/g civarında değerler göstermektedir. 60 cm'de tekrar eski değerlerine düşmekte ve karotun en alt seviyesine kadar bu şekilde devam etmektedir. 3 cm derinlikte Mo ve U'daki küçük düşüş bu seviyedeki düşük Ca ve Sr değerlerine (düşük kokolit kökenli karbonat) karşılık gelmektedir.

Molibden (Mo) ve U zenginleşme faktörleri (EF; Loring ve Rantala, 1992; Sutherland, 2000) en yüksek değerlere üst 8 cm'de (yaklaşık 1985 yılından günümüze) ulaşmaktadır (Şekil 3.18). Bu aralıkta Mo'nin EF değeri 31 ile 58 arasında, U'nunki 3 ile 6.3 arasında değişmektedir. Ayrıca U'nun EF değeri 9-19 cm

aralığında 2-3 aralığında değişen pikler ve 55 cm de 3 e varan değerler vermektedir. Mo ve U için jeobirikim indisi (Igeo; Müller, 1979) değerleri karotun üst 8 cm'sinde sırası ile yaklaşık 4 ve 8 değerlerine ulaşmaktadır (Şekil 3.19). Mo için jeobirikim indisi karotun altında tabana kadar tekdüze olarak yaklaşık 2-2,5 değerlerinde seyrederken; U, 15-25 cm derinliğe kadar salınımlı olarak 3.5-2.5 aralığındaki değerlere azalarak, daha da aşağılarda 1-5-2 değerlerine inmektedir.

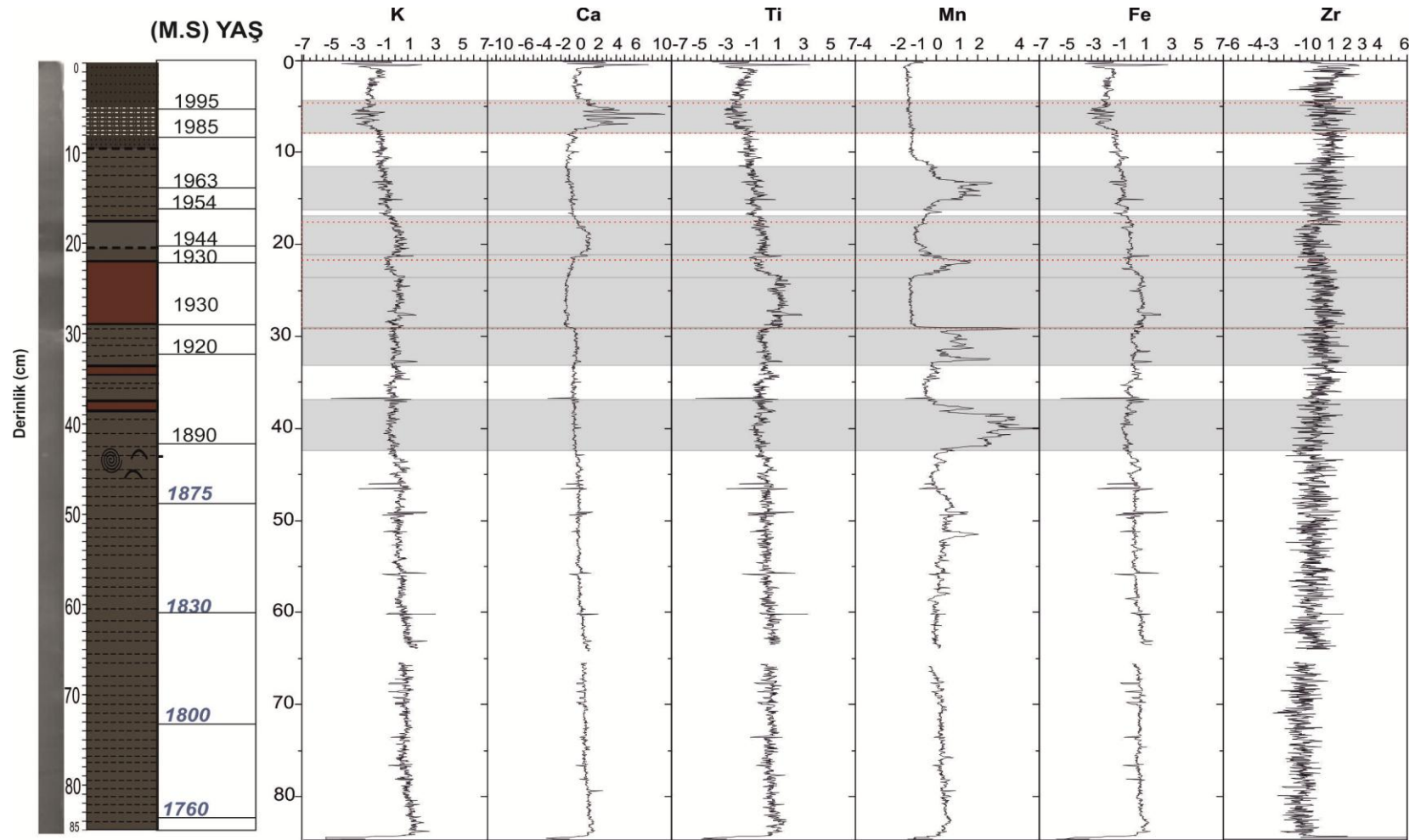
Litofil grubunda yer alan ve daha çok kırıntılı karasal malzeme girdisiyle ilişkilendirilen K, Rb, Li ve Ti elementlerinin profilleri, karotun tabanından üstüne doğru genel olarak giderek azalmaktadır (Şekil 3.17). Bu elementlerden K, Rb ve Li göreceli olarak hareketli (suda çözünebilen) katyonlar grubunda yer alırken, Ti hareketsiz (immobil) iyonlar grubunda bulunmaktadır (Rose ve diğ., 1979; Siegel, 1992). Bu elementlerin konsantrasyonlarının üstteki kokolit laminalı birimde göreceli azlığı karbonat seyreltmesi nedeniyledir.

Potasyum (K) profili karotun en üstünde % 1,6 değerinden başlayarak artan derinlikle birlikte artmakta ve 15 cm'de karottaki en yüksek değer olan % 2,2'e ulaşmaktadır. 15 cm derinlik altında K değerleri 50 cm'ye kadar % 1,80-1,9 değerleri arasında yaklaşık olarak sabit kalırken, bu derinlikten sonra yaklaşık % 2'ye artarak, karotun tabanına kadar bu değerlerde sabit kalmaktadır (Şekil 3.17).

Rübidyum (Rb) değerleri karot boyunca genel olarak çok az değişmekte, 90 µg/g civarında salınımlar göstermektedir (Şekil 3.17). 45 cm'den karotun tabanına kadar Rb değerleri neredeyse tekdüze küçük bir azalma göstererek, karotun tabanında 80 µg/g'a düşmektedir.

Lityum (Li), karotun en üstünde 50 µg/g'den başlayarak K gibi 15 cm'e kadar giderek artmakta, 15 cm'de 65 µg/g değerine kadar yükselmektedir. Bu derinliğin altında 25 cm'e kadar tekrar 52 – 53 µg/g'a düşmektedir. 25 cm derinliğinin altında artarak tekrar 60 µg/g'ın üzerine çıkmakta, bu derinlikten 50 cm'e kadar 60 µg/g civarında salınımlar göstermektedir. 50 cm'den itibaren, karotun tabanına kadar daha da artarak 65 µg/g değerinin üstüne çıkmaktadır.

Ti, karotun en üstünde % 0,34'ten başlayarak aşağı doğru artmaktadır. 3 cm derinlikte ani bir düşüşle % 0,31'e inen Ti değerleri, bu derinlikten sonra aşağı doğru artarak, 7 cm'de tekrar % 0,37'ye ve 7 cm ile 50 cm aralığında salınımlarla % 0,36 ila 0,39 aralığına yükselmektedir (Şekil 3.17).



Şekil 3.16 : MNTKI-13 karotunun z'ye göre normalize edilmiş XRF analizi sonuçları, element konsantrasyonları saniyede sayımdır (cps)

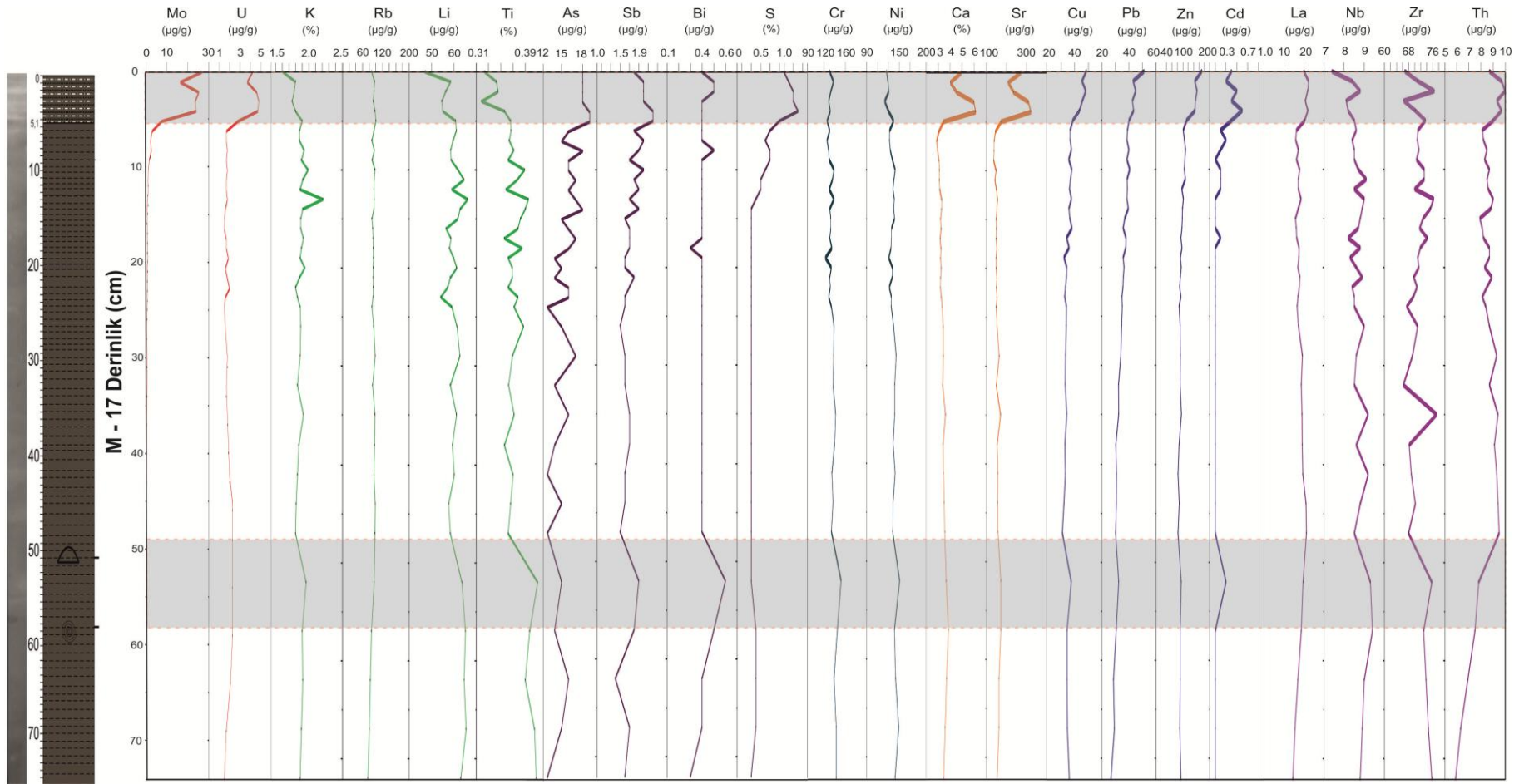
Karotun 50 cm'sinin altında, K ve Li profillerinde olduğu gibi Ti değerlerinde daha belirgin bir artış gerçekleşerek, karotun tabanında değerler % 0,42'ye kadar çıkmaktadır. K, Rb ve Li'da yaklaşık 3cm derinlikteki düşüş karotta Ca ve Sr değerlerindeki yükselişe karşılık gelmektedir (Şekil 3.17). Dolayısı ile bu azalış kokolit kökenli karbonat seyreltmesi ile ilgilidir.

M-17 karotunda litofil elementlerden (K, Rb, Li, Ti) en yüksek zenginleşme faktörü (EF) ve jeobirikim indisine (Igeo) sahip element Rb'dur (Şekil 3.18 ve 3.19). Rb'un 1.3 varan EF ve 6' ya varan Igeo değerleri karotta 45 cm nin altında sırası ile 4 ve 0.95 değerlerine doğru bir azalış gösterir. Buna karşın Li için EF değerleri 0.95 ile 1 aralığında ve Igeo tekdüze olarak 2-2.5 aralığında karotun altına doğru hafif bir artış gösterir. Li ve Ti için EF ve Igeo değerleri benzer trendler gösterir. Bu iki element için EF değerleri karotun üstünde ortalama 0.9'dan karotun tabanında 1 değerine; Igeo değerleri de 4 değerinden tabanında 5 değerlerine doğru dereceli bir artış gösterir.

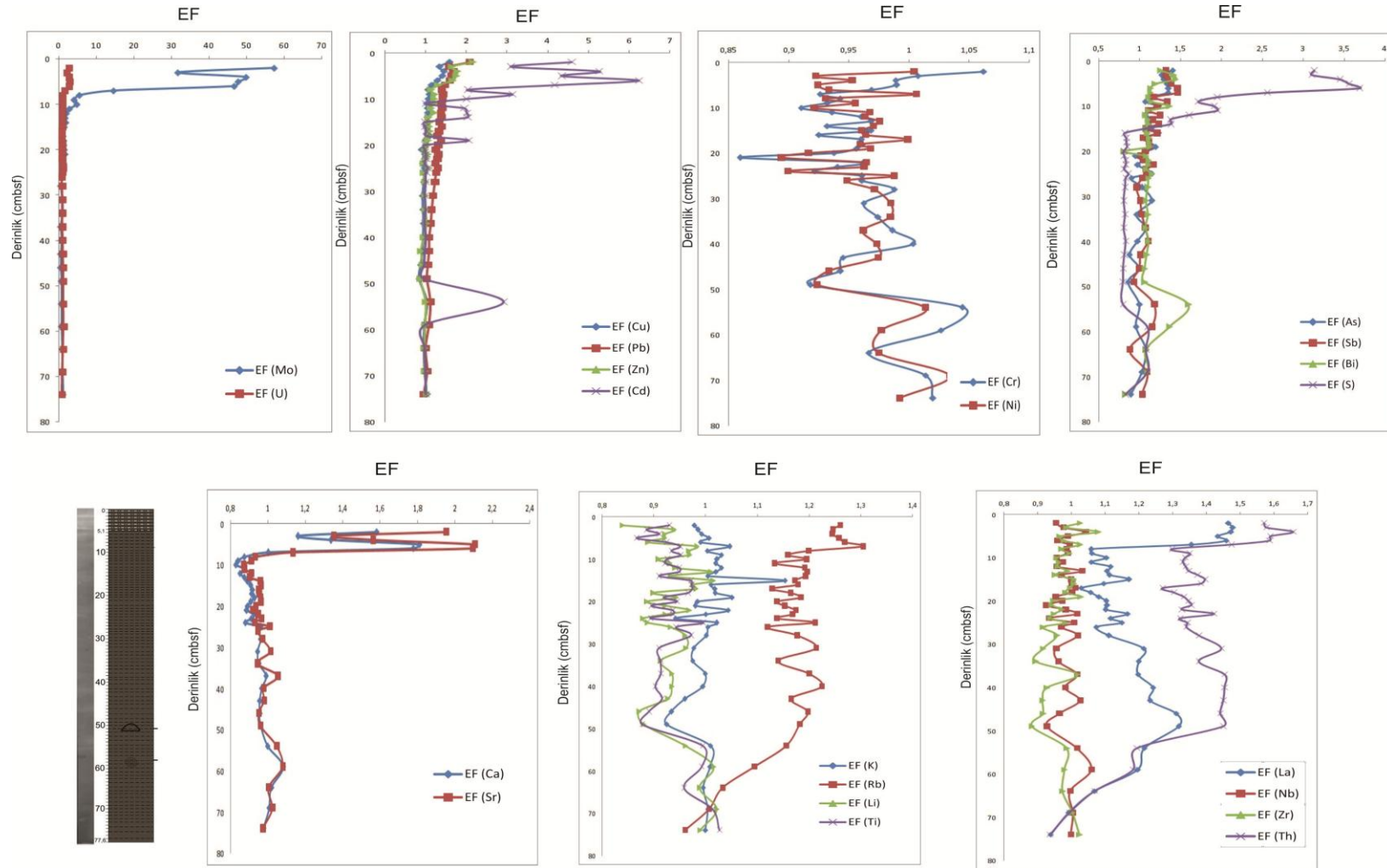
Kalkofil elementler grubunda yer alan As, Sb, Bi ve S profilleri, karotun üstünde yeralan kokolit laminalı birim içerisinde yüksek değerler ve bu birim altında, 5 cm derinlikten, aşağı doğru hızlı bir azalma göstermektedir (Şekil 3.17). As, hareketli (mobile) oksianyonlar grubundan bir yarı metaldir. Arsenik değerleri, karotun en üstünde 18 µg/g'den başlayarak 5 cm'de karottaki en yüksek değer olan 19 µg/g'a ulaşmaktadır. 10 cm'e kadar hızlıca düşmekte daha sonra 50 cm'e kadar 13 µg/g ile 17 µg/g arasında salınımlar göstererek genel bir azalma trendi izlemektedir. 50 cm'den 63 cm'e kadar bir artış gözlemlenmekte, 63 cm'den karotun en altına kadar değerler tekrar azalmaktadır.

Antimon da (Sb) As gibi kalkofil bir yarı metaldir. Sb profili karotun en üstünde 1,8 µg/g'den başlayarak, 5 cm'e kadar 2,2 µg/g'ye yükselmektedir (Şekil 3.17). 50 cm'e kadar azalarak 1,5 µg/g'a düşmektedir. Antimon profilinde de 50 cm altında bir artış kaydedilmektedir (1,9 µg/g). Sb değerleri karotun tabanında 1,6 µg/g'ya kadar düşmektedir.

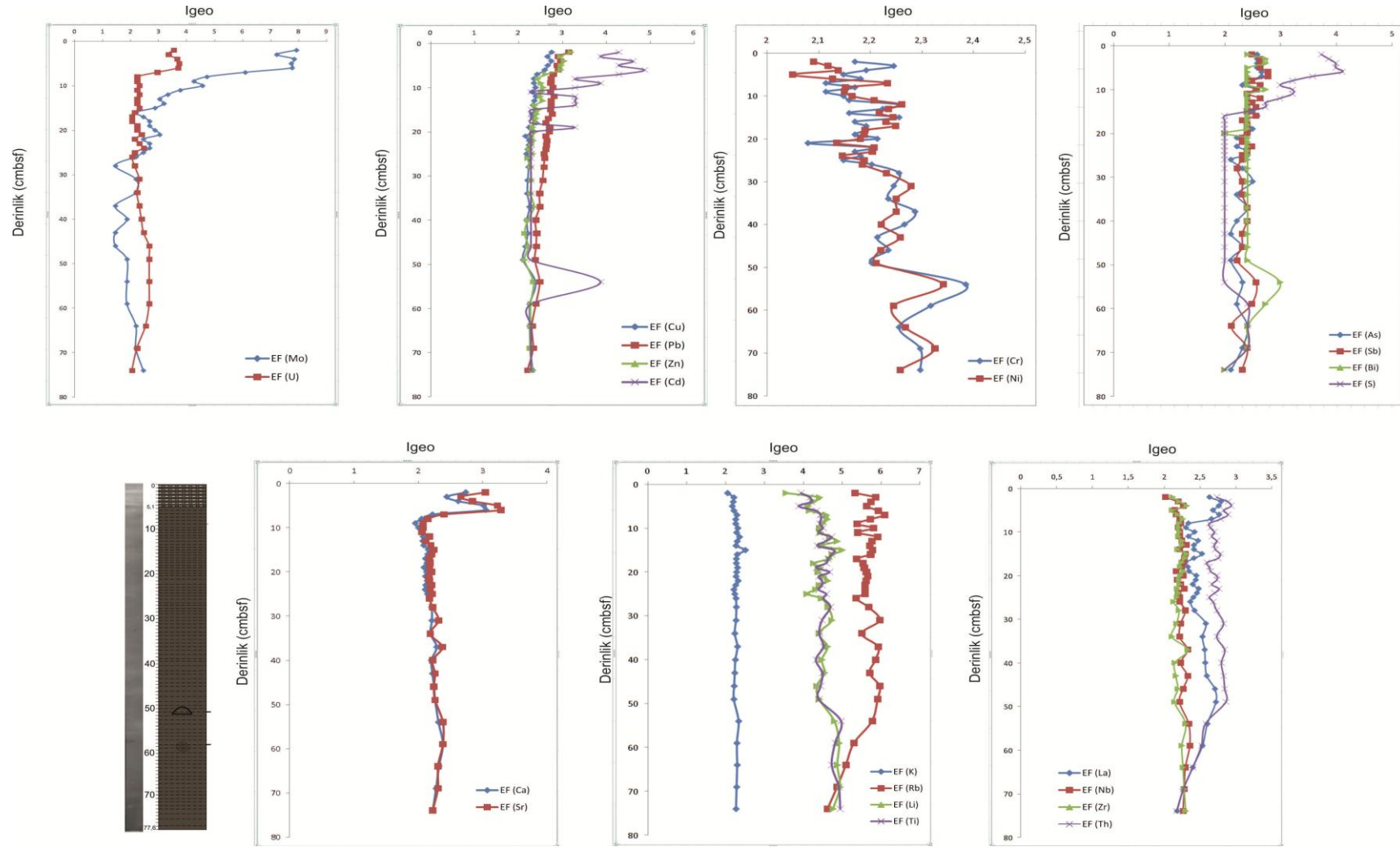
Bizmut (Bi) profilinde de üst 5 cm'de bir artış gerçekleşmekte ve değerler 0,4 µg/g'ten 0,5 µg/g'a yükselmektedir (Şekil 3.17). Karotun altına doğru 5 cm'de bir pik (0,5µg/g) ve 20 cm'de bir düşüş (0,3 µg/g) izlenmektedir.



Şekil 3.17 : M-17 karotunun ICP-MS analiz yöntemi ile elde edilen element profilleri, yatay bantlar elementlerin karotta belirgin azalma ve artma gözlendiği seviyeleri göstermektedir.



Şekil 3.18 : M-17 karotunda ICP-MS analiz sonuçlarından hesaplanan zenginleşme faktörleri (Enrichment Factor, EF).



Şekil 3.19 : M-17 karotunda ICP-MS analiz sonuçlarından hesaplanan jeobirikim indisi (Igeo).

Bunun haricinde Bi profili karotun 50 cm derinliğine kadar sabit (0,4 µg/g) devam etmektedir. 50 cm altında belirgin bir artış gerçekleşmekte ve Bi değerleri 0,6 µg/g'ya çıkmaktadır. 60 cm altında karotun tabanına doğru bir azalış sergilemektedir.

Kükürt (S) profili, karotun üstünden 5 cm'e doğru % 1,0'den 1,3'e yükselmektedir (Şekil 3.17). 5 cm altında, 15 cm'e kadar azalarak % 0,3'e düşmektedir. 53 cm'e kadar sabit ilerleyen S değerleri (% 0,3) 55 cm'den itibaren biraz artarak % 0,4'e yükselmektedir. 68 cm altında karotun tabanına doğru azalmaktadır.

M-17 karotunda As, Sb ve Bi zenginleşme faktörleri (EF) karot boyunca 1-1.5 aralığında tekdüze bir trend gösterirken; S'ün EF değerleri üst 14 cm'de 3.7 değerlerine kadar çıkmaktadır (Şekil 3.18). S'ün EF değerleri 8 cm derinlikten başlayarak 14 cm derinlikte 0.8 değerine azalmakta ve bu derinliğin altında da 54 cm'ye kadar aynı değerde seyretmektedir. Bu derinlikte 1.5'un üzerine çıkan S için EF değeri, altta azalarak karotun tabanına değin 1 değerinde görülür. As, Sb, Bi ve S'ün jeobirikim indisi (Igeo) değerleri de karot boyunca EF trendlerine benzer bir gidiş sergiler (Şekil 3.19). As, Sb ve Bi Igeo değerleri 2.5 civarında tekdüze bir trend gösterirken; S için Igeo değerleri 5 cm'de yaklaşık en yüksek 4' değerinden alta doğru azalarak 50 cm derinliğe kadar yaklaşık 2 değerinde seyreder. 55 cm'de 3 değerine yükselen S'ün Igeo değeri 60 cm'nin altında 2.3 değerlerine azalır.

Krom (Cr), karotun en üstünde 130 µg/g'dan başlayarak önce hafif bir artış gösterip daha sonra 10 cm'e kadar giderek azalmaktadır (Şekil 3.17). Karotta 10-25 cm arasındaki krom değerleri, 130 -140 µg/g arasında değişmektedir. Yalnızca 20 cm'de Cr profili karottaki en düşük değer olan 120 µg/g'a inmektedir. 20 cm'den sonra karottaki Cr artmakta ve değerler 140 µg/g'ın altına düşmemektedir. 50 cm'de gözlemlenen belirgin pikte, Cr değerleri 150 µg/g'nin üzerine çıkmakta, 63 cm'nin altında sonra tekrar üstteki normal değerlerine dönmektedir. Ni de Cr'a çok benzer bir profil sergilemektedir. Ni değerleri en az 120 µg/g ila en fazla 150 µg/g arasında değişmektedir. Cr ve Ni için EF ve Igeo değerleri benzer trendler gösterir (Şekil 3.18 ve 3.19). Bu değerler karotun üstünde Cr için Ni'e göre biraz daha yüksektir. Bu iki element için EF değerleri karot üstünde 0.9-1 aralığından karot tabanına doğru salınımlarla 1 değrine doğru bir artış trendi gösterir. I geo değerleri de karot üstünde 2-2.2 değerlerinden tabana doğru salınımlarla 2.2-2.3 değerlerine artış gösterir (Şekil 3.19).

Karbonat miktarının belirteci olan Ca ve Sr karot boyunca benzer dağılımlar sergilemektedir (Şekil 3.17). Kalsiyum (Ca), karotun en üstünde % 5'ten başlayarak 3 cm'de % 4'e düşmektedir. 3 cm'den 5 cm'e kadar büyük bir pikle, Ca içeriği, % 6'nın üzerine çıkmaktadır. Bu durum, kokolit laminalarının karotta 3-5 cm arasında göreceli daha yoğun olduğunu göstermektedir. 5 cm altında % 3'ün altına düşen Ca içeriği, 60 cm'e kadar giderek artmakta, 60 cm'de % 4'e ulaşmaktadır. 60 cm altında karotun tabanına kadar dereceli azalarak % 3,5 değerine düşmektedir.

Stronsiyum (Sr) doğal olarak Ca'a benzer bir trend göstermektedir (Şekil 3.17). Sr, karotun en üstünde 260 µg/g'tan başlayarak 3 cm'e kadar azalmakta ve 200 µg/g'a düşmekte, 3-5 cm arasında ise pik vererek 300 µg/g'ün üzerine çıkmaktadır. Kokolit laminalı birimin altında hızla 150 µg/g'ın altına düşmektedir. Karotun tabanına doğru dereceli artmaktadır. Kalsiyum ve Sr için EF ve I geo değerleri bu elementlerin konsantrasyon değerlerinin karot boyunca dağılımına benzerlik gösterir (Şekil 3.18 ve 3.19). Her iki elementin EF değerleri karotun üst 8 cm'sinde yaklaşık 2 değerine, Igeo değeri 3,4 değerine ulaşır. 8 cm'nin altında EF=1 in altına azalan değerler karot tabanında 1 değerine doğru artış gösterir. Igeo değrleri de 8 cm'nin altında karot tabanına değin yaklaşık 2 değerlerinde seyretmektedir (Şekil 3.19).

Bakır (Cu) konsantrasyonu, karotun en üstünde 48 µg/g'den başlayarak azalmakta, 7 cm'de 35 µg/g'a düşmektedir (Şekil 3.17). 7 cm'den 20 cm'e kadar daha da azalarak 32 µg/g'a düşmektedir. 50 cm'ye kadar Cu konsantrasyon değeri 35 µg/g değerinde sabit olarak ilerlerken, 50 cm'de bir pikle bu değer 40 µg/g'a çıkmaktadır. Cu değerleri karotun alt kısımlarında tekrar yaklaşık 35 µg/g değerine yakın bir konsantrasyona düşmektedir.

Kurşun (Pb) konsantrasyonu, karotun en üstünde 50 µg/g'den başlayarak azalarak, 7 cm'de 40 µg/g'a düşmektedir (Şekil 3.17). bu azalma trendi 40 cm'e kadar devam ederek, bu derinlikte değerler 30 µg/g'a kadar düşmektedir. 50 - 60 cm arasında kırıntılı mineral girdisiyle ilişkili olarak küçük bir artış gerçekleşmektedir. Bu derinlik altında karotun tabanına doğru dereceli küçük bir azalma trendi görülmektedir.

Çinko (Zn) değerleri, karotun üstünde 170 µg/g'tan başlayarak azalmakta ve 7 cm'de 100 µg/g'a kadar düşmektedir (Şekil 3.17). Yaklaşık 50 cm'ye kadar hafif düşme trendi devam ederek, bu derinlikte 80 µg/g'a ulaşmaktadır. 50 cm'de gerçekleşen

hafif artışla Zn değerleri 100 µg/g'a yükselmekte ve bu derinliğin altında bu değerlerde sabitlenmektedir.

Kadmiyum (Cd), karotun üstünde 0,4 µg/g değeri gösterirken 3 cm'de 0,3 µg/g'a düşmekte ve 5 cm'de kadar artarak 0,6 µg/g'a çıkmaktadır (Şekil 3.17). 5 cm altında belirgin bir şekilde azalarak 0,1 µg/g'a düşmekte ve bu değerde aşağı doğru devam etmektedir. 20 cm'de bir pik (0,2 µg/g) gözlemlenmektedir. 50 cm'e kadar 0,1 µg/g değerinde sabit olarak ilerleyen Cd diğer çoğu elementler gibi, 50 cm'de artış göstererek 0,3 µg/g'a yükselmektedir. 60 cm'de tekrar 0,1 µg/g'a düşerek bu değerde karot tabanına kadar sabit devam etmektedir.

M-17 karotunda kalkofil element grubunda (Cu, Zn, Pb, Cd) en yüksek EF değerlerine sahip element Cd'dur (Şekil 3.18). Bu element için en yüksek 5 değerine varan EF değerleri salınımlarla karotun üst 20 cm'sinde görülmektedir. Ayrıca 54 cm derinlikte 3'lük bir EF değeri vardır. Bu element için aynı durum karotun üstünde 5 değerine ve 54 cm derinlikte 4 değerine varan göreceli yüksek Igeo değerlerinde de görülmektedir (Şekil 3.19). Cu, Zn ve Pb için EF ve Igeo değerleri karotun üst 10 cm'sinde sırası ile 1-2 ve 2.3-3 arasında değişirken; karotun alt seviyelerinde genellikle EF değerleri 1-1.5 ve Igeo değerleri 2-2.5 arasında değişmektedir. Bu elementler için EF Igeo değerleri karotun 10 cm derinliğinden karot tabanına doğru genel ve küçük bir azalma göstermektedir.

La, Nb, Zr ve Th grubu daha çok kıtasal kabukta zenginleşmiş litofil elementler olup, granitik kayalarda bazaltik kayalara göre daha yüksek miktarlarda bulunur (Krauskopf, 1979). Bu grupta yer alan La, karotun üstünde 22 -23 µg/g konsantrasyonunda başlayarak 3 cm'e kadar biraz artmakta, daha sonra 8 cm'e kadar azalarak 16 µg/g'ya düşmektedir (Şekil 3.17). La profili, 45 cm'e kadar giderek artış göstermektedir (22-23 µg/g). 50 cm'den sonra ise giderek düşmekte ve karotun en altında karottaki en düşük değer olan 15 µg/g'a ulaşmaktadır.

Niyobiyum (Nb) konsantrasyonu karotun en üstünde 7 µg/g'den başlayarak artmakta ve 3 cm'de 8,8 µg/g'a kadar yükselmektedir (Şekil 3.17). 3 cm'den 5 cm'e kadar tekrar 8 µg/g'a düşmektedir. 5 cm'den 13 cm'e kadar Nb değerleri artarak 9,2 µg/g'ye ulaşmaktadır. 18 cm'de tekrar 8,1 µg/g'a düşmektedir. 18 cm'den 58 cm'e kadar Nb profili 8,5 – 9 µg/g arasında salınımlar gösteren ve genel olarak artan bir trend oluşturmaktadır. 58 cm'de karot boyunca en yüksek değer olan 9,5 µg/g'a

yükselmektedir. 58 cm'den azalarak, karotun tabanında 8,7 $\mu\text{g/g}$ değerine düşmektedir.

Zirkonyum (Zr), karotun en üstünde 67 $\mu\text{g/g}$ 'dan başlayarak 3 cm'de 76 $\mu\text{g/g}$ 'ya kadar yükselmekte, 5 cm'de tekrar 66 $\mu\text{g/g}$ 'a düşmektedir (Şekil 3.17). 5 cm'den 15 cm'e kadar artış göstererek 76 $\mu\text{g/g}$ 'a yükselmektedir. 15 cm altında, 35 cm'e kadar bir azalma trendi göstermekte, 35 cm'de ani bir pik vererek 77 $\mu\text{g/g}$ 'a yükselmektedir. Bu pikin altından, karotun tabanına kadar Zr profili hafif bir artış trendi göstermektedir.

Toryum (Th), karotun en üstünde 8,5 $\mu\text{g/g}$ konsantrasyonundan başlamakta, diğer litofil eser elementler gibi 3 cm'e kadar hafif bir artış göstererek, 10 $\mu\text{g/g}$ 'a yükselmektedir (Şekil 3.17). Th profili, 7 cm'e kadar düşüş göstererek, bu derinlikte 8 $\mu\text{g/g}$ değerine inmektedir. 7 cm altında salınımlarla ve basamaklı bir şekilde genel bir artış trendi gösteren Th profili, 50 cm'in altında bir anda azalmaya başlayarak, karotun tabanında 6 $\mu\text{g/g}$ 'a kadar düşmektedir.

La, Nb, Zr ve Th grubu elementler için EF ve Igeo değerlerinin karot boyunca dağılımı Zr ve Nb için benzerdir (Şekil 3.18, 3.19). EF değerleri karot boyunca 0,9-1 aralığında, Igeo değerleri ise 2-2.5 aralığında karot tabanına doğru küçük bir artış sergilemektedir. Nb ve Zr için EF ve Igeo değerleri karot boyunca benzer trendler sergilemelerine karşın iki elementin EF ve Igeo değerlerinde bazı farklılıklar vardır. Th, La'a göre biraz daha yüksek EF ve Igeo değerlerine sahiptir. Her iki element için de EF ve Igeo değerleri karotun üst 8 cm'sinde en yüksek olup, sırası ile EF için 1,65 ve 1,5 ve Igeo için 3,0 ve 2,75 değerlerine sahiptir. Bu iki elementin EF ve Igeo değerleri Rb'a benzer şekilde 50 cm'nin altında belirgin bir azalma göstermektedir.

M-18 karotunda Mo değerleri karotun kokolit laminalı biriminin tabanı olan 3 cm'inden yukarı doğru hızlı bir artış göstermekte ve 8 $\mu\text{g/g}$ 'dan 26 $\mu\text{g/g}$ 'ya yükselmektedir (Şekil 3.20). Karotun 12 cm'sinde 1 $\mu\text{g/g}$ 'dan, 5 cm'sinde 8 $\mu\text{g/g}$ 'a olan artış ise daha yavaş ve derecelidir. Mo değerleri karot 12-15 cm aralığında 1 $\mu\text{g/g}$ değerlerinde, 15 cm'nin altında ise 1 $\mu\text{g/g}$ 'dan daha düşük sabit değerlerde karot tabanına kadar devam etmektedir.

Uranyum (U) profili de Mo elementine benzer bir şekilde, karotun üstünde en yüksek 4,5 $\mu\text{g/g}$ değerlerinden 5 cm derinliğine kadar bir azalma göstermektedir (Şekil 3.20). Kütle akması biriminde U değerlerinde 2 $\mu\text{g/g}$ değerlerine doğru belirgin bir

azalış izlenmektedir. Aşağıya doğru 20 cm'de 2,5 µg/g değerine yükseldikten sonra bu değerden hafif yükselişle karotun tabanına kadar devam etmektedir.

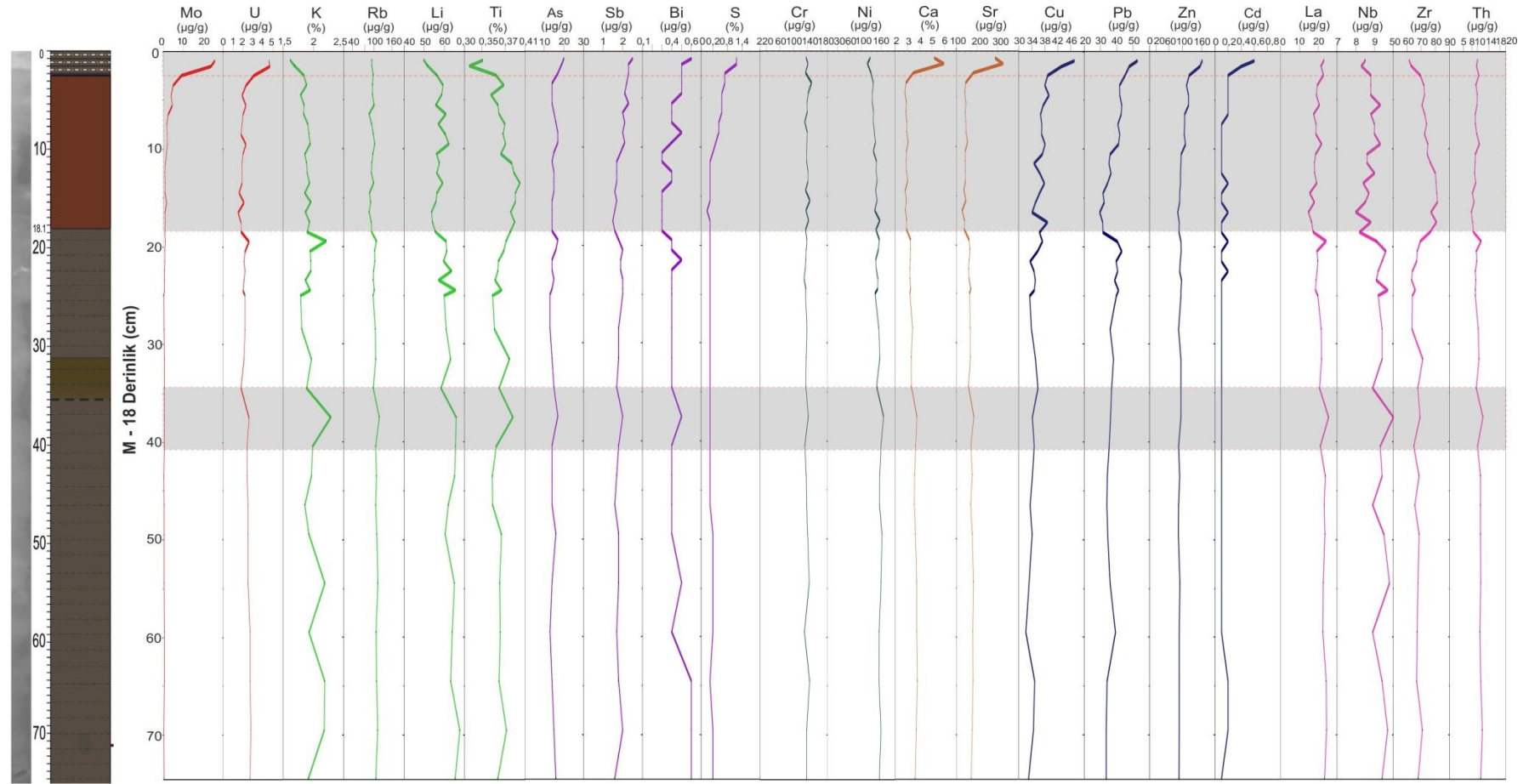
M-18 karotunun en üstünde Mo için EF değerleri 73'e ve Igeo değerleri 8,2 ulaşırken U için EF değerleri yaklaşık 2, ve Igeo değerleri 3,2 'dir (Şekil 3.21 ve 3.22). EF değerleri Mo için hızlı bir şekilde 8 cm de 5 değerlerine Igeo değerleri 4,5 değerlerine inerken; bu deriliğin altında 25 cm derinliğe kadar düşük azalmalar söz konusudur. 25 cm'nin altında karot tabanına değin her iki element için EF değerleri yaklaşık 1 civarında ve Igeo değerleri 2-3 arasında seyretmektedir.

M-18 karotunda litofil elementler K, Rb, Li, Ti ve Zr kokolit laminalı birimde düşük ve genel olarak aşağı doğru yükselen değerler sergilemektedir (Şekil 3.20). Hemen alttaki kütle akması biriminde ise bu elementler zenginleşme göstermektedir. Ancak bu zenginleşme birimin üstünde altına göre Li için daha yüksek iken, Ti, Zr ve Zr için tersine bir trend görülmektedir.

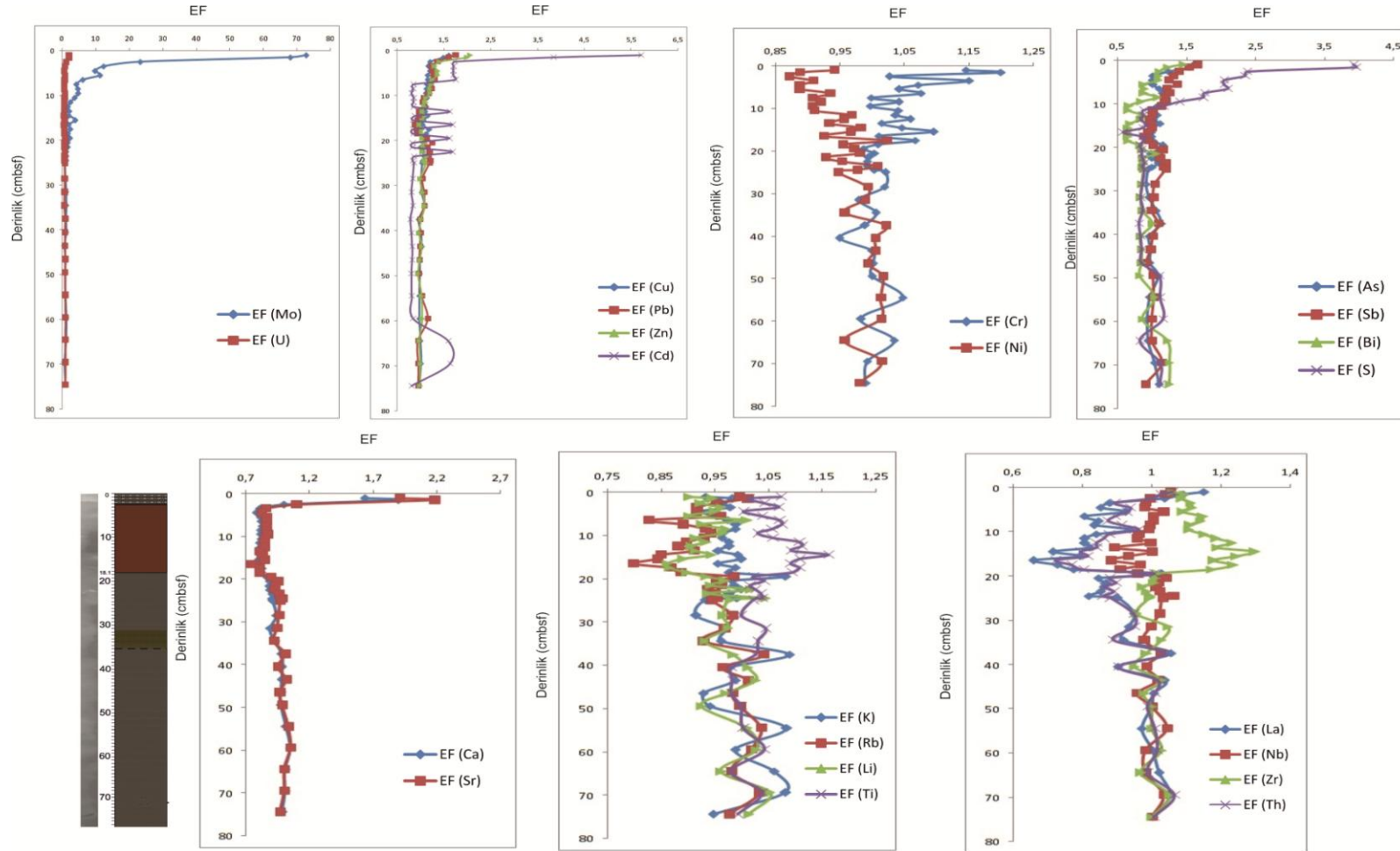
Bu durum kütle akması biriminin dereceli boylanmasını göstermektedir. Karotta 35-40 cm'nin altında K, Rb, Li ve K değerlerinde karotun tabanına kadar tekdüze bir artış izlenirken, Ti değerlerinde bir azalış görülmektedir. Zr değerleri ise kütle akması birimin altında yaklaşık 65 µg/g değerleri civarında görece düşük ve tek düze değerlerle karotun tabanına kadar devam etmektedir.

M-18 karotunda litofil element grubu için EF düşük olup karot boyunca yaklaşık 0.85-1.5 aralığında değişmektedir (Şekil 3.21). EF ve Igeo değerleri özellikle karotun üst 20 cm ile bu derinliğin altı arasında bazı farklılıklar göstermektedir (Şekil 3.21 ve 3.22). Karotun üst 20 cm'sinde Ti görece olarak daha yüksek EF ve Igeo değerleri sırası ile 2.5 1-1.5 ve 2.2 aralıklarında değerler sergilerken; diğer elementler (K, Rb, Li) karotun üstünde altına göre daha düşük EF ve Igeo değerleri göstermektedir.

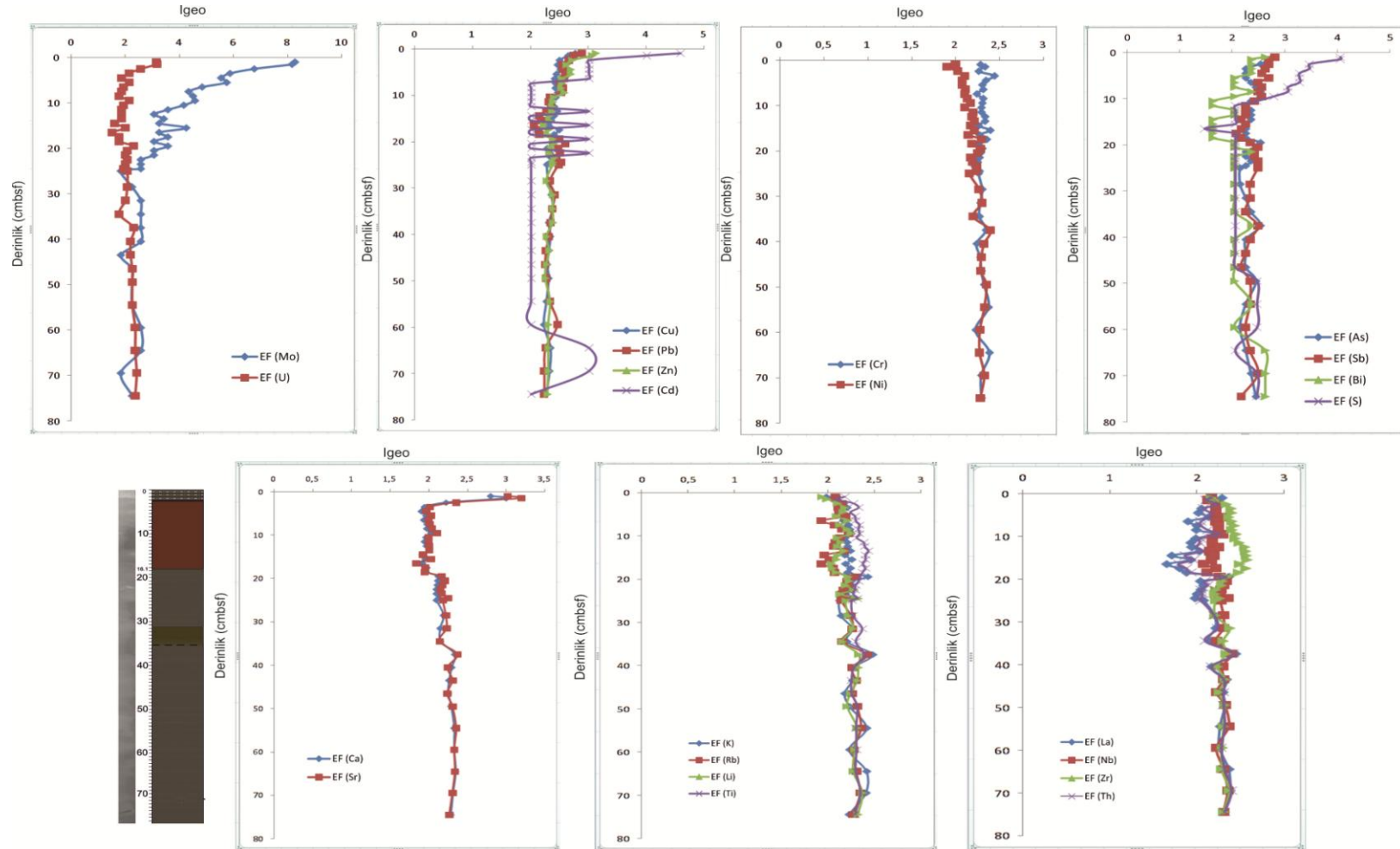
Yarı metal ve kalkofil elementler As, Sb, Bi, As ve S kokolit laminalı birimde nispeten yüksek değerler sergilerken; alttaki kütle akması biriminde aşağı doğru azalan görece daha düşük değerler sergilemektedir (Fig. 3.20). As, karotun en üstünde 20 µg/g'den başlayarak 5 cm'de 14 µg/g'a kadar düşmektedir. 18 cm'de tekrar 18 µg/g'a yükselmektedir (Şekil 3.20). Karotun altına kadar As profili 15 -18 µg/g arası değerlerde yaklaşık olarak sabit bir hat izlemektedir. Ancak 20 cm'de, 38 cm'de ve 50 cm'de küçük pikler göstererek 18 µg/g'a yükselmektedir.



Şekil 3.20 : M-18 karotunun ICP-MS analiz yöntemi ile elde edilen element profilleri. Yatay bantlar bazı elementlerin karotta belirgin azalma veya artma gözlemlendiği seviyeleri göstermektedir.



Şekil 3.21 : M-18 karotunda ICP-MS analiz sonuçlarından hesaplanan zenginleşme faktörleri (Enrichment Factor, EF).



Şekil 3.22 : M-18 karotunda ICP-MS analiz sonuçlarından hesaplanan Jeobirikim indisi (Igeo).

Antimon (Sb), karotun en üstünde 2,5 µg/g'tan başlayarak karotun alt derinliklerine doğru azalmakta, 10 cm'de 1,6 µg/g'ya düşmektedir (Şekil 3.20). 18 cm'e kadar daha da azalarak 1,5 µg/g'a kadar düşmektedir. Antimon değerleri 20 cm'de tekrar 2 µg/g'ye çıkmaktadır. Sb profili bu derinlikten itibaren karotun altına doğru 2 µg/g civarında sabit değerler göstererek ilerlemektedir. Yalnızca 38 cm ve 70 cm'de birer pik ayırt edilmektedir.

Bizmut (Bi), karotun üstünde 0,6 µg/g'dan başlayarak 10 cm'e kadar azalmakta ve 10 cm'de 0,3 µg/g'a düşmektedir (Şekil 3.20). 13 cm'de ayırt edilen bir pikle 0,4 µg/g'a yükselen Bi değerleri, 18 cm'e kadar 0,3 µg/g'te sabit ilerlemektedir. 20 cm'e kadar 0,4 µg/g'a yükselen Bi, 60 cm'e kadar bu değerde ilerlemekte fakat arada belirgin pikler göstermektedir. 21, 38 ve 55 cm'de kaydedilen bu pikler 0,5 µg/g değerindedir. 60 cm'de yükselerek 0,6 µg/g'lara kadar çıkmaktadır.

Kükürt (S), karotun üstünde % 1,2'den başlayarak 10 cm'e kadar azalmakta ve 10 cm'de % 0,3'e düşmektedir (Şekil 3.20). 10 cm'deki küçük düşüş (% 0,2'ye) haricinde S profili, 46 cm'e kadar % 0,3'te sabit ilerlemektedir. 46 – 64 cm'ler arasında hafif bir artışla % 0,4'e çıkan S, 64 cm'de tekrar % 0,3'e düşmekte, 70 cm'de ise tekrar %0,4'e çıkmaktadır.

M-18 karotunda yarı metal gurubu elementleri EF ve Igeo değerleri S dışında benzerlik göstermektedir (Şekil 3.21 ve 3.22). Kükürt karotun en üstünde en yüksek 4 EF ve 4,1 Igeo değerleriyle diğer yarı metal elementlere göre daha yüksek zenginleşme göstermektedir. EF ve Igeo değerleri kütle akma birimi içerisinde göreceli azalma göstermektedir. EF değerleri 10 cm derinliğin altında yaklaşık 0,7-1 değerleri arasında tekdüze ve alta doğru hafif artan EF profili sergilemektedir.

Krom (Cr) ve Ni, kokolitli birim içerisinde göreceli düşük değerler ve bu birimin tabanından karotun tabanına kadar tekdüze değerler sergilemektedir. Cr değerleri 130 – 150 µg/g arasında değişmektedir. Karotun 3 cm'de bir pik gözlemlenmekte ve Cr değerleri, 155 µg/g'a kadar yükselmektedir (Şekil 3.20). Genel olarak karotun üstünden altına 140 µg/g'ta sabit olarak ilerleyen Cr profili, 15 ve 18 cm'de art arda 2 pik, ayrıca 38 cm, 55 ve 65 cm'de pikler göstererek 150 µg/g'ye yükselmektedir. 60 cm'de de 130 µg/g değerine doğru küçük bir düşüş ayırt edilmektedir.

Nikel (Ni) profili karotun üstünden altına artan bir trend göstermektedir (Şekil 3.20). Karotun en üstünde 120 µg/g'den başlayarak 38 cm'e kadar artış göstererek 165

$\mu\text{g/g}$ 'a kadar yükselen Ni değerleri, bu derinlikten itibaren karotun en altına kadar 150 ila 160 $\mu\text{g/g}$ arasında küçük salınımlar göstererek sabit bir şekilde ilerlemektedir.

Krom (Cr) ve Ni için EF ve Igeo değerleri karotun üst 20 cm'sinde birbirinden farklı profiller çizerken; bu derinliğin altında benzer değerler sahiptir. (Şekil 3.21 ve 3.22). Cr EF değerleri karotun üstünde 1,3 değerinden 10 cm derinlikte ortalama 1,05 değerine ve 20 cm derinlikte 1 değerine düşerek karotun tabanına doğru küçük salınımlarla 1 değerine inmektedir. Buna karşın Ni değerleri karotun üstünde yaklaşık 0,9 değerinden 25 cm derinliğe kadar 1 değerine artmakta ve bu değerde tabana kadar inmektedir.

Karbonat çökeliminin belirteci olan Ca ve Sr üstteki kokolit laminalı birimde zenginleşme, altındaki kütle akması birimde azalma göstermektedir (Şekil 3.20). Karotun geri kalan aşağı kısmında ise genel olarak tekdüze ve hafif aşağı doğru artan değerler vermektedir. Ca, M-18 karotunun en üstünde % 5,3'ten başlamakta, 2 -3 cm'de % 6'ya kadar çıkmakta, 5 cm'e kadar % 2,9'a düşmektedir (Şekil 3.20). 10 cm'e kadar % 3 civarında değerler gösteren Ca profili, 10 cm altında biraz azalarak % 2,8 – 2,7 değerleri göstermektedir. Kütle akıntı biriminin alt sınırı olan 18 cm'de Ca değerleri tekrar yükselmekte ve % 3,4'e kadar çıkmaktadır (Şekil 3.20). Bu derinlikten 35 cm'e kadar hafif bir artışla % 3,5'a ulaşan Ca, 38 cm'de gözlemlenen küçük bir pikle % 3,9 – 4'e kadar çıkmaktadır. 44 cm'den karotun tabanına kadar % 3,5 değerinin üzerine doğru çok yavaş bir artış göstermektedir.

Stronsiyum (Sr), karotun en üstünde en yüksek değerleri göstermektedir (Şekil 3.20). M-18 karotunun Sr değerleri en üstte 290 $\mu\text{g/g}$ 'dan başlayarak 3 cm'ye kadar artış göstermekte ve 300 $\mu\text{g/g}$ 'ın üzerine çıkmaktadır. 5 cm'ye kadar hızlı bir düşüş gerçekleşmekte ve Sr değerleri 150 $\mu\text{g/g}$ 'a inmektedir. 10 cm kadar 150 $\mu\text{g/g}$ civarında izlenen Sr profili, 10 cm altında, Ca'da olduğu gibi biraz azalarak 16 cm'de 120 $\mu\text{g/g}$ 'ye kadar düşmektedir. Kütle akıntı biriminin alt sınırı olan 18 cm'de tekrar 150 $\mu\text{g/g}$ 'ye ulaşan Sr karotun en altına kadar çok yavaş bir artış trendi göstermektedir. 38 cm'deki Sr değerlerinde 200 $\mu\text{g/g}$ 'a varan bir yükselme kaydedilmektedir.

M-18 karotu boyunca Ca ve Sr için EF ve Igeo değerleri birbirine çok benzer profiller vermektedir (Şekil 3.21 ve 3.22). EF değerleri karotun üstünde 2,2'den

kokolit laminalı birimin tabanında 0,9 a inmektedir. Kütle akma birimi içerisinde her iki elementin EF ve Igeo değerlerinde belirgin bir azalma görülmektedir.

Kalkofil elementlerden Cu, Pb, Zn ve Cd üstteki kokolit laminalı birimde önemli bir zenginleşme göstermektedir (Şekil 3.20). Alttaki kütle akması biriminde ise bu element değerlerinde aşağı doğru azalan bir trend izlenmektedir. Bu trend yukarı doğru tane boyu azalması ile ilgili olmalıdır. Kütle akması birimin hemen altında element değerlerinde başlayan artma, yerini 25 cm'nin altında tek düze ve göreceli olarak daha düşük değerlere terk etmektedir.

Bakır (Cu), M-18 karotunun en üstünde 47 $\mu\text{g/g}$ 'den başlayarak 3 cm'e kadar 38 $\mu\text{g/g}$ 'a kadar düşmektedir. 5 cm'de hafif bir artışla 40 $\mu\text{g/g}$ 'a yükselmesine rağmen, 10 cm'e kadar genel bir düşüş trendiyle birlikte 36-38 $\mu\text{g/g}$ arasında değişmektedir (Şekil 3.20). 10 cm'de daha belirgin bir düşüşle Cu değerleri 34 $\mu\text{g/g}$ 'a kadar azalmakta ve kütle akıntısı biriminin alt sınırı olan 18 cm'e kadar bu şekilde devam etmektedir. Kütle akması biriminin hemen altında tekrar 40 $\mu\text{g/g}$ 'a kadar çıkan Cu profili karotun en altına kadar düzgün bir azalma trendi göstermekte ve karotun en altında 32 $\mu\text{g/g}$ 'ye kadar düşmektedir.

Kurşun (Pb) M-18 karotunda Cu ile hemen hemen aynı profili göstermektedir (Şekil 3.20). Karotun en üstünde 52 $\mu\text{g/g}$ 'den başlayan Cu, kokolit laminalı seviyenin altında 40 $\mu\text{g/g}$ 'lara, kütle akıntısı biriminde (10-18 cm) 30 $\mu\text{g/g}$ 'lara düşmektedir. 20 cm'de 45 $\mu\text{g/g}$ 'ten başlayarak karotun en altına kadar azalma eğilimi göstermekte, farklı olarak 60 cm'de bir pik vermektedir (44 $\mu\text{g/g}$).

M-18 karotunda Zn profili, karotun üstünde kokolit laminalı birimde 160 $\mu\text{g/g}$ 'tan başlayarak, 3 cm altında 110 $\mu\text{g/g}$ 'a düşmektedir (Şekil 3.20). Bu derinliğin altında kütle akması biriminde hafif azalma gösteren Zn değerleri, oldukça lineer ve hafif bir azalma eğilimiyle, karotun en altına kadar 100 $\mu\text{g/g}$ civarında değerlere ulaşmaktadır.

Kadmiyum (Cd) M-18 karotunun en üstünde 0,6 $\mu\text{g/g}$ 'dan başlayarak, kokolit laminalı seviyenin altında 0,2 $\mu\text{g/g}$ 'ye düşmektedir (Şekil 3.20). Bu birimin altında 0,2 $\mu\text{g/g}$ ile devam ederken kütle akması biriminde 0,1 $\mu\text{g/g}$ 'a düşmektedir. 12 – 24 cm arasında küçük piklerle 0,1 – 0,2 $\mu\text{g/g}$ arasında değişim göstermektedir. 60 cm'e kadar 0,1 $\mu\text{g/g}$ değerinde tamamen lineer olarak izlenen Cd, 60 cm ila 70 cm arasında bir artış göstermekte ve 0,2 $\mu\text{g/g}$ 'ye yükselmektedir. 70 cm'de ise eski

değerine dönmektedir. 60 cm’de gerçekleşen bu hafif artış Cu profilinde de izlenmektedir.

M-18 karotunda kalkofil elementlerin (Cu, Pb, Zn, Cd) EF ve Igeo profilleri birbirine benzerlik göstererek, üst 3 cm’lik kısımda kuvvetli zenginleşme göstermektedir. (Şekil 3.21 ve 3.22). Bu zenginleşme M-17 kartunda olduğu gibi bu karotta da Cd için diğer elementlere göre çok daha fazladır. Cd için EF değerleri en üstte 5,7 iken; diğer elementler için yaklaşık 1.7 civarındadır (Şekil 3.21). Tüm elementlerin EF değerleri 10 cm’nin altında 0,8-1 aralığında ve tek düzedir. Buna farklılık oluşturan Cd, karotun 60-70 cm aralığında 1.7 değerlerine varan EF değerleri sergilemektedir.

Lantan (La), M-18 karotunun en üstünde 22 $\mu\text{g/g}$ ’den başlayarak 5 cm’ye kadar azalmakta, kütle akma birimini içeren 10-18 cm aralığında azalmaya devam etmekte ve 20 cm’de bir pik göstererek 25 $\mu\text{g/g}$ ’a yükselmektedir (Şekil 3.20). Bu seviyeden itibaren karotun en altına doğru La değerleri düzgün bir artış trendi göstermektedir. K, Ti ve Li’un da yükselme gösterdiği 38 cm’de kırıntılı mineral girdisindeki artışa bağlı 26 $\mu\text{g/g}$ değerinde bir pik kaydedilmektedir.

Niyobyum (Nb), karotun en üstünde 8,5 $\mu\text{g/g}$ ’tan başlamakta 5 cm’e kadar artarak 9,5 $\mu\text{g/g}$ ’a kadar yükselmektedir. 5 cm altında, kütle akması biriminin alt sınırı olan 18 cm’e kadar azalmakta ve 16 cm’de 8 $\mu\text{g/g}$ ’a kadar düşmektedir (Şekil 3.20). 18 cm altında hızla artarak 20 cm’de 9,5 $\mu\text{g/g}$ ’a yükselmektedir. Karotun en altına kadar 9 -10 $\mu\text{g/g}$ arasında salınımlar gösteren Nb profili, 38 cm’de diğer elementler gibi kırıntılı malzeme girdisindeki artışa bağlı olan piki göstermektedir (10 $\mu\text{g/g}$).

Toryum (Th) profili, M-18 karotunun en üstünde 10 $\mu\text{g/g}$ ’dan başlayarak dereceli azalma ile 20 cm’de 8 $\mu\text{g/g}$ ’a düşmektedir (Şekil 3.20). 20 cm’de artan 11 $\mu\text{g/g}$ ’a artan Th değerleri, bu seviyeden karotun tabanına kadar, küçük artışlar göstererek 11 $\mu\text{g/g}$ civarına ulaşmaktadır. da 38 cm’de kırıntı girdisine bağlı 12 $\mu\text{g/g}$ değerli Th piki dikkati çekmektedir.

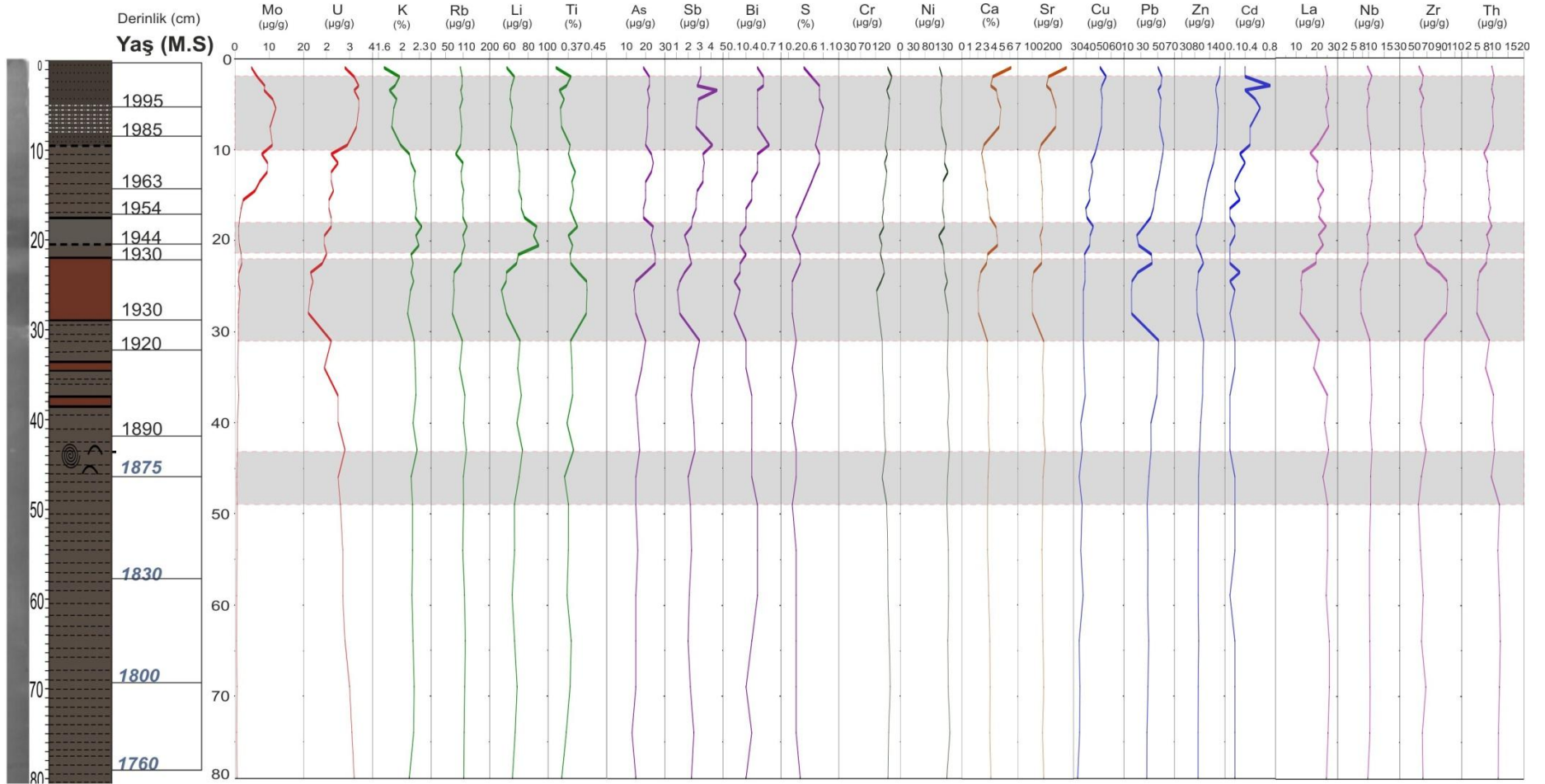
Kıtasal kabuk kökenli element grubu (La, Nb, Zr, Th) için EF ve Igeo değerleri Zr dışında benzerlik göstermektedir (Şekil 3.21 ve 3.22). La, Nb ve Th için EF değerleri karotun üstünde 1,1 değerinden alta, kütle akma biriminin tabanına doğru azalırken; Zr EF değerleri karotun üstünde 1,1 değerinden kütle akması birimin tabanında 1,3 değerine artış göstermektedir. EF ve Igeo değerleri 20 cm derinliğin

altında tabanına değin yaklaşık 1 civarında ve aşağı doğru hafif artan değerler göstermektedir.

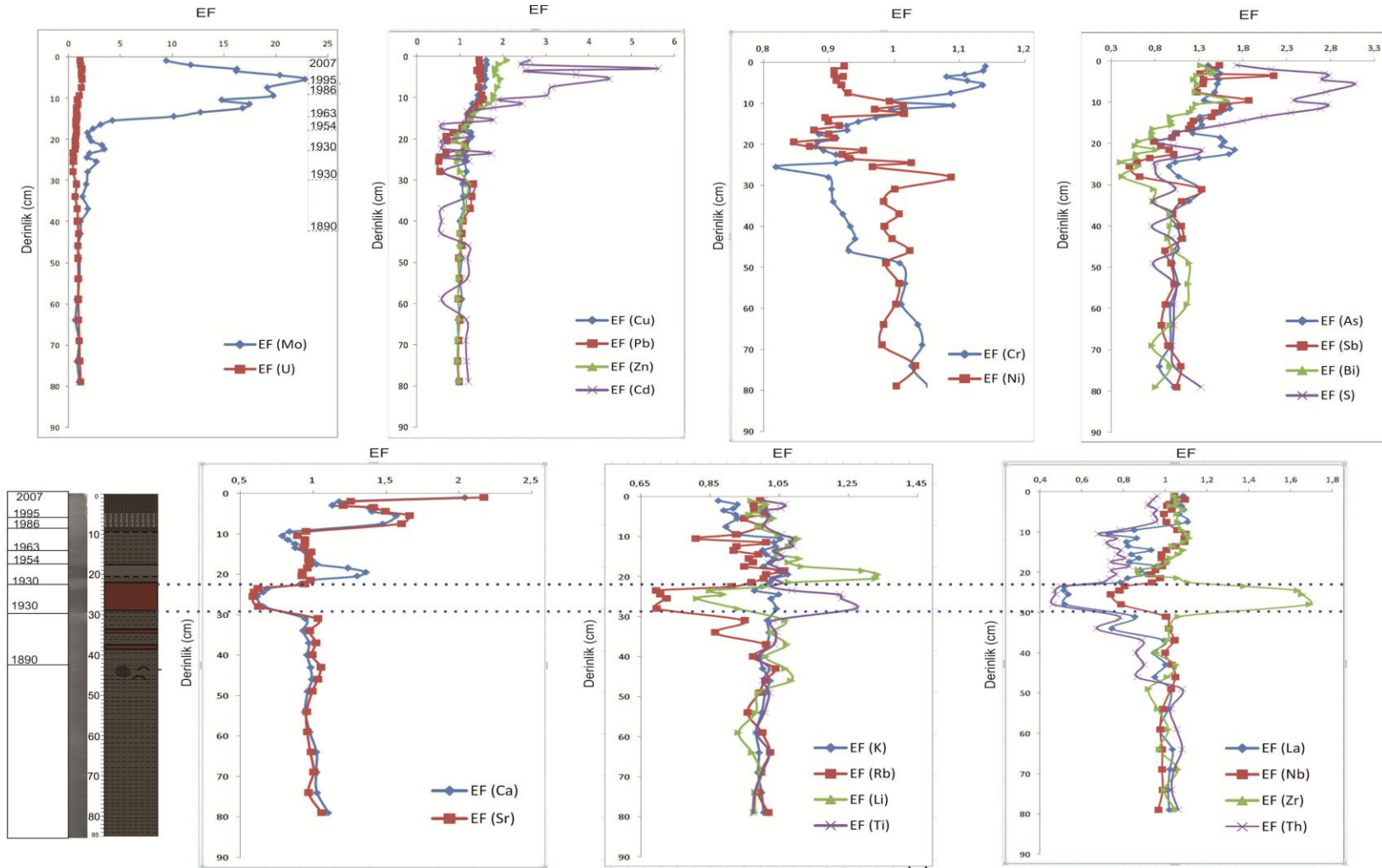
MNTKI-13 karotunda Mo, karotun üst 15 cm üstünde önemli artış göstermektedir. Karotun en üstünde 5 µg/g'ten başlayan Mo değerleri, 5 cm'e kadar artarak 12-13 µg/g'a kadar yükselmektedir (Şekil 3.23). 5 cm altında düşüşe geçerek 15 cm'de 1 µg/g'a kadar düşmektedir. 15 cm altında daaşağı doğru çok az azalış trendi gösteren Mo profili, yalnızca kütle akmasının bulunduğu aralıkta, aşağı doğru küçük düşüş göstermektedir. Mo'de 18-22 cm arasında hafif bir artış (2 µg/g) aynı derinlikte Ca zenginleşmesine karşılık gelmektedir.

Uranyum (U) profili MNTKI-13 karotunda 10 cm üstünde büyük bir artışı takiben 5 cm den yukarı doğru azalmaktadır (Şekil 3.19). Kütle akmasının bulunduğu 22-28 cm arasında U profilinde, Mo'ninkine benzer şekilde, belirgin bir düşüş gözlemlenmektedir. U profili, Mo'den farklı olarak 30 cm'den karotun en altına kadar artan bir trend göstermektedir. Uranyumun bu bölümde tabana doğru artan davranışı karotta bir çok litofil elementin (K, Rb, Li, Th gibi) uyumludur. Uranyum karotun en üstünde 2,8 µg/g'den başlayarak 5 cm'ye kadar 3,4 µg/g'a yükselmektedir. 10 cm'e kadar ise 2,1 µg/g'a düşmektedir. 20 cm'e kadar düzgün bir şekilde azalma gösteren U profili, 20 cm altında belirgin bir düşüş göstererek 1,3 µg/g'a inmektedir. 28 cm altında U değerleri artarak 2,2 µg/g'a çıkmaktadır. Karotun tabanına kadar düzgün bir şekilde artarak tabanda 3,4 µg/g'a yükselmektedir.

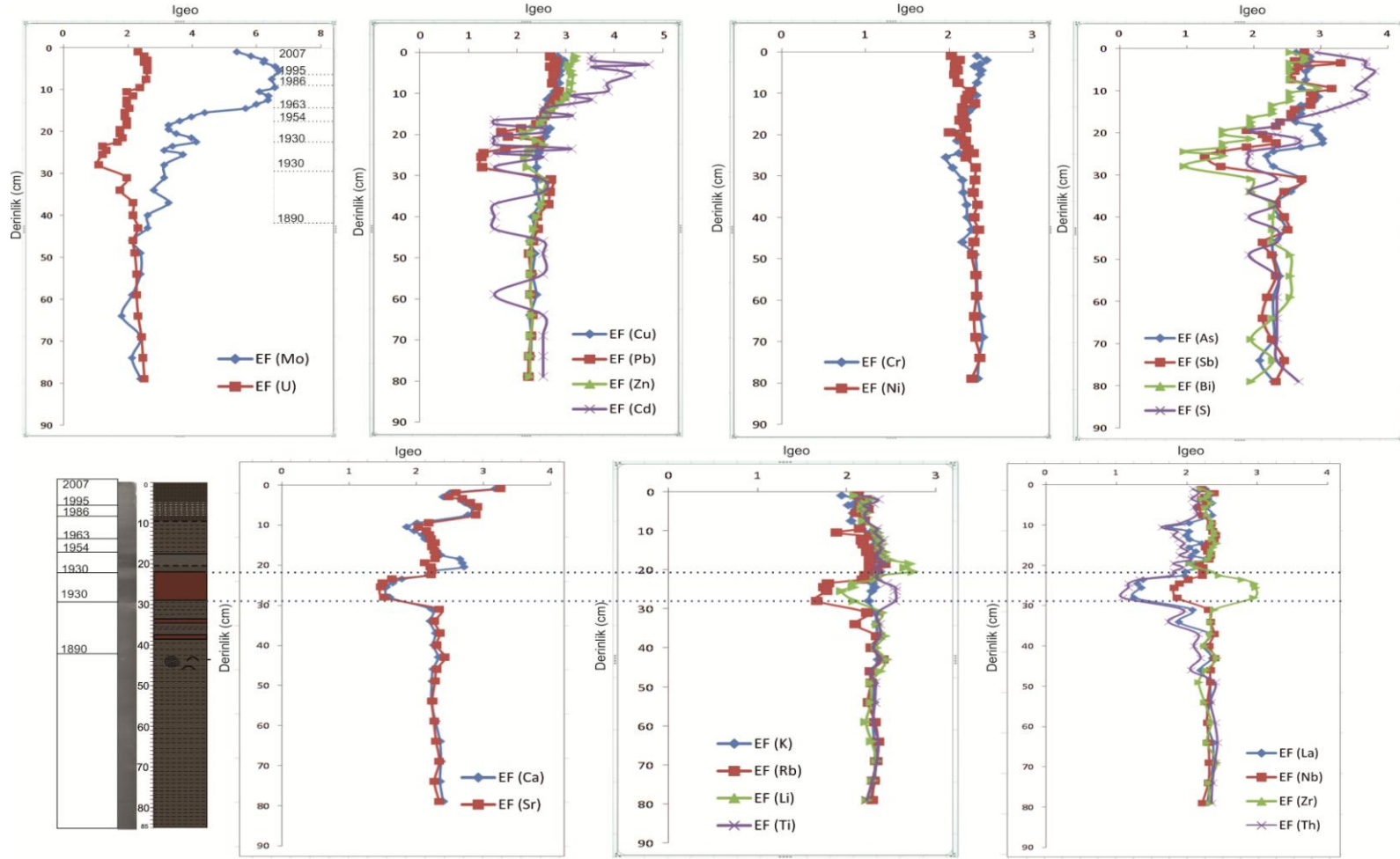
MNTKI-13 karotunun en üst 15 cm'sinde Mo için EF değerleri 23 ve Igeo değerleri yaklaşık 7 değerine ulaşırken; U için EF değerleri yaklaşık 1-2 aralığında, ve Igeo değerleri 1.5-2.5 aralığında değişmektedir (Şekil 3.24 ve 3.25). Mo için EF değerleri en üstte 9 değeri ile başlamakta ve 5 cm derinlikte en yüske değer olan 23'e ulaşmaktadır. 15 cm'nin altında hızla azalmaya başlayan Mo EF değerleri 18 cm derinlikte 3 değerine azalmaktadır. 20 cm'nin altında salınlmlarla dereceli azalan Mo FE değerleri bu derinlğin altında yaklaşık 1.5 değeri ile karotun tabanına doğru inmektedir.



Şekil 3.23 : MNTKI-13 karotunun ICP-MS analiz yöntemi ile elde edilen element profilleri. Yatay bantlar bazı elementlerin karotta belirgin azalma veya artma gözlemlendiği seviyeleri işaret etmektedir



Şekil 3.24 : MNTKI--18 karotunda ICP-MS analiz sonuçlarından hesaplanan zenginleşme faktörleri (Enrichment Factor, EF).



Şekil 3.25 : MNTKI-13 karotunda ICP-MS analiz sonuçlarından hesaplanan Jeobirikim indisi (Igeo).

U için EF değerleri göreceli olarak karot boyunca fazla değişim göstermez. Karotun üst 10 cm'sinde küçük bir artma ve kütle akma biriminde azalma gösteren U, EF değerleri 1.5 civarında bir değerle karotun tabanına doğru hafif bir yükselme gösterir (Şekil 3.24). Kütle akma biriminde U'daki alt ve üstteki birimlere göre azalma, Igeo profilinde yaklaşık 1 değerine karşılık gelen düşük değerlerle belirgindir (Şekil 3.24).

Litofil elementlerden K, Rb, Li ve Ti karotun üst Ca'ca (karbonatça) zengin üst kısımlarında düşük değerler verirken, kütle akması biriminde K, Rb, ve Li'da bir azalma ve Ti'da bir artma görülmektedir (Şekil 3.23). Kütle akması biriminin hemen üzerinde, 18.5-22 cm aralığı, karottaki en yüksek (% 2,4) K değerlerinin görüldüğü kısımdır. Bu aralık Ca değerlerinin de en yüksek olduğu seviyedir. Bu seviyenin altında bulunan kütle akması seviyesinde K değerleri Rb ve Li ile birlikte azalarak 28 cm'de % 2,1'e kadar düşmektedir. 28 cm altında hafifçe artış göstererek %2,3'e yükselmekte ve karotun en altına kadar bu seviyelerde sabit olarak ilerlemektedir. Yalnızca 40 cm'de değerlerde küçük bir yükselme kaydedilmektedir.

Rubidyum (Rb), MNTKI-13 karotunun en üstünde 100 µg/g'dan başlamakta ve 20 cm'e kadar bu civarda değerler göstermekte, yalnızca 10 cm'de 80 µg/g'a düşmekte ve altında tekrar 100 µg/g'a yükselmektedir (Şekil 3.23). 18-22 cm arasında, karbonatça zengin seviyede Rb değerlerinde 130 µg/g değerine hafif bir artış gözlemlenmektedir. Kütle akmasının bulunduğu 22 cm altında, diğer elementlerde olduğu gibi Rb'da da 70 µg/g değerlerine bir düşüş gerçekleşmektedir. 30 cm'de tekrar Gemlik Körfezi'ndeki ortalama değeri olan 100 µg/g'a yükselen Rb, karotun en altına kadar bu değerinde devam etmektedir.

Li profili, K'a benzer bir şekilde karotun en üstünden 18 cm'e kadar artış göstermekte (70 µg/g), CaCO₃'ça zengin seviyede ise en yüksek değerlerine ulaşmaktadır (90 µg/g) (Şekil 3.23). Yine K profili gibi, 22 cm altında, kütle akmasının olduğu seviyede büyük bir düşüş göstermekte (50 µg/g) ve kütle akmasının altında ortalama değerlerine dönerek (65-70 µg/g) karotun en altına kadar bu şekilde devam etmektedir.

MNTKI-13 karotunun Ti profili, karotun en üstünde, K ve Li gibi bir piki takiben (% 0,38), öncelikle 5-8 cm arasında bir azalma, 8 cm altında ise 18 cm'e kadar artış göstermektedir (%0,40). CaCO₃'ça zengin 18- 22 cm arasında da 5-8 cm arasındaki

kokolitli seviyede olduğu gibi bir düşüş kaydedilmektedir (% 0,37). 22 cm altında, kütle akmasının olduğu seviyede ise karottaki en yüksek değerler olan % 0,43'e kadar artmaktadır. 28 cm altında karottaki ortalama değerlerine düşerek (% 0,38) karotun en altına kadar bu trendde devam etmektedir. Yalnızca, 40 cm'de diğer elementlerde olduğu gibi küçük bir pik kaydedilmektedir (% 0,39).

MNTKI-13 karotu boyunca litofil elementlerin EF ve Igeo profilleri kütle akması birimi ve üstündeki karbonatça zengin birim dışında birbirine uyumlu trendler göstermektedir (Şekil 3.24 ve 3.25). Kütle akması biriminde Li ve Rb fakirleşirken, K değişim göstermemekte ve Ti zenginleşme göstermektedir. Karotun üst 15 cm'sinde ise elementlerin EF değrleri çoğunlukla 0.85 ile 1.1 arasındadır. 38 cm derinliğin altında dört elementin de EF değerleri yaklaşık 1 değeri civarındadır. Igeo değerleri ise 20 cm nin üzzerinde 2 ile 2,3; 30 cm'nin altında ise 2, değerleri civarında seyretmektedir (Şekil 3.25).

Arsenik (As), MNTKI-13 karotunun en üstünde 19 $\mu\text{g/g}$ 'dan başlayarak 3 cm'e kadar 22-23 $\mu\text{g/g}$ 'a çıkmaktadır. 10 cm'e kadar 20 $\mu\text{g/g}$ civarında seyreden arsenik değerleri 10-14 cm arasında bir pikle 25 $\mu\text{g/g}$ 'a kadar yükselmektedir. 18 cm'e kadar yine yaklaşık 20 $\mu\text{g/g}$ değerinde sabit ilerleyen As profili, CaCO_3 'ça zengin birimin olduğu derinlik olan 18-22 cm arasında karottaki en yüksek As değerine, 25 $\mu\text{g/g}$ 'in üzerine çıkmaktadır. Bu birimin altında bulunan kütle akması biriminde ise As değerleri hızla en düşük değerler olan 15 $\mu\text{g/g}$ 'in altına kadar düşmektedir. 30 cm altında As profili 15-16 $\mu\text{g/g}$ arasında değişen değerler göstermektedir.

MNTKI-13 karotunun antimon profili de As'e benzer bir trend izlemekle ve en belirgin artışını 15 cm üstünde (1960 yılından başlayarak) göstermekle beraber, 4-7 cm arasında, kokolit bantlarının bulunduğu seviyede (M.S 1985-1995 arası) belirgin bir düşüş göstermektedir. Karotun en üstünde 3 $\mu\text{g/g}$ 'ten başlayan Sb, 3 cm de bir pikle 4,5 $\mu\text{g/g}$ değerine kadar yükselmekte, 5 – 8 cm arasında tekrar 3 $\mu\text{g/g}$ 'a düşmekte, 10 cm'de 4 $\mu\text{g/g}$ 'a kadar yükselmekte ve 18 cm'e kadar azalarak 2 $\mu\text{g/g}$ değerine kadar düşmektedir. 18-22 cm arasındaki küçük pikin ardından kütle akması seviyesinde 1 $\mu\text{g/g}$ minimum değerine düşmekte 28 cm'de tekrar artmaya başlayarak 31 cm'de 3 $\mu\text{g/g}$ değerine çıkmaktadır. Bu derinlikten itibaren karotun en altına kadar bu değer civarında devam etmektedir.

Bizmut (Bi), Sb ile çok benzer bir profil vermektedir. Bi, karotun en üstünde 0,6 $\mu\text{g/g}$ 'de başlamakta, en yüksek 0,8 $\mu\text{g/g}$, en düşük 0,2 $\mu\text{g/g}$ değerini vermektedir. Karot boyunca izlediği ortalama değer ise 0,5 $\mu\text{g/g}$ 'tir.

Kükürtün üst 15 cm'de yükseldiği değerler % 1,1'e kadar ulaşmaktadır. MNTKI-13 karotunun üst 2 cm'inde S değerleri % 0,6'lara düşmektedir. 18- 22 cm arasındaki % 0,6'lık pik dışında kükürt değerleri karot boyunca ortalama % 0,4-0,5 arasında değişmektedir.

MNTKI-13 karotu boyunca yarı metal gurubu elementleri EF ve Igeo değerleri birbirine benzer trend göstermektedir (Şekil 3.24 ve 3.25). Ancak karotun üst 20 cm'sinde kükürt (S) için EF değerleri diğer yarı metal elementlerinkine göre daha yüksektir. Bu elementler için EF değerleri 22-29 cm aralığındaki kütle akması birimi içerisinde 0.4-1 aralığında düşük değerlerdir. Karotun 30 cm altındaki kısmında ise ortalama EF değerleri 1, Igeo değerleri 2-2,5 aralığında seyremektedir.

MNTKI-13 karotunun Cr değerleri, karotun en üstünde 160 $\mu\text{g/g}$ 'dan başlayarak 2 cm'e kadar artarak 170 $\mu\text{g/g}$ 'a çıkmaktadır (Şekil 3.23). 18 cm derinliğe kadar Cr profilinde azalma gerçekleşerek, Cr 18 cm derinliğinde 135 $\mu\text{g/g}$ 'a düşmektedir. 18- 22 cm arasındaki karbonatça zengin birimde Cr 155 $\mu\text{g/g}$ 'a yükselmektedir. Kütle akması biriminde Cr değerlerinde de düşüş kaydedilmektedir (125 $\mu\text{g/g}$). 30 cm'den itibaren karotun en altına kadar Cr profili, 170 $\mu\text{g/g}$ değerine kadar düzgün bir artış trendi göstermektedir. Yalnızca 46 cm'de küçük bir düşüş kaydedilmektedir.

Nikel (Ni) profili, Cr profilinden farklılık göstermekte ve MNTKI -13 karotunun en üstünde 130 $\mu\text{g/g}$ değerinden başlayarak, karotun altına doğru artmaktadır (Şekil 3.23). 3-8 cm arasında bu artış trendi azalmakta ve 8 cm sonrası artmaktadır. 3-8 cm arasında kokolit bantlarının olduğu birim bulunmaktadır. 12-18 cm arası Ni değerleri azalmakta ve 120 $\mu\text{g/g}$ 'ye düşmektedir. Kütle akmasının olduğu birimde, 25 cm'de düşüş küçük ölçekli olarak kaydedilmekle beraber 18 cm'den 28 cm'e kadar Ni değerleri genel olarak artarak karottaki ortalama değerlerine ulaşmaktadır (150 $\mu\text{g/g}$). Bu derinliğin altında, karotun en altına kadar Ni profili sabit bir şekilde ilerlemektedir.

MNTKI-13 karotunda Cr ve Ni'in gerek EF ve gerekse Igeo profilleri birbirleriyle uyumudur (Fig. 3.24 ve 3.25). Cr üst 10 cm'de zenginleşme gösterirken ($EF>1$); Ni nispeten fakirleşmiştir. Kütle akma birimi üzerinde her iki elementte fakirleşmişken;

kütle akma birimi içerisinde Ni göreceli zenginleşme ve Cr azalma göstermektedir. Her iki elementin EF ve Igeo değerleri 30 cm'nin altında derinlikle artmaktadır.

Çökellerde karbonat miktarının belirteci olan Ca ve Sr karot boyunca benzer profiller sunmaktadır. Ca değerleri MNTKI-13 karotunun en üstünde % 6'dan başlamakta, 2 cm'e kadar % 3,5'a düşmekte, kokolit bantlarının bulunduğu 3 – 8 cm arasında % 5'e yükselmektedir. Bu derinlik altında % 2,5'a kadar düşen Ca, 20 cm'de % 5,5'a yükselmektedir. Karot boyunca en düşük değerini kütle akması seviyesinde göstererek % 2'lere düşmektedir. 28 cm altından karotun en alt seviyesinde kadar % 3,5 sabit değerini vermektedir.

Stronsiyum da (Sr), Ca profiline çok benzer bir profil göstermekte, en yüksek 350 µg/g, en düşük 100 µg/g değerini vermektedir. 28 cm altında ortalama değeri olan 190 µg/g'da sabit ilerlemektedir.

Kalsiyum (Ca) ve Sr'un EF ve Igeo değerlerinin profillerinin benzerliği dikkati çekmektedir. Karotun üst 8 cm'sindeki salınımla yüksek değerler, kütle akma birimindeki düşüş ve 30 cm'nin altındaki trekdüze 1 civarındaki EF değerleri her iki element için de aynıdır. Tek önemli fark, kütle kamsı birimin üzerindeki karbonat zounuda Ca için 1.5 e varan EF değerine karşın Sr'un EF değerinin düşük (1) olmasıdır.

Bakır (Cu), MNTKI-13 karotunun en üstünde 50 µg/g değerinden başlamakla birlikte, en yüksek konsantrasyonu 2 cm'de göstererek 55 µg/g'a çıkmaktadır. Cu değerleri, karotun üstünden 16 cm'e kadar azalmakta ve 40 µg/g'a kadar düşmektedir. 18.5-22 cm arasında kaydedilen pikle 50 µg/g'ye çıkan Cu pofili, 22 cm altında hafif bir azalma trendiyle 40 µg/g civarında izlenmektedir.

Kurşun (Pb) MNTK-13 karotunun en üstünde 50 µg/g'den başlamakta, 2 cm'de Cu profili ile aynı piki göstermekte ve 8 cm'de 60 µg/g'a kadar yükselip 8'den 19 cm'e kadar hızla 25 µg/g değerine düşmektedir. 22 cm'de gözlemlenen pikle 45 µg/g'a kadar yükselen Pb profili, hemen altındaki kütle akması biriminde önemli bir düşüşle 20 µg/g değerine inmektedir. Kütle akmasının alt sınırında, 28 cm'de tekrar yükselen Pb değerleri, 30 cm'den karotun en altına kadar bir azalma trendiyle 55 µg/g maksimum değerinden 40 µg/g'a düşmekte ve bu değerde sabit olarak izlenmektedir.

Çinko (Zn), Pb ile benzer profili göstermektedir. Farklı olarak, minimum 90 µg/g, maksimum 180 µg/g değerleri arasında değişmektedir. CaCO₃'ça zengin birim olan

18 – 22 cm arasındaki pikle ise 120 $\mu\text{g/g}$ 'ye yükselmektedir. Karot boyunca gözlemlenen ortalama doğal değeri 100 $\mu\text{g/g}$ 'dür.

Kadmiyum (Cd), Pb ve Zn ile benzer profili göstermekte, değerleri ise maksimum 0,9 $\mu\text{g/g}$, minimum 0,1 $\mu\text{g/g}$ arasında değişmektedir. Ortalama doğal değeri 0,2 $\mu\text{g/g}$ 'dir.

MNTKI-13 karotunda kalkofil elementlerin (Cu, Pb, Zn, Cd) EF ve Igeo profilleri birbirine benzerlik göstererek, üst 10 cm'lik kısımda kuvvetli zenginleşme göstermektedir. (Şekil 3.24 ve 3.25). Bu zenginleşme Cd için, diğer iki karotta olduğu gibi, diğer elementlere göre çok daha fazladır. Cd için EF değerleri en üstte en yüksek 5,7 değerlerine ulaştırken; diğer elementler için yaklaşık 15-2 aralığındadır (Şekil 3.24). Tüm elementlerin EF değerleri 10 cm'nin altında 0,5-1 aralığındadır. Bu düzeydeki EF değerleri karotuntabanına kadar devam etmektedir.

Lantan (La), MNTKI-13 karotunun en üstünde 30 $\mu\text{g/g}$ değerindedir. 10 cm'de 15 $\mu\text{g/g}$ 'a kadar düşmekte sonra tekrar 20 $\mu\text{g/g}$ 'nin üzerine çıkmaktadır. Kütle akması biriminde karottaki en düşük değeri olan 10 $\mu\text{g/g}$ 'a inmektedir. 28 cm altında, karotun en alt seviyesine kadar ortalama 26 $\mu\text{g/g}$ civarında izlenmektedir.

Niyobyum (Nb), 8 cm'ye kadar 10 $\mu\text{g/g}$, 8 cm altında 11 $\mu\text{g/g}$ civarında değerler göstermektedir. Kütle akması biriminde 8 $\mu\text{g/g}$ minimum değerini veren Nb profili, 28 cm altında 12 $\mu\text{g/g}$ 'ye çıkarak karotun tabanına değin bu değerde izlenmektedir.

Zirkon (Zr), karotun en üstünde 60 $\mu\text{g/g}$ civarında izlenmekte, kütle akması biriminde 100 $\mu\text{g/g}$ 'a kadar yükselmektedir. 28 cm altından karotun en altına kadar 60-65 $\mu\text{g/g}$ civarında izlenmektedir. 42 ve 70 cm seviyelerinde Zr pikleri bulunmaktadır.

Toryum (Th) karotun en üst 8 cm'inde 10 $\mu\text{g/g}$, 10 – 22 cm arasında 9 $\mu\text{g/g}$, kütle akması minimumunda 5 $\mu\text{g/g}$, 30 cm altında da giderek artan bir trendle 12 $\mu\text{g/g}$ değerine ulaşmaktadır.

MNTKI-13 karotunda kıtasal kabuk kökenli element grubu (La, Nb, Zr, Th) için EF ve Igeo profilleri değişik litolojik birimleri için farklılıklar göstermektedir (Şekil 3.24 ve 3.25). En üstte 1'den düşük EF değerleri, 15 cm derinlikte artarak 0.9-1 değerlerine artış göstermektedir. Kütle akması biriminin üzerindeki karbonat zonunda Li için EF değerleri belirgin bir artış gösterirken; diğer elementlerin EF'leri fazla bir artış göstermemektedir. Kütle akması biriminde Th ve La'nın EF'leri belirgin bir şekilde

0,4-0,5 değerlerine azalırken; Zr'un ki 1,7 değerine çok belirgin bir artış göstermektedir. Igeo değerleri de genel olarak EF değerlerine paralellik sunmaktadır. 20 cm derinliğin üzerinde ve 30 cm'nin altında tüm adı geçen kabuk kökenli elementler için çoğunlukla 1,8-2.3 aralığında Igeo değerleri izlenmekdir (Şekil 3.25).

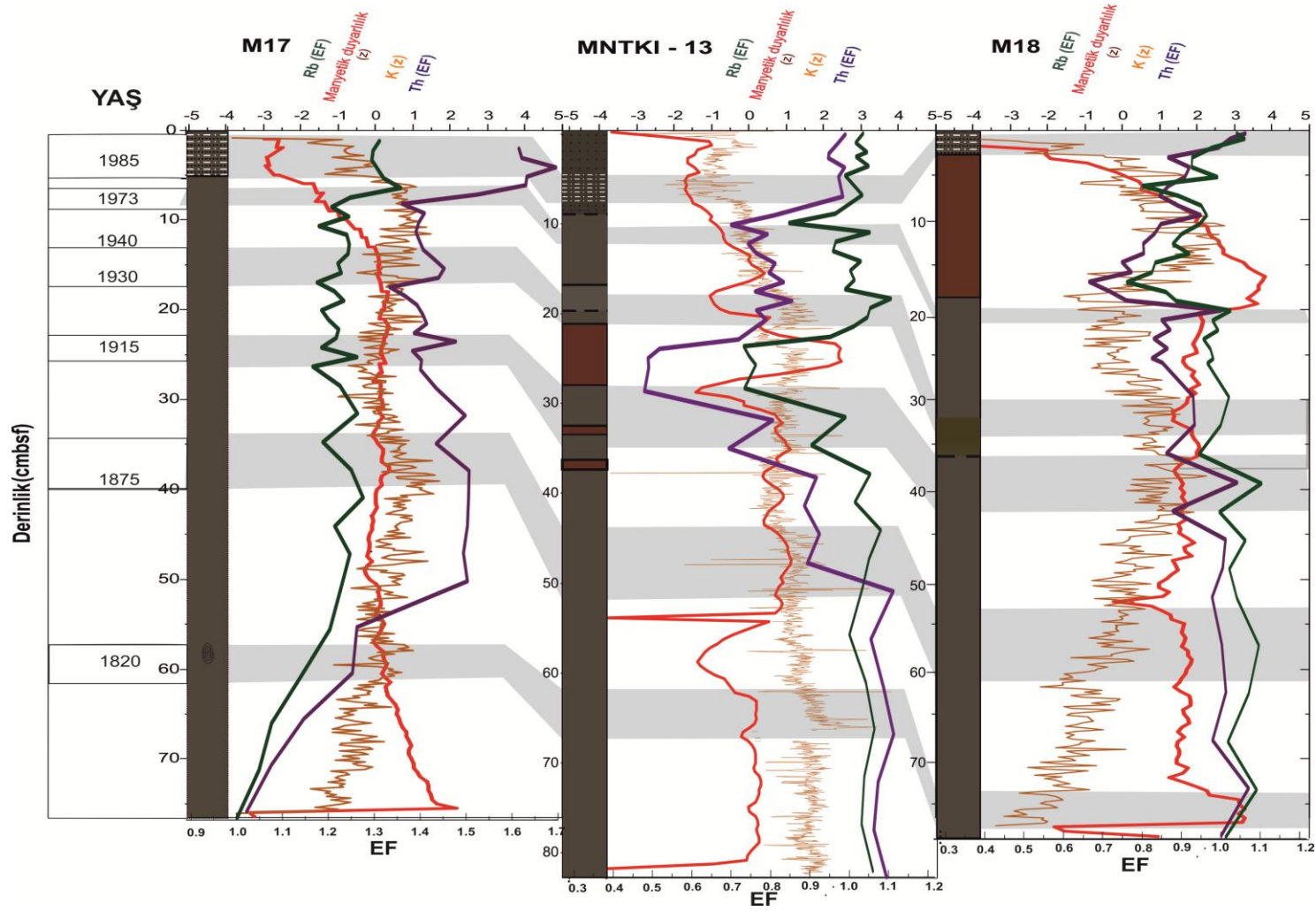
4. SONUÇLARIN TARTIŞILMASI VE YORUMLAR

4.1 Karotların Korelasyonu ve Kronolojisi

M-17, M-18 ve MNTKI-13 karotları arasında korelasyon için litoloji özellikleri, K'un standard ve ortalama değerlere göre (z) normalize edilmiş profili ile Rb ve Th'un zenginleşme faktörü (EF) profilleri kullanılmıştır (Şekil 4.1). Litofil elementlerin (K, Rb, Th) karotlar boyunca değişimlerinin salınımları benzerlikler göstermektedir. Bu salınımlar kullanılarak karotlar denştirilmiştir. Bunun dışında karotlarda denştirilebilecek iki klavuz birim bulunmaktadır. Bunlar karotların üst kısmında yer alan kokolit laminalı birim ve kırmızı kahverengi kütle akması birimidir. Ancak, litolojik olarak karotlar arasında bazı farklılıklar bulunmaktadır. MNTKI-13 karotunda 22-29 cm arasında bulunan kırmızı-kahverengi kütle akma birimi jeokimyasal (Zr, Ti zenginleşmesi; Rb, Li, La, Nb, Th, Ca, Sr fakirleşmesi) ve fiziksel (manyetik duyarlılık) olarak M-18 karotunda 5-18 cm arasındaki benzer kütle akması birimi ile benzerlikler göstermektedir. Ancak stratigrafik konumları farklı yaşta olmalarını gerektirmektedir. Jeokimyasal ve fiziksel benzerlik birimlerinin malzemesinin aynı çökel kaynağından taşındığına işeret etmektedir. Bu kaynak Kocadere deltasıdır (Şekil 1.4). Zira, benzer kırmızı çökellerin varlığı daha önce Gemlik Körfezi'nde Kocadere Deltasının su altında kalan kısmında saptanmıştır (Gasperini ve diğ., 2011; Çağatay ve diğ., 2012). Bu kütle akma birimi M-17 karotunda bulunmamaktadır. Bunun nedeni olasılıkla M-17 karotunun daha sığda ve adı geçen deltanın kuzeyinde yer alması ve deltadan kaynaklanan kütle akmalarının bu lokasyona ulaşmamış olmasıdır (Şekil 1.4). Karotlar arasında diğere önemli fark, MNTKI-13 karotunda kokolit laminalı birimin üzerinde yeralan çok koyu gri kahverengi çamur biriminin diğere karotlarda görülmemesidir. Bu birimin daha sığda yer alan M-17 ve M-18 karotlarında bulunmamasının olası nedeni, göreceli olarak kirlilik yükü daha yüksek olan kıyı yakını bölgede kokolit üretiminin yakın zamana kadar devam etmiş olmasına karşın; körfezin merkezi kısmında devam etmiş olmamasıdır (Şekil 1.4).

Karotlar arası deneştirilebilecek diğ er bir seviye üst düzeylerde görülen Th zenginleşmesidir. Bu zenginleşme 1973 yılında Gemlik'te kurulan fosfat gübre fabrikası atıkları ile ilişkilidir (bakınız Bölüm 4.3). Dolayısı ile Th EF değerlerinin artmaya başladığı sırası ile M-17, M-18 ve MNTKI-13 karotundaki 8 cm, 20 cm ve 11 cm derinlikleri 1973 yılına karşılık gelmektedir.

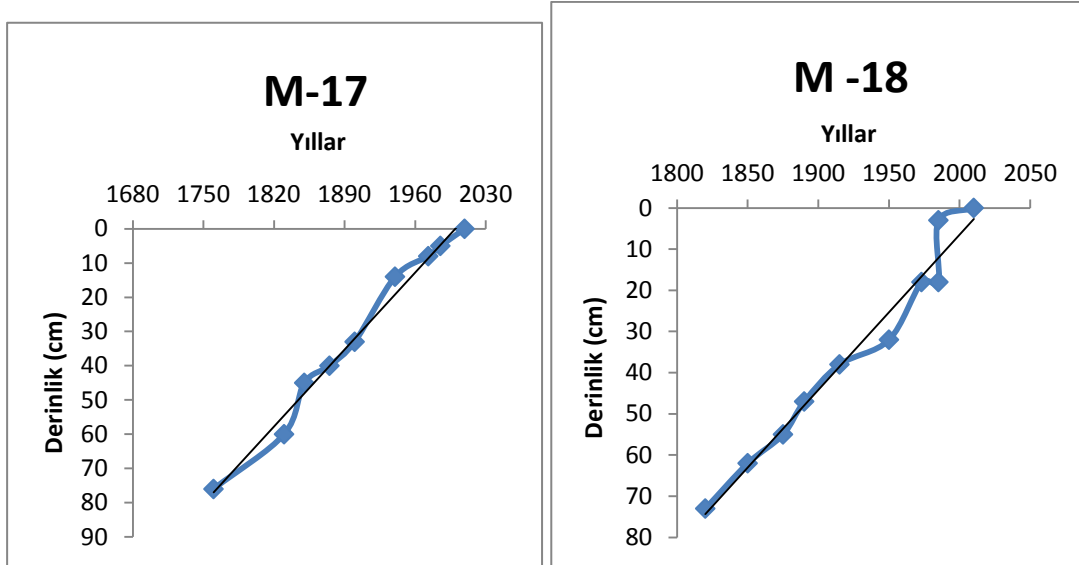
3.1.2. “Karotların Kronolojisi” alt bölümünde açıklandığı üzere karotların koronostragrafisi için MNTKI-13 karotunda yapılan radyonüklid analizleri kullanılmıştır.    karot arasında yapılan deneştirmelerle karotlardaki değişik birimler tarihlendirilmiş ve buna göre karotlar için yaş-derinlik modeli oluşturulmuştur (şekil 4.3). Bu yaş modeline göre kokolit biriminin alt ve üst dokanaklarının yaşı 1985 ve 1995, M-18'deki kütle akması biriminin yaşı 1985; MNTKI-13 karotundaki kütle akması biriminin yaşı (22-29 cm) 1930'dur. M-18 karotunda 18 cm derinlikteki kütle akması biriminin yaşı olan 1985 ve deneştirme ile elde edilen yaşları dikkate alarak, M-18 karotunun taban yaşı 1800, çökelme hızı ise ortalama 3.5 mm/yıl olarak hesaplanmıştır. MNTKI-13 karotunun 84 cm derinliğindeki tabanı yaklaşık MS 1750'dir. MNTKI-13 ve M-18 karotları arasındaki deneştirme sonucuna göre 1930 yılı M-18 karotunda 34 cm derinliğe karşılık gelmektedir. Bu da, M-18 karotu için 3.6 mm/yıl; M-17 için 2,6 mm/yıl; MNTKI – 13 için ise 3 mm/yıl ortalama çökelme hızını vermektedir. M-17 karotu için deneştirme ile oluşturulan yaş modeline göre bu karotun taban yaşı 1760'tır (şekil 4.3).



Şekil 4.1 : Karotların z'ye göre normalize edilmiş verilere göre korelasyonu



Şekil 4.2 : MNTKI – 13 karotunun ^{210}Pb analizi CRS (constant rate supply) modeline göre elde edilen sedimantasyon hızlarından belirlenen yıllara karşı derinlik grafiği.



Şekil 4.3 : M-17 ve M-18 karotlarının MNTKI-13 karotu ile deneştirilmesinden elde edilen yaş modelleri.

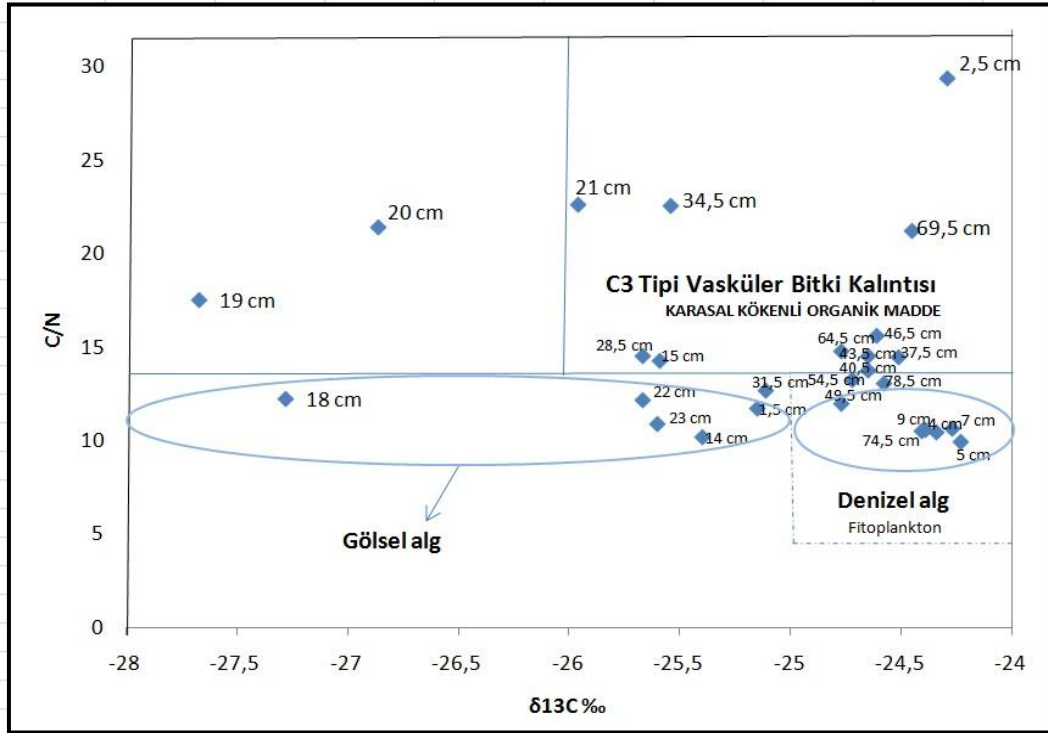
4.2 Organik Kirlilik ve Zamansal gelişimi

M-17, M-18 ve MNTKI-13 karotlarında TOK değerleri %1.5-2 değerleri aralığında kokolit laminalı birimin altında başlayarak yukarı doğru hızlı bir yükselişle karotun en üstünde %4'lük değerlere ulaşmaktadır (Şekil 3.9, 3.10 ve 3.11).

Bu yükselişin başladığı tarih yaş modeline göre MNTKI-13 karotunda 1965, M-17 karotunda 1980, M-18 karotunda, kütle akmasının üzerinde 1985'dir. Körfezin merkezi kısmından alınan MNTKI-13 karotunda organik madde artışı burada yaklaşık 1960'ta oluşan oksijensiz dip suyu koşullarından hemen sonra başlamıştır (bakınız Bölüm 4.3).

Bu % 4'lere varan organik maddenin kökeni MNTKI-13 karotunun 1995 yılı sonrasına karşılık gelen en üst kısmında 53 değerine varan yüksek elementel C-N oranına göre karasaldır (Hedges ve Oades, 1997; Goñi ve diğ., 2003; Tesi ve diğ., 2007) (Şekil 3.12, 3.13 ve 4.4). Ancak yüksek $\delta^{13}\text{C}$ değerleri (‰-24-25) denizel alg kökenine işaret etmektedir. (Hedges ve diğ., 1997; Goñi ve diğ., 2003). Kokolit laminaların oluştuğu 1985-1995 yılları arasında çökelen organik madde, düşük C-N oranı (≤ 10) ve yüksek $\delta^{13}\text{C}$ değerleri (‰-24.5) ile denizel kökenlidir. Bu dönemde kokolit patlamaları besin elementi (P ve N) girdisinin yüksekliğine (ötrofikasyon) işaret etmektedir. Yüksek organik madde ve besin elementi girdisi büyük olasılıkla evsel ve endüstriyel organik atıklara bağlıdır. Nitekim bölgede 1930'lardan başlayan organik kökenli kirliliğe neden olabilecek Sümerbank Suni İpek fabrikası (1937), Gemlik Gübre fabrikası (1973) ve zeytinyağı endüstrisi kaynaklı küspe üretimi tesisleri bulunmaktadır.

MNTKI-13 karotunun 15 cm altında (1965 öncesinde) TOK değerleri çoğunlukla %2'nin altındadır. Kütle akması biriminde %1-1.5 değerlerine düşmektedir. 1930 tarihli kütle akması biriminde oldukça yüksek (62) C-N oranı ve düşük $\delta^{13}\text{C}$ değerleri (‰-28 ve -26 arası) Kocadere deltasından kaynaklanan karasal organik maddeyi göstermektedir (Şekil 3.12 ve 4.4). Karotta 1930 ile 1810 yılları arasında çökelen organik maddenin C-N oranı 12-40 arasında salınımlar göstermekte; buna karşın $\delta^{13}\text{C}$ değerleri tek düze ‰-24.5 ortalama değerinde seyretmektedir. C-N oranı 15'den büyük değerler yaklaşık 1915, 1850 ve 1820 yıllarına karşılık gelmektedir. 1930-1810 yılları arasında 10 ile 15 arasında C-N oranına sahip önemli bir dönemde toprak kökenli veya denizle-karasal karışımı temsil eden organik madde çökelmiştir (Hedges et al. 1997; Hedges and Oades 1997; Goñi et al. 2003; Tesi et al. 2007).



Şekil 4.4 : $\delta^{13}\text{C}$ ‰ 'un C/N oranına göre değişimi. Organik maddenin kökeninin belirlenmesinde: Sweeney ve Kaplan (1978); Goni ve diğ., (2003); Tesi ve diğ., (2007); Miserocchi ve diğ., (2007); Sanchez ve diğ., (2013)'den yararlanılmıştır.

4.3 Dip Suyu Oksijen Koşulları ve İlişkili Süreçler

Redoksa duyarlı elementler derin dip suyu oksijen koşulları hakkında önemli bilgiler sunmaktadır. Bu elementlerden Mo zenginleşmesi indirgeyici koşullarda olasıdır. İndirgeyici ortamlarda Mo'nin zenginleşmesi pasif olan MoO_4 'ten parçacık-reaktif form olan thiomolibdatlara dönüşmesi ile başlar. Bu dönüşüm bir seri hidroliz reaksiyonları gerektirmektedir. Bu reaksiyonların, zayıf asit özeliğine sahip mineral (örneğin kaolinit gibi) ve organik madde yüzeyleri tarafından katalize edildiği bilinmektedir (Vorliceck ve Helz, 2002). Thiomolibdatlar, indirgeyici ortamda çökeldeki Fe-sülfid, hümik organik madde ve kil tarafından soğrulmakta ve çökeltilmektedir (Vorliceck ve Helz, 2002). Uranyum da benzer şekilde oksijensiz koşullarda uraninit (U_3O_8) olarak ve organik maddeye soğrularak veya organo bileşikler oluşturarak çökelerek zenginleşmektedir (Langmuir, 1978; Çağatay ve diğ., 1990; Shaw ve diğ., 1990). Gemlik Körfezi havzası merkezindeki MNTKI-13 karotunda özellikle hızlı Mo zenginleşmesi yaklaşık 1965 yılında başlamaktadır (Şekil 3.24). Bu tarih aynı zamanda önemli bir diğer redoks belirteci olan Mn'n "z" değerlerinin ani olarak ortalama değerlerden 2x standard sapma kadar azalması ile

çakışmakta olup, körfezin derin merkezi kısımlarında anoksik koşulların oluşmaya başladığı zamandır (Şekil 3.24). Zira Mn indirgeyici koşullarda Mn^{2+} iyonları halinde çözünerek dip suyunda zenginleşmekte ve çökeltide fakirleşmektedir (örneğin, Calvert ve Pederson, 1993; Çağatay, 1999). Mn fakirleşmesi yanında, S ve As gibi kalkofil yarı metallerin de 1965 yılından beri çökelen istifte zenginleşmiş olması bu dönemde oksijensiz dip suyu koşullarına işaret etmektedir.

MNTKI-13 karotunda 1965 ile 1890 tarihleri arasında görülen dört mangan piki redoks cephelerini temsil etmektedir (örneğin Thomson ve diğ., 1995; Chaillou ve diğ., 2008; Çağatay ve diğ., 2012) (Şekil 3.16). Bunlardan biri kütle akmasının hemen altında, diğeri üstünde yer almaktadır. Bu tür redoks cepheleri ancak oksijenli dip suyu koşullarında oluşmaktadır. Dolayısı ile anılan tarihler arasında körfezde dip suyunun oksijenli (oxic) olduğu söylenebilir.

MNTKI-13 karotunda $\delta^{15}N$ değerleri 1930 dan günümüze olan zaman aralığında göreceli olarak daha yüksektir ve bu aralıkta ‰ +5.5 değerine varan iki pik vermektedir (Şekil 3.13). Bu dönemdeki yüksek değerler, üst sudaki nitrat miktarından ziyade, göreceli indirgeyici koşullarda denitrifikasyon sürecine işaret etmektedir (Holmes ve diğ., 1999). Zira özellikle son 40 yılda körfezde bol besin elementi olduğunun bilinmesine karşın; izotop oranlarının yüksek olması denitrifikasyon sürecinin baskın olduğuna işaret etmektedir. 1910-1850 tarihleri arasındaki düşük $\delta^{15}N$ değerleri (‰ 2,5-3) bu dönemde denitrifikasyon sürecinin yavaşladığını ve dip suyu redoks koşullarının göreceli olarak oksijenli olduğunu göstermektedir. Yaklaşık 1840-1810 yılları arasında ise göreceli yüksek $\delta^{15}N$ değerleri (‰3,5-4,5), TOK miktarı artmadığına göre, dip suda oksijen miktarının bir sonraki döneme göre azaldığına işaret etmektedir.

Dip suyu oksijen içeriğinin salınımı büyük olasılıkla körfezde iklimin denetlediği su dolaşımı ile ilişkilidir. Buna göre 1910-1850 yılları arası gibi $\delta^{15}N$ değerlerinin azaldığı dönem dip suyu dolaşımının hızlandığı göreceli soğuk bir dönemi temsil etmektedir.

4.4 Kırıntı Malzeme Girdisindeki Değişimler ve İlgili İklim Süreçleri

Kırıntı girdisini gösteren belirteç elementler, bu çalışmada analiz edilip, karotlar boyunca dağılımı incelenen K, Rb, Li, Ti, Nb, La, Zr ve Th gibi litofil, kabuk kökenli

elementlerdir. Özellikle, Armutlu Yarımadası ve civarında yüzlek veren Karakaya birimine ait Paleozoik- Triyas yaşlı felsik gnays ve granitler ile Oligo – Miyosen yaşlı granitleri Gemlik Körfezi çökellerinde bu elementlerin kaynağı olabilir (Şekil 1.1).

Kabuk kökenli elementlerden M-18 ve MNTKI-13 karotlarında Kocadere deltasından kaynaklandığı bilinen kütle akması birimlerinde ilginç dağılımları vardır (Şekil 3.21 ve 3.24). Bu birimlerde göreceli olarak Ti ve Zr zenginleşme gösterirken; Th, La, Nb ve Rb fakirleşme göstermektedir. K ise bu birimlerde alt ve üstteki birimlerden belirgin bir farklılık göstermemektedir. Kütle akma birimlerinde diğer elementlerin tersine Ti ve Zr'daki zenginleşme büyük olasılıkla bu birimlerin kaba tane boyundan (kaba silt) ve çoğunlukla bu kaba fraksiyonda zenginleşen rutil, titanit ve zirkon gibi ağır minerallerden ileri gelmektedir. Bu tür göreceli kaba ve ağır malzeme türbidit akıntıları ile körfezin merkezi derin kısmına taşınmış olmalıdır. Buna karşın, Li, Rb ve K gibi elementlerle temsil edilen kil malzemesi körfeze akaçlama havzasından taşınan malzemenin suspansiyon halinde akıntılarla taşınarak çöktürülen fraksiyonunu oluşturmaktadır. Bu elementlerin kil ile olan birlikteliği Al ile gösterdiği yüksek korelasyon katsayıları ile desteklenmektedir (Tablo 4.1). Bu birliktelik akaçlama havzasındaki aşınım süreçleri ile ilişkilidir. Bu süreçleri de denetleyen iki önemli etken; iklim ve insan (antropojenik) faktörleridir. İklimin yağışlı olduğu dönemlerde, bitki örtüsünün yoğun olması nedeniyle aşınma ve kırıntı girdisi düşüktür.

Kronolojisi radyonüklid analizleri ile doğrudan saptanan MNTKI-13 karotunda göreceli olarak K, Rb ve Li kütle akma birimini de içine alan 1840-1980 yılları arasında bir miktar zenginleşme gösterir (Şekil 3.24). Buna karşın yaklaşık 1970 tarihinden günümüze K, Rb, Li ve Ti gibi elementlerde az da olsa bir fakirleşme görülür. Buna göre kırıntı girdisinin (aşınmanın) yüksek olduğu 1840-1980 yılları arası nisbeten kurak bir iklimin hüküm sürmesine karşın; 1970'den beri, son 40 yıl içerisinde, ise göreceli olarak yağışlı bir iklimin olduğu söylenebilir. Bu veriler, Hindistan Yağmur İndisi ile çok iyi korelasyon gösteren Orta Anadolu'da Nar Gölündeki yüksek çözünürlü $\delta^{18}\text{O}$ kayıtları ile uyumludur (Jones ve diğ., 2006) .

Karot boyunca birbirine benzer bir dağılım gösteren Th ve La 1775-1840 yılları arasında bir değerlikli bir zenginleşme faktörüne sahipken; 1840-1930 yılları arasında az da olsa yukarı doğru azalarak EF=0,7-0,9 değerlerine düşer. Son 40 yılda

ise bu değerler artarak, $EF \approx 1$ değerlerine tekrar ulaşır. Bu son çok belirgin yükselme akaçlama havzasında fosfat gübresi kullanımı ile ilgili olabilir (bakınız Bölüm 4.5; Adam ve Eltayeb, 2009; Bech ve diğ., 2010).

4.5 Metal Kirliliği ve Zamansal Gelişimi

Elementlerin denizel çökellerdeki konsantrasyonları, doğal ve antropojenik dış süreçlerle jeokimyasal davranışlarına bağlıdır. Bazı elementler redoksa duyarlı olup indirgeyici koşullarda çökellerde zenginleşirken (Fe, Cu, Zn, Cd, S, As gibi); bazıları oksijenli koşullarda zenginleşme gösterir (Mn, Fe, P gibi, Calvert ve Pederson, 1993; Thomson et al., 1995; Çağatay et al., 2004, 2012). Bu zenginleşme çoğunlukla ortamın redoks potansiyeline bağlı olarak diyajenez süreçleri ile su veya çökel sütünü içerisinde olabilir. Metallerin kaynağı doğal olduğu gibi, antropojenik de olabilir. Metaller genel olarak akarsularla ve rüzgarla (aerosoller halinde) deniz ortamına taşınırlar. Deniz ortamına en önemli metal girdisi akarsularla olur. Çoğu metal akarsularla büyük ölçüde kolloidal parçacıklar halinde taşınır ve sığ deniz ortamında çöker. Daha sonra diyajenez süreçlerine uğrayarak değişim geçirir.

Bölüm 1.5’ te anlatıldığı üzere, Gemlik Körfezi’ne başlıca metal ve yarı-metal girdisi büyük oranda Karsak Çayı ve Kocadere yoluyla olmaktadır. Bu girdi doğal ve antropojenik evsel ve endüstriyel kökenli kaynakları temsil etmektedir. Aşağıda Gemlik Körfezi karotlarında değişik elementlerin kaynakları, dağılımları ve bu dağılımları denetleyen etmenler tartışılacaktır.

4.5.1 Molibden ve uranyum

Mo zenginleşmesinin bir bölümü endüstriyel kaynaklıdır. Molibden, motor yağı sanayinde kayganlaştırıcı, boya sanayinde, çelikte paslanmayı önleyici olarak kullanılmaktadır. Ayrıca diğer bazı elementlerle birlikte kömürün kullanıldığı bacalardan çıkan küller de önemli bir Mo kaynağı oluşturmaktadır (Doran ve Martens, 1972; Davison ve diğ., 1974; Hansen ve Fisher, 1980). Motor yağlarının da gemiler ve teknelerden atılarak, özellikle limanlarda denizi kirleterek, çökellerde Mo kirliliği oluşturduğu bilinmektedir.

Uranyum zenginleşmesinin bir bölümü doğal kaynaklıdır ve granit ve gnaysların aşınma ürünü olarak körfeze taşınmaktadır. Ayrıca, endüstriyel tesislerin baca gazlarından çevreye saçılan küller (fly ash), önemli bir zenginleşme kaynağı

oluşturmaktadır (Davidson ve diğ., 1974; Doran ve Martens, 1972; Davidson ve Clarke, 1996). Mo'nin zenginleşme faktörü hesaplarından ortaya çıkan tabloda, M-17 karotunda 1980 yılından itibaren önemli derecede (EF:2-5) antropojenik zenginleşme gelişmeye başladığı, 1986 yılında Mo zenginleşmesinin aşırı dereceye (EF>20) çıktığı; M-18 karotunda 1985 sonrası önemli derecede zenginleşme; 1995 sonrası ise aşırı derecede zenginleşmenin gerçekleştiği; MNTKI-13 karotunda 1965'ten itibaren önemli derecede ve 1986'da aşırı derecede zenginleşmenin gerçekleştiği ortaya çıkmaktadır. 2000 yılı sonrası zenginleşme azalsa da hala önemli derecede zenginleşme sınırları içerisindedir. İndirgeyici koşullarda diyajenetik olarak zenginleşmesi bölüm 4.3'te sunulan molibdenin, bu kadar yüksek miktarda zenginleşme göstermesi anoksik koşullara ve bölgedeki endüstri kökenli faaliyetlere bağlıdır.

Gemlik Körfezi'nde Mo zenginleşmesine katkı sağlayabilecek herhangi bir hidrotermal aktiviteye ait bulgu tespit edilmemiştir (Çağatay ve diğ., 2006; Gasperini ve diğ., 2011). Körfezde yapılan sismik araştırma seferlerinde elde edilen CTD verileri de bunu destekler niteliktedir (Gasperini ve diğ., 2011). Bu araştırma seferleri sırasında, Kuzey Anadolu Fay hattı orta kolu üzerinde yalnızca biyojenik kökenli metan gazı çıkışları, sismik aktiviteye bağlı soğuk akılar (cold seeps) ve buna bağlı karbonat bacaları oluşumlarına rastlanmıştır (Gasperini ve diğ., 2011). Körfezdeki jeokimyasal süreçler düşük sıcaklık altında devam etmektedir.

Uranyum zenginleşme faktörü hesaplarına göre, M - 17 karotunda 1985 yılı sonrası orta derecede zenginleşme (EF: 2-3), M-18 karotunda 2000 yılı sonrası sınır derecede zenginleşme görülmekte (EF>2) ve MNTKI-13 karotunda ise önemli bir zenginleşme kaydedilmemektedir. M-17 karotunda orta derecede zenginleşmenin görülmesinin nedeni, bu karotun kıyı bölgesine daha yakın bir konuma sahip olması ve muhtemel olarak yakınındaki bir endüstriyel kaynaktan, havadan taşınan kömür külleri aracılığıyla uranyum zenginleşmesine neden olacak bir şekilde beslenmesidir. M-17 karotunun jeobirikim indisi (Igeo) profilleri, Mo'nin 1980 yılı sonrası aşırı derecede kirlilik oluşturduğunu (Igeo>5); uranyumun ise az derecede kirliliğe sebep olduğunu ortaya koymaktadır (Igeo:1-5). M-18 karotunda da durum aynıdır. Mo'nin aşırı derecede kirlilik göstermeye başladığı yıl 1985'tir. MNTKI-13 karotunda U, diğer karotlara göre daha az derecede kirlilik göstermektedir. Mo'nin aşırı derecede kirlilik sınırını aştığı yıl ise 1965'tir.

4.5.2 Nikel ve krom

Cr'un en önemli girdi kaynağı atmosfer tozudur (Nriagu ve Pacyna, 1988). Ni, mikronutrient olarak planktonlar tarafından yüzey suyunda kullanılmaktadır. Oksijenli suda kromat iyonu büyük oranda (CrO_4^{-2}) ve çok az olarak Cr(III) olarak bulunur (Murray ve diğ., 1983). Okyanus yüzey suyunda az bulunması biyojeokimyasal döngüye dahil olduğunun bir göstergesidir (Murray ve diğ., 1983; Collier, 1984). İndirgeyici koşullarda +3 değerlikli olarak $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$ iyonu halinde bulunur. Bu iyon askıda katı madde yüzeylerine adsorbe olmakta ve indirgeyici ortamlarda çökellerde zenginleşme göstermektedir (Emerson ve diğ., 1979; Calvert ve Pederson, 1993; Çağatay, 1999).

M – 18 karotunda 1985 yılında ayırt edilen Cr piki, kısmen anoksik dip suyu koşulları altında çökme ve zenginleşme ürünüdür. Cr ve Ni profilleri, diğer ağır metal ve metaloidlerin aksine derinliğe göre arttığı için, bu ağır metallerin girdisinin doğal kaynaklı olduğu, Cr ve Ni'in Mg ve Ni içeren kırıntılı mineral girdisiyle körfeze taşındığı ortaya çıkmaktadır. M – 17 karotunda özellikle 1875 yılı sonrası artışının litofil kökenli elementlerde (K, Ti gibi) aynı derinlikte gerçekleşen artışla örtüşmesi bu durumu destekler niteliktedir. Ayrıca M – 17 karotundaki Cr ve Ni profilleri, litofil elementlerin profillerine çok benzemektedir. Bu durum da, Cr ve Ni girdisinin daha çok kırıntılı mineral girdisiyle arttığını gösteren ikinci kanıttır.

MNTKI -13 karotunda Ni profilinde dikkat çeken öge, 1930 yılı sonrası değerlerin, 1930 öncesi değerlere göre daha düşük olmasıdır. Yalnızca 1973'te en yüksek değerine ulaşmaktadır ($155 \mu\text{g/g}$). Bu durum körfez civarının mafik ve ultramafik kayalarca zengin olmasından ve bu kayalara ait kırıntılı minerallerin Karsak Çayı, Kocadere gibi akarsularla körfeze taşınmasından dolayı, bu karotta da nikelin doğal kökenli zenginleşmesine bağlıdır. MNTKI – 13 karotunda 1975 – 1985 yılları arasındaki artışı kayda değerdir. Ni profilinde bu derinlikler arasında gerçekleşen artış, antropojenik aktiviteyle ilişkili olmalıdır. Bu dönemdeki nikel zenginleşmesi, demir – çelik sanayi aktiviteleri sonucu gelişmiştir.

Cr'un da MNTKI -13 karotunda 1930'a kadar olan düşüşü kromit içeren kayalar ile ilişkili yani doğal kökenlidir. 1950 yılı sonrası artışı ise antropojenik aktiviteye bağlı olarak gelişmektedir.

4.5.3 Cu – Pb – Zn – Cd

Kalkofil elementler grubunda yer alan Cu, Pb, Zn ve Cd ağır metallerinin yoğunlukları 5 g/cm^3 'ten büyüktür. Bu kalkofil ağır metallerin profilleri karotların en üstünden altına doğru azalan bir trend izlemektedir. Bu durum da bu metallerin zenginleşmesinin antropojenik kökenli olduğunu, antropojenik girdilerin artan endüstriyel faaliyetlerle doğal girdilerden yüksek olduğunu göstermektedir. Ağır metaller, genel olarak sapropel ve siyah şeyl gibi anoksik çökel ve çökel kayalarında sülfidler halinde zenginleşme gösterirler (Vine ve Tourtelot, 1970; Thomson ve diğ., 1995; Çağatay, 1999). Anoksik koşulların hakim olduğu dönemde, ağır metal profillerinin çok belirgin bir artış göstermesi bu duruma bağlıdır. Aynı seviyelerde toplam organik karbon ve S de çok yoğun artış göstermektedir. S ve ağır metaller ($R^2 = S$: Cu – 0,88; Pb – 0,75; Zn – 0,92; Cd – 0,89) ile toplam organik karbon ile ağır metaller arasındaki ($R^2 = \text{TOK}$: Cu – 0,82; Pb – 0,61; Zn – 0,87; Cd – 0,71) yüksek pozitif korelasyon da bu durumu destekler niteliktedir (Tablo 4.1).

Cu, Pb, Zn ve Cd ağır metallerinin profilleri, M- 18 karotunda da, M – 17 karotunda olduğu gibi karotun en üstünden altına azalan bir trend izlemektedir ve bu ağır metallerin çökel konsantrasyonlarının en yüksek olduğu dönem, M - 17 karotunda olduğu gibi 1975 yılı sonrasındır. MNTKI – 13 karotunda Cu, Pb, Zn ve Cd grubu, 1950 yılı sonrasında ortalama değerlerinin üzerinde, belirgin bir artış göstermektedirler. Cu ve Cd'daki zenginleşmeler, Pb ve Zn'ya göre daha geç gerçekleşmektedir. Zenginleşme faktörü hesaplarına (EF) bakıldığında, M – 17 karotunda Pb ve Zn'nun az ve orta derecede (EF:2-3), Cd'un ise 1965'ten itibaren orta derecede (EF:3), 1985'te önemli derecede (EF: 5 – 20), 1995 sonrası ise orta derecede zenginleşme gösterdiği ortaya çıkmaktadır. M – 18 karotunda ise Zn, 1980 sonrası az ile orta derecede, Cd ise 2005 sonrası orta ile önemli derecede zenginleşme göstermektedir. MNTKI -13 karotunun zenginleşme faktörü grafiklerine göre Zn, M – 18 karotundaki zenginleşme ile aynı durumu gösterirken Cd, 1980'den itibaren orta ila önemli derecede zenginleşmeye başlamıştır. 1995 sonrası ise orta derecede zenginleşme izlenmektedir. MNTKI – 13 karotundan elde edilen radyonüklid yaş verilerine göre, Cd zenginleşmesi, M.S 1975'ten itibaren gelişmeye başlamıştır. Zn'nun orta derecede zenginleşmesi ise, M.S 1980 sonrası gelişmeye başlamış olmalıdır.

Tablo 4.1 : Tablo 4.1. Elementlerin ve ağır metallerin inorganik karbona (IC), toplam organik karbona (TOC), S, Al ve Fe'e göre Pearson korelasyon (R^2) katsayıları matrisi.

	Al	Fe	S	Mo	Cu	Pb	Zn	Ni	Mn	As	U	Th	Sr	Cd	Sb	Bi	Ca	La	Cr	Ti	K	Zr	Nb	Li	Rb	TOC (%)	IC (%)
Al	1																										
Fe	0,64	1																									
S	-0,55	-0,46	1																								
Mo	-0,58	-0,47	0,96	1																							
Cu	-0,60	-0,68	0,81	0,84	1																						
Pb	-0,20	-0,24	0,74	0,68	0,56	1																					
Zn	-0,62	-0,63	0,89	0,90	0,89	0,81	1																				
Ni	0,54	0,58	-0,51	-0,52	-0,75	-0,24	-0,55	1																			
Mn	0,61	0,59	-0,31	-0,37	-0,56	0,09	-0,39	0,38	1																		
As	-0,21	-0,22	0,55	0,53	0,62	0,40	0,49	-0,63	-0,11	1																	
U	-0,19	-0,33	0,54	0,47	0,41	0,62	0,55	-0,15	-0,17	-0,02	1																
Th	0,27	0,08	0,05	-0,06	-0,07	0,33	0,05	0,16	0,21	-0,25	0,79	1															
Sr	-0,39	-0,51	0,47	0,45	0,57	0,60	0,66	-0,48	-0,19	0,20	0,73	0,52	1														
Cd	-0,59	-0,62	0,79	0,79	0,77	0,54	0,79	-0,53	-0,54	0,35	0,59	0,11	0,52	1													
Sb	-0,24	-0,34	0,75	0,70	0,59	0,85	0,77	-0,28	-0,05	0,42	0,55	0,24	0,50	0,48	1												
Bi	-0,26	-0,34	0,68	0,65	0,54	0,79	0,72	-0,14	-0,16	0,14	0,77	0,52	0,55	0,63	0,74	1											
Ca	-0,28	-0,42	0,26	0,24	0,49	0,31	0,40	-0,57	-0,25	0,27	0,58	0,49	0,89	0,36	0,28	0,30	1										
La	0,17	-0,07	0,21	0,12	0,16	0,47	0,22	-0,07	0,15	-0,03	0,85	0,94	0,68	0,23	0,38	0,57	0,67	1									
Cr	-0,07	-0,25	0,51	0,42	0,36	0,56	0,51	-0,04	-0,12	-0,02	0,83	0,73	0,58	0,51	0,49	0,71	0,41	0,68	1								
Ti	0,32	0,29	-0,44	-0,35	-0,34	-0,59	-0,49	0,35	0,03	-0,15	-0,78	-0,65	-0,81	-0,44	-0,55	-0,59	-0,73	-0,72	-0,61	1							
K	0,79	0,80	-0,64	-0,66	-0,72	-0,43	-0,78	0,54	0,57	-0,15	-0,56	-0,09	-0,71	-0,75	-0,45	-0,53	-0,51	-0,20	-0,45	0,57	1						
Zr	-0,08	-0,01	-0,25	-0,17	-0,23	-0,56	-0,27	0,27	-0,18	-0,30	-0,61	-0,69	-0,59	-0,19	-0,49	-0,54	-0,66	-0,79	-0,46	0,79	0,12	1					
Nb	0,39	0,23	0,25	0,18	0,08	0,69	0,26	0,15	0,41	0,19	0,51	0,61	0,33	0,04	0,59	0,60	0,23	0,67	0,49	-0,45	0,17	-0,75	1				
Li	0,48	0,40	-0,17	-0,19	-0,06	0,02	-0,24	-0,08	0,27	0,41	-0,09	0,15	-0,06	-0,29	0,06	-0,12	0,23	0,28	-0,19	-0,01	0,56	-0,54	0,50	1			
Rb	0,50	0,24	-0,04	-0,13	-0,09	0,31	-0,08	0,06	0,40	0,06	0,54	0,80	0,38	-0,09	0,24	0,33	0,47	0,86	0,37	-0,46	0,23	-0,77	0,76	0,62	1		
TOC (%)	-0,65	-0,69	0,84	0,84	0,88	0,65	0,89	-0,74	-0,48	0,53	0,62	0,16	0,79	0,79	0,65	0,58	0,73	0,39	0,43	-0,65	-0,84	-0,44	0,14	-0,08	0,08	1	
IC (%)	-0,11	-0,25	0,06	0,03	0,33	0,13	0,19	-0,44	-0,20	0,42	0,26	0,3	0,53	0,09	0,19	0,12	0,77	0,47	0,17	-0,48	-0,18	-0,59	0,28	0,49	0,49	0,37	1

Jeobirikim indisi (Igeo) profillerine göre, yalnızca Cd, 1995 yılı sonrası her üç karotta da aşırı kirlilik sınırı olan 5 değerine ulaşan değerler göstermektedir. Bu gruptaki diğer elementler az miktarda kirlilik yaratmaktadır (Igeo = 3).

4.5.4 As – Sb - Bi – S

M – 18 karotunda kalkofil element grubunda yer alan As, Sb, Bi ve S profilleri farklılık göstermektedir. Karotun en altından üstüne genel olarak sabit değerler gösteren As, kokolitli seviyeyi içeren 1985 sonrası dönemde belirgin bir artış göstermekte ve günümüze kadar artmaktadır. Sb’da bu belirgin artış, 1975’ten itibaren, Bi’da 1980’den itibaren, S’te de 1975’ten itibaren gözlemlenmektedir. Oldukça zehirli bir yarı metal olan As, 1995 sonrası zenginleşmeye başlamıştır. Özellikle As ve Bi profillerinde belirgin olarak gözlemlenen 10 – 20 cm’ler arasındaki düşük değerler kütle akması birimiyle ilişkilidir. M – 17 karotunun aksine M- 18 karotunda bu grup elementlerin profillerinde karotun üstünden altına genel bir azalma trendi gözlemlenmemektedir. S şeyl içerisinde erken diyajenez sonucu oksijensiz (anoxic) zonda piriti oluşturarak zenginleşmektedir. S ve toplam organik karbon arasındaki yüksek pozitif korelasyon ($R^2 = 0,85$) bunu destekler niteliktedir. Zira 1965 yılı öncesi kükürdün ortalama değeri yaklaşık % 0,25’tir. 1965 sonrasında ise S değerleri % 1,2’ye kadar yükselmektedir. Marmara Denizi çökellerinde S’nin ortalama değeri, % 0,27’dir (Çağatay ve diğ., 2009).

As’in en önemli doğal kaynağı arsenopirit ve As içeren piritli maden yataklarıdır (Pain ve diğ., 1998; Nickson ve diğ., 1998; Duker ve diğ., 2005; Çağatay ve diğ., 2009). Buna bağlı olarak oksijenli koşullarda arsenat (As(V)) halinde bulunan As, oksijenin biraz azaldığı durumlarda daha zehirli formları olan arsenite (As(III)) ve arsine (AsH_3) indirgenmektedir (Cullen ve Reimar, 1989; Duker ve diğ., 2005). As (V) kuvvetli bir şekilde Fe ve Al oksihidroksitler üzerine soğrulmaktadır (Manning ve diğ., 1996). İndirgeyici koşullarda As (III) ün Fe ve Al üzerine soğrulması önemli ölçüde zayıflamaktadır. Bu durum, Fe minerallerinin indirgenerek çözünmesi ve As (III)’in Al oksitler tarafından oksihidroksit ve alüminosilikatlar tarafından daha zayıf soğrulmasına bağlıdır (Nickson ve diğ., 1998). As’in M – 18 karotunda Al ve Fe ile gösterdiği negatif korelasyon ($R^2 = - 0,38$ ve $- 0,41$) arseniğin Al ve Fe oksihidroksitler üzerine soğrulmasının indirgeyici koşullar yüzünden azaldığını kanıtlamaktadır. As indirgeyici ortamlarda, indirgenme yoluyla çözünür hale

gelmektedir. Bu yüzden 1975 sonrası As artışı anoksik, yani indirgeyici koşullar altında gerçekleştiğinden, As çözünürlüğünün artması açısından büyük risk teşkil etmektedir. Anoksik koşullar arseniği daha tehlikeli (mobil) hale getirmektedir. Kükürt içeren indirgeyici ortamlarda, adsorblenme ve çözünürleşme yoluyla sülfid mineralleri As çözünürlüğünü denetleyen en önemli etkenlerdir (Bostick ve diğ.,2003a,b). Bu tür ortamlarda As, Fe –monosülfid (veya pirit) ve diğer sülfid mineralleri ile birlikte çökelmektedir (Çağatay ve diğ., 2009). As, kükürtle yüksek pozitif korelasyon göstermektedir ($R^2=0,64$). Bu durum da As'in sülfid mineralleri ile çökeldiğini ve indirgeyici koşullar altında zenginleşerek daha mobil ve daha tehlikeli bir hale geldiğini kanıtlamaktadır. Arseniğin diğer antropojenik kökenli zenginleşmesi ise fosil yakıtların ve özellikle de kömürlerin kullanıldığı fabrika bacalarından gaz ve kül olarak atılması sonucu gerçekleşmektedir. Ayrıca As, metal alaşımlarının sertleştirilmesinde, yarı iletkenlerde, cam, boya, böcek ve haşere öldürücü ilaçların yapımında kullanıldığı için körfezde endüstriyel kaynaklı As girdisi son 25 yılda artmıştır ve çökellerde zenginleşmiştir (Hathaway ve diğ., 1991).

MNTKI – 13 karotunun As, Sb, Bi ve S konsantrasyonları karotun üst 1965 yılından itibaren artmakta ve karottaki ortalama değerlerinin üzerine çıkmaktadır. Bu artış, M – 18 ve M – 17 karotlarının üst kesimlerinde olduğu gibi antropojenik kirliliğe bağlı olarak gelişmektedir.

MNTKI – 13 karotunun Sb profili de As'e benzer bir trend izlemekle ve 1980 yılından itibaren orta derecede zenginleşme (EF:2-3) göstermektedir. Bu gruptaki elementlerin jeobirikim indisi (Igeo) profillerine bakıldığında, yalnızca S'ün yüksek derecede kirlilik yarattığı görülmektedir. S'ün Igeo profili M – 17 karotunda 1970 yılından itibaren, MNTKI – 13 karotunda ise 1965'ten itibaren artış göstermeye başlamaktadır (Igeo<5). Bu durum da körfezdeki S kirliliğinin M.S 1965'ten itibaren gelişmeye başladığını ortaya koymaktadır. Bu gruptaki diğer elementler, jeobirikim indisi profillerine göre az miktarda kirlilik göstermektedir.

5. SONUÇLAR

1. M-17, M-18 ve MNTKI-13 karot isitflerinin çoğunluğu homojen koyu gri kahverengi, killi silt tane boyutunda çamurdan oluşmaktadır. Tüm karotların üstünde kokolit laminalı bir birim; M-18 ve MNTKI-13 karotlarında tabanları keskin bir dokanağa sahip birer kütle akması birimi ve MNTKI-13 karotunda gri-kahverengi çamur birimi ayırt edilmiştir. MNTKI-13 karotunun radyonüklid tarihlendirmesi ile elde edilen kronolojisi, litolojik ve jeokimyasal deneştirme sonucu diğer karotlara da taşınmış ve deneştirilen karotlar için yaş modeli oluşturulmuştur. Buna göre, kokolit laminalı birimin yaklaşık 1985-1995 yılları arasında, MNTKI-13 karotundaki gri-kahverengi birimin yaklaşık 1945-1950 yılları arasında; M-18 karotundaki kütle akmasının yaklaşık 1985 yılında, MNTKI-13 karotundaki kütle akmasının ise yaklaşık 1930 yılında gerçekleşmiştir. Yaş modellerine göre M-17 karotu yaklaşık olarak son 250 yılı, MNTKI-13 karotu son 260 yılı ve M-18 karotu ise son 200 yılı kapsamaktadır.

2. Bir alg patlaması döneminde çökelen kokolitli birimde Ca ve toplam inorganik karbon (TİK) yüksek değerler, manyetik duyarlılık ise düşük değerler göstermektedir. Kırıntılı mineral girdisiyle ilişkilendirilen K, Ti, Mn, Zr ve Fe elementleri ise birimde karbonat seyreltmesi nedeni ile azalmaktadır. MNTKI-13 karotunda düşük manyetik duyarlılık, yüksek Ca ve TİK değerleri ve radyografide koyu renk bandıyla ayırtedilen gri-kahverengi çamur birimi diyajenetik karbonat çimentolanma zonudur. MNTKI-13 ve M-18 karotlarında, iki farklı zamanda gerçekleşmiş olan kırmızı kahverengi kütle akması birimleri kırıntılı mineral girdisiyle ilişkilendirilen K, Ti, Mn, Zr ve Fe gibi elementlerce zenginleşme; Ca (ve TİK) ise azalma göstermektedir. Kütle akması birimleri, içerdikleri Fe-oksit ve kırıntılı malzeme nedeniyle en yüksek manyetik duyarlılık değerlerine (25 uSI) sahiptir. Bu birimlerde Zr'un tabandan üste doğru azalması tane boyunun normal derecelenme gösterdiğine işaret etmektedir. Kütle akma birimlerinde diğer litofil elementlerin (Th, La, Nb ve Rb) tersine, Ti ve Zr'daki zenginleşme, kaba silt tane

boyundaki bu birimlerin rutil, titanit ve zirkon gibi ağır mineral içeriğinden ileri gelmektedir. Bu birimler olasılıkla Kocadere deltasından taşınmıştır.

3. 1995 yılı sonrası çökellerindeki organik maddenin kökeni karasaldır. Kokolit laminalı birimde ise organik madde denizel kökenlidir. Bu dönemde alg patlamaları besin elementi (P ve N) girdisinin yüksekliğine ve ötrifikasyona işaret etmektedir. Yüksek organik madde ve besin elementi girdisi büyük olasılıkla, bölgede 1930'lardan başlayan ve giderek artan organik kökenli kirliliğe neden olabilecek Sümerbank Suni İpek fabrikası (1937), Gemlik Gübre fabrikası ve zeytinyağı endüstrisi kaynaklı küspe üretimi tesislerinin atıklarına bağlıdır. Bu sebeple 1965 yılından itibaren gelişen anoksik dip suyu koşulları, büyük ölçüde körfez civarındaki endüstriyel ve evsel atıklara bağlı yüksek organik madde girdisi, dip suyunda oksijenin tüketilmesi ve su sütunu tabakalanması nedeniyle oksijenin yenilenememesinden kaynaklanmıştır.

4. $\delta^{15}\text{N}$ değerleri 1930 dan günümüze olan zaman aralığında göreceli olarak daha yüksektir. Dip suyundaki oksijen miktarının düşmesi durumunda veya anoksik koşullar altında, NO_3^- 'in indirgenmesi, kalıntı NO_3^- 'in $\delta^{15}\text{N}$ 'ce zenginleşmesine neden olmaktadır. Özellikle son 40 yılda körfezde bol besin elementi olduğunun bilinmesine karşın; izotop oranlarının yüksek olması denitrifikasyon sürecinin baskın olduğunu göstermektedir. 1930-1830 yılları arasındaki düşük $\delta^{15}\text{N}$ değerleri (%2,5-3) bu dönemde denitrifikasyon sürecinin yavaşladığını ve dip suyu redoks koşullarının göreceli olarak oksijenli olduğunu göstermektedir. Dip suyundaki göreceli oksijen artışı, iklimdeki soğuma ve bunun sonucu su dolaşımındaki hızlanma ile ilgili olabilir.

5. Molibden ve U karotların üstünde kısmen diyajenetik, kısmen de antropojenik kirlilik nedeniyle zenginleşmiştir. Mo, 1965 yılından itibaren zenginleşmeye başlamıştır. Bu zenginleşme, S ve As gibi indirgeyici koşullarda zenginleştiği bilinen kalkofil yarı metallerin zenginleşmeye başlaması ve ani Mn düşüşü ile aynı zamandadır. Molibden zenginleşmesi (EF: 50) ve Mn'in azalması körfezin merkezi kısmında anoksik koşulların 1965 yılından itibaren oluşmaya başladığını göstermektedir. TOK değerleri %1.5-2 değerleri aralığında, kokolit laminalı birimin altından başlayarak yukarı doğru hızlı bir yükselişle karotların en üstünde %4'lük değerlere ulaşmaktadır. % 4'e varan TOK (ve organik madde içeriğindeki) artış,

yaklaşık olarak 1965'te oluşan oksijensiz dip suyu koşullarından hemen sonra başlamıştır.

6. Armutlu Yarımadası ve civarında yüzlek veren Karakaya birimine ait Paleozoik-Triyas yaşlı felsik gnays ve granitler ile Oligo-Miyosen yaşlı granitleri Gemlik Körfezi çökellerinde K, Rb, Li, Ti, Nb, La, Zr ve Th gibi litofil, kabuk kökenli elementlerin kaynağıdır. K, Rb ve Li'un MNTKI-13 karotunda kütle akma birimini de içine alan 1840-1980 yılları arasında göreceli olarak zenginleşmesi, olasılıkla daha kurak bir iklime bağlı erozyonun artması ve/veya bölgedeki tarım etkinliğindeki artışla ilişkilidir. Buna karşın, 1970 tarihinden günümüze K, Rb, Li'da fakirleşme ise son 40 yıl içerisinde bölgede göreceli olarak yağışlı bir iklimin hüküm sürmesi ile ilgilidir.

7. Gemlik Körfezi'ndeki As, Sb, Bi, Cu, Pb, Zn ve Cd gibi ağır metallerin ve Th elementinin çökel konsantrasyonlarının 1975'ten itibaren antropojenik olarak hızlı bir şekilde artmaya başladığı gözlenmektedir.

8. Bu elementler arasında Cd önemli derecede zenginleşme gösterirken (zenginleşme faktörü, EF= 6), Zn ve Sb orta derecede zenginleşme göstermektedir (EF= 2 - 3). Bu metallerin zenginleşme faktörleri (EF), 1979 - 1980'den itibaren sınır değeri olan EF = 2'yi aşmaya başlamıştır. Benzer şekilde, bu metallerin jeobirikim indisleri de (Igeo) kirliliğin başlangıç zamanı açısından zenginleşme faktörleri (EF) ile örtüşmektedir. Cd'un jeobirikim indisi 1995 yılı sonrası aşırı kirlilik sınırı olan 5 değerine ulaşmıştır.

9. Cd, Mo ve Th 'un yüksek zenginleşme faktörlerinin önemli bir nedeni de bu elementleri içeren fosfat gübresi kullanımıdır.

Gemlik Körfezi'nde farklı lokasyonlardan alınacak daha çok karotla, kirliliğin zamansal gelişimi ve yayılımı hakkında araştırma yapılabilir ve bu tez çalışmasından elde edilen sonuçlar bu kapsamda genişletilebilir. Kirlilik envanterlerinin oluşturulabilmesi için yüzey örnekleri ile beraber karot örneklerinin de analiz edilmesi, kirliliğin yalnızca yerel olarak değil küresel olarak tarihsel gelişimini ortaya koyacaktır. Bu sebeple ağır metal ve organik kirlilik çalışmalarında karotlardan elde edilecek örneklerin analizi büyük önem taşımaktadır.

KAYNAKLAR

- ACME. (2013). Brochure Year 2013, Vancouver, 18s.
- Adam, A. A., & Eltayeb, M. A. H. (2009). Uranium abundance in some Sudanese phosphate ores. *The Journal of the Argentine Chemical Society*, 97(2), 166-177.
- Adatepe, F. (1988). Marmara Denizi jeofizik verilerinin değerlendirilmesi, İstanbul Üniversitesi Deniz Bilimleri ve Coğrafya Enst. Doktora Tezi, 133 s.
- Aksu, A., Balkis, N., Taşkin, Ö. S., & Erşan, M. S. (2011). Toxic metal (Pb, Cd, As and Hg) and organochlorine residue levels in hake (*Merluccius merluccius*) from the Marmara Sea, Turkey. *Environmental monitoring and assessment*, 182(1-4), 509-521.
- Aldanmaz E., (2002). Mantle source characteristics of alkali basalts and basanites in an extensional intracontinental plate setting, western Anatolia, Turkey: Implications for multi-stage melting. *Int. Geol. Rev.*, 44:440-457.
- Algan, O., Altıok, H. & Yüce, H. (1999). Seasonal variation of suspended particulate matter in two-layered İzmit Bay, Turkey, *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 49, 235-250.
- Algan, O., Balkis, N., Çağatay, M.N., Sarı, E. (2004). The sources of metal in the shelf sediments of the Marmara Sea, Turkey, *Environmental Geology*, 46:932-950.
- Alpar, B., Yaltırak, C. (2002). Characteristic Features of the North Anatolian Fault in the eastern Marmara Region and its tectonic evolution, *Marine Geology*, 190(1-2): 329-350.
- Alpar, B., Ünlü, S., Kırbasıoğlu, C. (2006). Records of anthropogenic pollution in sediment of Gemlik Bay (Marmara Sea, Turkey) during the last 15 years, *Geophysical Research Abstracts*, 8, 00392.
- Ankley, G.T. (1996). Evaluation of Metal-Sulfide Relationships in the Prediction of Metal Bioaccumulation by Benthic Macroinvertebrates. *Environ. Toxicol. Chem.* 15:2138-2146.
- Appleby, P. G. & Oldfield, F. (1983). The assessment of ^{210}Pb data from sites with varying sediment accumulation rates, *Hydrobiologia* 103 : 29-35.
- Appleby, P.G., Oldfield, F. (1992). Application of ^{210}Pb to sedimentation studies, M. Ivanovich, R.S. Harmon (Eds.), *Uranium Series Disequilibrium*, Oxford University Press, Oxford, , pp. 731–778.

- Armijo, R., Pondard, N., Meyer, B. and Ucarkus, G., Mercier de Le'pinay, B., Malavieille, J., Dominguez, S., Gustcher, M-A., Schmidt, S., Beck, C., Çağatay, N. Çakır, Z., Caner, I., Eris, K and Natalin, B., Ozalaybey, S., Tolun, L. (2005).** Submarine fault scarps in the Sea of Marmara pull- apart (North Anatolian Fault): Implications for seismic hazard in Istanbul. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 6: 1-29.
- Aston, S.R. (1978).**, Estuarine chemistry. In: J.P. Riley and R. Chester (eds.). *Chemical Oceanography*, 2nd ed., pp 361 – 440. New York: Academic Press.
- Balkıs, N., Çağatay, M.N. (2001).** Factors controlling metal distributions in the surface sediments of the Erdek Bay, Sea of Marmara, Turkey, Elsevier Science, *Environment International*, 27:1-13.
- Balkıs, N. (2003).**The effect of Marmara (İzmit) Earthquake on the chemical oceanography of İzmit Gulf, Turkey, *Marine Pollution Bulletin*, 46, 865-878.
- Barka, A., and Kuşçu, İ. (1996).**Extents of the North Anatolian Fault in the İzmit, Gemlik and Bandırma Bays. *Turkish J. Mar. Sci.*, 2, 93-106.
- Baştürk, Ö., Ediger, D., Gaines, A.F., Hatipoğlu, E., Kubilay, N., Polat, Ç. Salihoğlu, İ, Saydam; C., Tuğrul;S., Yemenicioğlu, S., Yılmaz, K.ve Yılmaz, A. (1991).** Marmara Denizi'nin kimyasal oşinografisi. *VII. Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu*, 2-5 Nisan, 1991. Gazimagosa, KKTC.
- Bech, J., Suarez, M., Reverter, F., Tume, P., Sánchez, P., Roca, N., & Lansac, A. (2010).** Selenium and other trace element in phosphorites: A comparison between those of the Bayovar-Sechura and other provenances.*Journal of Geochemical Exploration*, 107(2), 146-160.
- Becker, J.S. (2002)** State-of-the-art and progress in precise and accurate isotope ratio measurements by ICP-MS and LA-ICP-MS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17, 1172-1185.
- Bertine, K. K., & Goldberg, E. D. (1977).** History of heavy metal pollution in Southern California coastal zone-reprise. *Environmental Science & Technology*, 11(3), 297-299.
- Beşiktepe, S., Özsoy, E., Ünlüata, Ü. (1993).** Filling of the Marmara Sea by the Daradanelles lower layer inflow. *Deep-Sea Research.*, 49(9): 1815-1838.
- Beşiktepe, S., Sur, H.İ., Özsoy, E., Latif M.A., Oğuz, T., Ünlüata, Ü. (1994).** Circulation and hydrography of the Marmara Sea. *Prog. Oceanography*, 34: 285-334.
- Blunden, S. J, Hobbs LA, Smith PJ. (1984).** The environmental chemistry of organotin compounds. *Environmental Chemistry* 3:49-77.
- Bostick, B.C. and Fendorf, S. (2003a).** Arsenite adsorption on galena (PbS) and sphalerite (ZnS). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67:895-907.
- Bostick, B.C. and Fendorf, S. (2003b).** Arsenite adsorption on troilite (FeS) and pyrite (FeSB2B). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67:909-921.

- Bouma, A. H.** (1969). *Methods for the study of sedimentary structures* (pp. 140-244). New York: Wiley-Interscience.
- Boyer, I.J.** (1989). Toxicity of dibutyltin, tributyltin and other organotin compounds to humans and to experimental animals. *Toxicology*, 55:253-298.
- Boyle, E.A., Sclater, F., Edmond, J.M.,** (1976). On the marine geochemistry of cadmium. *Nature*, 263: 42-44.
- Boyle, E.A., Edmond, J.M., Sholkovitz, E.R.** (1977a), The mechanism of iron removal in estuaries. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41: 1313 – 1324.
- Boyle, E.A., Sclater, F.R., Edmond, J.M.** (1977b). The distribution of dissolved copper in the Pacific, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 37:38 – 55.
- Bradford, W.L. and Lauma, S.N.** (1980). Some perspectives on heavy metal contamination in Shellfish and sediment in San Francisco Bay, California. In Baker, R.A. (Ed.), *Contaminants and Sediments-Analysis, Chemistry and Biology*, Volume 2, s. 501-531.
- Callender, E.** (2003). Heavy metals in the environment – historical trends, pp.67-105. In *Environmental Geochemistry* (ed. B.S.Lollar) Vol. 9 Treatise on Geochemistry (eds. H.D. Holland and K.K. Turekian), Elsevier-Pergamon, Oxford.
- Calvert, S.E. and Pedersen, T.F.** (1993). Geochemistry of recent oxic and unoxic marine: Implications for the geological record. *Marine Geology*, 113, 67-88.
- Chaillou, G., Schäfer, J., Blanc, G., & Anschutz, P.** (2008). Mobility of Mo, U, As, and Sb within modern turbidites. *Marine Geology*, 254(3), 171-179.
- Chester, R.** (2000). *Marine Geochemistry*, (2nd edn.) Malden, Oxford.
- Collier, R.W.** (1984). Particulate and dissolved vanadium in the North Pacific Ocean. *Nature*, 309, 441- 444.
- Coskun, M., Cayir, A., Coskun, M., & Kilic, O.** (2011). Heavy metal deposition in moss samples from East and South Marmara Region, Turkey. *Environmental monitoring and assessment*, 174(1-4), 219-227.
- Covelli, S., & Fontolan, G.** (1997). Application of a normalization procedure in determining regional geochemical baselines. *Environmental Geology*, 30(1-2), 34-45.
- Croudace, W., Rindby, A., Rothwell, R.G.** (2006). ITRAX: description and evaluation of a new multi-function X-ray core scanner, in: R.G. Rothwell (Ed.), *New Techniques in Sediment Core Analysis*, Special Publication, vol. 267, *Geological Society*, London, pp. 51–63.
- Cullen W.R. and Reimer K.J.** (1989) Arsenic speciation in the environment. *Chem. Rev.* 89, 713-764.
- Çağatay, M.N., Saltoğlu, T., Gedik, A.** (1990). Geochemistry of Uranium in the Late Pleistocene- Holocene Sediments from the Southern Part of the Black Sea Basin. *Chemical Geology*, 82: 129- 144.

- Çağatay, M.N., Algan, O., Balkis, N., Balkis, M.** (1996). Distribution of carbonate and organic carbon contents in late Quaternary sediments of the southern Marmara shelf, *Turkish Journal of Marine Sciences*, 2, 67 – 83.
- Çağatay, M. N.** (1999). Geochemistry of the Late Pleistocene-Holocene Sediments of the Black Sea: An Overview. In *Environmental degradation of the Black Sea: Challenges and Remedies* (pp. 9-22). Springer Netherlands.
- Çağatay, M. N., Ozcan, M., Güngör, E.** (2004). Pore-water and sediment geochemistry in the Marmara Sea (Turkey); early diagenesis and diffusive fluxes, *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 4 (3), 213-225.
- Çağatay, M. N., Balkis, N., Sancar, Ü., Çakır, Z., Yücesoy, F., Eryılmaz, M., Sarı, E., Erel, L., Akçer, S., Biltekin, D.** (2006). *Marmara Denizi Çökel Jeokimyası Atlası*, Tübitak Projesi, 103Y053, İstanbul.
- Çağatay, M.N., Balkis, N., Sancar, Ü., Çakır, Z.** (2009). Sediment Geochemistry Atlas of the Sea of Marmara and its importance in pollution and ecological studies. In: Özerler, M. and Sayın, E. (eds.), *The Role of Climatic and Anthropogenic Changes in Marine Ecosystems, Ecosystems '07*, Izmir – Turkey, pp. 165-182.
- Çağatay, M. N., Erel, L., Bellucci, L. G., Polonia, A., Gasperini, L., Eriş, K. K. & Damcı, E.** (2012). Sedimentary earthquake records in the İzmit Gulf, Sea of Marmara, Turkey. *Sedimentary Geology*, 282, 347-359.
- Çetecioğlu, Z., Ince, B. K., Kolukirik, M., & Ince, O.** (2009). Biogeographical distribution and diversity of bacterial and archaeal communities within highly polluted anoxic marine sediments from the marmara sea. *Marine pollution bulletin*, 58(3), 384-395.
- Daskalakis, K. D., & O'connor, T. P.** (1995). Normalization and elemental sediment contamination in the coastal United States. *Environmental Science & Technology*, 29(2), 470-477.
- Davidson, R.M. and Clarke, L.B.** (1996). *Trace elements in coal. Perspectives*. London: IEA Coal Research No. 21.
- Davison, R.L., D.F.S. Natusch, J.R. Wallace, C.A. Evans Jr.** (1974). Trace elements in fly ash: dependence of concentration on particle size. *Environmental Science Technology*, 8:1107-1113.
- Dickson, K. L., Maki, A. W., and Brungs, W .A.** (1984) . Fate and Effects of Sediment- Bound Chemicals in Aquatic Systems. Pergamon Press, New York, NY.
- Doran, J.W. and D.C. Martens.** (1972). Molybdenum availability as influenced by application of fly ash to soil. *Journal of Environmental Quality*. 1:186-189.
- Dökmeci, A. H., Yildiz, T., Ongen, A., & Sivri, N.** (2013). Heavy metal concentration in deepwater rose shrimp species (*Parapenaeus longirostris*, Lucas, 1846) collected from the Marmara Sea Coast in Tekirdağ. *Environmental monitoring and assessment*, 1-6.

- Duker, A.A., Carranza, E.J.M., Hale, M.** (2005). Arsenic geochemistry and health. *Environm. Internat.*, 31:631-641.
- EİE.** (1993). Türkiye Akarsularında Sediment Gözlemleri ve Sediment Taşınım Miktarları. Elektrik İşleri Etüd İdaresi Genel Müdürlüğü, Ankara, yayın no. 93-59.
- Emerson, S., Cranston, R.E. and Liss, P.S.** (1979). Redox species in a reducing fjord: equilibrium and kinetic considerations. *Deep-Sea Res.* 26A:. 859-878.
- Ergin, M., Bodur, M.N., Ediger, V. ve Okyar, M.** (1991), Marmara Denizi'nin Kuzeydoğu ve Güneybatı kıta sahanlıkları ile Çanakkale ve İstanbul boğazlarındaki dip çökellerinin dağılımı, 6. *Türkiye Jeoloji Kurultayı Bülteni*, Ankara, pp: 26-32.
- Ergin, M., Bodur, M.N., Ediger, D., Ediger, V. ve Yılmaz, A.** (1993). Organic carbon distribution in the surface sediments of the Sea of Marmara and its control by the inflows from adjacent water masses, *Mar. Chem.*, 41, 311-326.
- Ergin, M., Kazan, B., & Ediger, V.** (1996). Source and depositional controls on heavy metal distribution in marine sediments of the Gulf of Iskenderun, Eastern Mediterranean. *Marine Geology*, 133(3), 223-239.
- Förstner, U., Wittman, G.T.W.** (1981), Metal pollution in the environment, Berlin Heidelberg New York: Springer, p. 486.
- Friberg, L., Nordberg, G.F., Vouk, V.** (1979)., *Handbook on the Toxicology of Metals*. Amsterdam, 709 pp.
- Gasperini, L., Polonia, A., Çağatay, M.N., Bortoluzzi, G., Ferrante, V.** (2011). Geological slip rates along the North Anatolian Fault in the Marmara region, *Tectonics*, 30, TC6001, p. 1-14.
- Gomez-Ariza JL, Giraldez I, Morales E.** (2001). Occurrence of organotin compounds in water, sediments and mollusca in estuarine systems in the southwest of Spain. *Water Air Soil Pollut* 126:253-279.
- Goñi, M. A., Teixeira, M. J., & Perkey, D. W.** (2003). Sources and distribution of organic matter in a river-dominated estuary (Winyah Bay, SC, USA). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 57(5), 1023-1048.
- Görür, N., Çağatay, M. N., Sakinc, M., Sümengen, M., Sentürk, K., Yaltırak, C., & Tchapyga, A.** (1997). Origin of the Sea of Marmara as deduced from Neogene to Quaternary paleogeographic evolution of its frame. *International Geology Review*, 39(4), 342-352.
- Groth, D.H., Stettler, L.E., Burg, J.R., Busey, W.M., Grant, G.C. and Wong, L.** (1986). Carcinogenic effects of antimony trioxide and antimony ore concentrate in rats. *J. Toxicol. Environ. Health*, 18: 607-626.
- Gümüş, A.** (1970) *Türkiye Metalojenisi: 1:2500000 Ölçekli Türkiye Metalojenik Haritasının İzahı*, MTA Yayın No: 144, Ankara.
- Halbach, P., Kuşçu, I., Inthorn, M., Kuhn, T., Pekdeğer, A., Seifert, R.** (2000). Methane in sediments of the deep Marmara Sea and its relation to

local tectonic structures, NATO Advanced Research Seminar: integration of earth sciences research on the 1999 Turkish and Greek earthquakes and needs for future cooperative research seminar, *NATO Science Series IV earth and environmental sciences* 9, İstanbul, pp: 74-75.

- Hansen, L.D. and Fisher; G.** (1980). Elemental distribution in coal fly ash particles. *Environmental Science and Technology*. 14:1111-1117.
- Hanson, A. L., Bajt, S., Johnson, B. M., Meron, M., & Rivers, M. L.** (1993). Below edge X-ray emission structure. *Physics Letters A*, 184(1), 143-147.
- Hathaway, G.J., Proctor, N.H., Hughes, J.P., Fischman, M.L.** (1991). Arsenic and arsine. In: N.H. Proctor and J.P. Hughes (eds), *Cemica Hazards of the Workplace*. Third edi., Van Nostrand Reinhold: New York, pp.92-96.
- Hedges, J. I., & Oades, J. M.** (1997). Comparative organic geochemistries of soils and marine sediments. *Organic geochemistry*, 27(7-8), 319-361.
- Herut, B., & Sandler, A.** (2006). Normalization methods for pollutants in marine sediments: review and recommendations for the Mediterranean. *New York: UNEP/MAP*, 23.
- Holmes, M.E., Eichner, C., Struck, U., Wefer, G.** (1999). Reconstruction of surface ocean nutrient utilization using stable nitrogen isotopes in sinking particles and sediments, G. Fischer, G. Wefer (Eds.), *The Use of Proxies in Paleoceanography: Examples from the South Atlantic*, Springer, pp. 447–468.
- Jansen, J. H. F., Van der Gaast, S. J., Koster, B., & Vaars, A. J.** (1998). CORTEX, a shipboard XRF-scanner for element analyses in split sediment cores. *Marine Geology*, 151(1), 143-153.
- Jarvis, I.** (1992). Sample preparation for ICP-MS. *Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry*, 172-224.
- Jenkins, R., De Vries, J.L.** (1970). *Worked examples in X-ray analysis*. Springer-Verlag.
- Jones, M. D., Roberts, C. N., Leng, M. J., & Türkeş, M.** (2006). A high-resolution late Holocene lake isotope record from Turkey and links to North Atlantic and monsoon climate. *Geology*, 34(5), 361-364.
- Karademir, A., Ergül, H. A., Telli, B., Kılavuz, S. A., & Terzi, M.** (2013). Evaluation of PCDD/F pollution in surface sediments of Izmit Bay. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(9), 6611-6619.
- Krishnamurthy, S. ve Wilkens, M.M.,** (1994). Environmental chemistry of chromium. *Northeastern Geol.*, 16: 14-17.
- Langmuir, D.** (1978). Uranium solution-mineral equilibria at lw temperatures with application to sdimentary ore deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42:547-569.

- Leckie, J. O., Davies, J. A.** (1979). Aqueous environmental chemistry of copper. In *Copper in the Environment* (ed. J. O. Nriagu), Wiley, New York, pp. 90-121.
- Loring, D.H., Rantala, R.T.T.** (1992). Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter, *Earth-Sci. Rev.*, 32, 235-283.
- Mater, B. ve Gürpınar, E.** (1992). Marmara Bölgesinde kara kaynaklı deşarjların dağılım ve kullanılabilir deniz alanları. *Marmara Belediyeler Birliği ve Fatih Rotary Kulübü*, Türkiye.
- McKenzie, D.P.** (1972): Active tectonics of the Mediterranean region, *Geophys. J.R. Astr. Soc.*, 30, 109-185.
- Miserocchi, S., Langone, L., & Tesi, T.** (2007). Content and isotopic composition of organic carbon within a flood layer in the Po River prodelta (Adriatic Sea). *Continental Shelf Research*, 27(3), 338-358.
- Muller, P.J. ve Suess, E.** (1979). Productivity, sedimentation rate, and organic matter in the oceans, I. Organic carbon preservation. *Deep Sea Res.*, 26A: 1347-1362.
- Murray, J. W., Spell, B. And Paul, B.** (1983). The contrasting geochemistry of manganese and chromium in the eastern tropical Pacific Ocean. In: C. S. Wong, E. Boyle, K. W., Bruland and E. D., Goldberg (Editors). *Trace Metals in Sea Water*. Plenum. New York, pp. 609-669.
- National Research Council** (1999). *Arsenic in Drinking Water*. National Academy Press, Washington, DC.
- Nickson R., McArthur J., Burgess, W., Ahmed K.M., Ravenscroft P., and Rahman M.** (1998) Arsenic poisoning of Bangladesh groundwater. *Nature* 395, 338.
- Nriagu, J. O.** (1980a). Global cadmium cycle. In *Cadmium in the Environment*. Part 1: Ecological cycling (ed. J. O. Nriagu), Wiley, New York, pp. 1-12.
- Nriagu, J. O.** (1980b). Global cycle and properties of nickel. In *Nickel in the Environment* (ed. J. O. Nriagu), Wiley, New York, pp. 1-26.
- Okay, A.İ., Satır, M., Maluski, H., Siyako, M., Monie, P., Metzger, R. ve Akyüz, S.** (1996). Paleo- and Neo-Tethyan events in northwestern Turkey: Geologic and geochronologic constraints: In: Yin, A. ve Harrison, M. (eds) *Tectonics of Asia*. Cambridge University Press, 420-441.
- Okay, O. S., Pekey, H., Morkoç, E., Başak, S., & Baykal, B.** (2008). Metals in the surface sediments of Istanbul Strait (Turkey). *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 43(14), 1725-1734.
- Olesik, J. W., & Dziewatkoski, M. P.** (1996). Time-resolved measurements of individual ion cloud signals to investigate space-charge effects in plasma mass spectrometry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 7(4), 362-367.

- Özhan, E., & Abdalla, S.** (1999). Türkiye Kıyıları Rüzgar ve Derin Dalga Atlası. *Turkish Coast Wind and Deep Water Wave Atlas*, Middle East Technical University, Civil Engineering Department Ocean Engineering Research Center, Ankara, 94-03.
- Özsoy, E., Beşiktepe, Ş., & Latif, M. A.** (2000). Türk Boğazlar Sistemi'nin Oşinografisi. *Marmara Denizi 2000 Sempozyumu*, 11-12.
- Pacyna, (1996).** Monitoring and assessment of metal contaminants in the air. In: L.W. Cheng (ed.), *Toxicology of Metals*, CRC Press, Boca Raton, pp. 9-28.
- Pain D.J., Sanchez A. And Mebarg A.A.** (1998) The Donana ecological disaster: Contamination of a world heritage estuarine marsh ecosystem with acidified pyrite mine waste. *Sci. Total Environ.* 222, 45-54.
- Pekey, H., Karakaş, D., Ayberk, S., Tolun, L., Bakoğlu, M.** (2004). Ecological risk assesment using trace elements from surface sediments of Izmit Gulf (Northeastern Marmara Sea) Turkey, *Marine Pollution Bulletin*, 48, 946 – 953.
- Plant, J.A., Kinniburgh, D.G., Smedley, P.L., Fordyce, F.M., and Klinck, B.A.** (2003). Arsenic and selenium, pp.17-66. In *Environmental Geochemistry* (ed. B.S.Lollar) Vol. 9 Treatise on Geochemistry (eds. H.D. Holland and K.K. Turekian), Elsevier-Pergamon, Oxford.
- Prohić, E., & Juračić, M.** (1989). Heavy metals in sediments—problems concerning determination of the anthropogenic influence. Study in the Krka River estuary, eastern Adriatic coast, Yugoslavia. *Environmental Geology and Water Sciences*, 13(2), 145-151.
- Reimann, C. ve Caritat, P.** (1998). *Chemical Elements in the Environment—Factsheets for the Geochemist and Environmental Scientist*. Springer–Verlag, Berlin. 398 pp.
- Reimar, P.J., Baillie, M.G.L., Bard, E., Bayliss, A., Beck, J.W., Bertrand, C.J.H., Blackwell, P.G., Buck, C.E., Burr, G.S., Cutler, K.B., Damon, P.E., Edwards, R.L., Fairbanks, R.G., Friedrich, M., Guilderson, T.P., Hogg, A.G., Hughen, K.A., Kromer, B., McCormac, G., Manning, S., Bronk Ramsey, C., Reimar, R.W., Remmele, S., Southon, J.R., Stuvier, M., Talamo, S., Taylor, F.W., Van Der Plicht, J., Weyhenmeyer, C.E.** (2004). IntCal04 terrestrial radiocarbon age calibration, 0–26 cal kyr BP., *Radiocarbon* 46(3):1029–58.
- Rose, A.W., Hawkes, H.E., Webb, J.S.** (1979). *Geochemistry in Mineral Exploration*. Academic Press: London, 657 pp.
- Sánchez, A., López-Ortiz, B. E., Aguiñiga-García, S., & Balart, E.** (2013). Distribution and composition of organic matter in sediments of the oxygen minimum zone of the Northeastern Mexican Pacific: paleoceanographic implications. *Journal of Iberian Geology*, 39(1), 111-120.
- Sarı, E., Ünlü, S., Balcı, N., Apak, R., Kurt, M.A., Koldemir, B.** (2013). Evaluation of contamination by selected elements in a Turkish port., *Pol. J. Environ. Stud.*, 22 (3): 841 – 847.

- Satoh, A., Vudikaria, Q.L., Kurano, N., Miyachi, S.** (2005). Evaluation of the sensitivity of marine microalgal strains to the heavy metals, Cu, As, Sb, Pb and Cd. *Environ. Internat.*, 31: 713-722.
- Schiff, K. C., & Weisberg, S. B.** (1999). Iron as a reference element for determining trace metal enrichment in Southern California coastal shelf sediments. *Marine Environmental Research*, 48(2), 161-176.
- Schropp, S. J., Lewis, F. G., Windom, H. L., Ryan, J. D., Calder, F. D., & Burney, L. C.** (1990). Interpretation of metal concentrations in estuarine sediments of Florida using aluminum as a reference element. *Estuaries*, 13(3), 227-235.
- Shaw, T.J., Gieskes, J.M. and Jahnke, R.A.** (1990). Early diagenesis in differing depositional environments: The response of transition metals in pore water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54. 1233-1246.
- Siani, G., Paterne, M., Arnold, M., Bard, E., Metivier, B., Tisnerat, N., Bassinot, F.** (2000). Radiocarbon reservoir ages in the Mediterranean Sea and Black Sea, *Radiocarbon*, 42 (2), pp. 271–28.
- Siegel, D. I.** (1992). *Mechanisms controlling the production and transport of methane, carbon dioxide, and dissolved solutes within a boreal peatland. Progress report, January 15, 1991--July 14, 1992* (No. DOE/ER/61013--2). Syracuse Univ., NY (United States).
- Smith, A. Lopipero, P., Bates, M., and Steinmaus, C.** (2002). Arsenic epidemiology and drinking water standards. *Science*, 296: 2145-2146.
- Solmaz, S.K.A., Yonar, T., Üstün, G.E.** (2000). Gemlik Körfezi'nde karasal kaynaklı kirlilik envanteri, Marmara Denizi 2000 Sempozyumu, TÜDAV (5), İstanbul, pp: 513-519.
- Soulet, G., Ménot, G., Garreta, V., Rostek, F., Zaragosi, S., Lericolais, G., & Bard, E.** (2011). Black Sea “Lake” reservoir age evolution since the Last Glacial—Hydrologic and climatic implications. *Earth and Planetary Science Letters*, 308(1), 245-258.
- Sunda, W .G.** (1991). Trace metal interaction with marine phytoplankton. *Biol. Oceanogr.*, 6: 411- 442.
- Stein, M., Migowski, C., Bookman, R., & Lazar, B.** (2004). Temporal changes in radiocarbon reservoir age in the Dead Sea-Lake Lisan system. *Radiocarbon*, 46(2), 649-655.
- Sutherland, R. A.** (2000). A comparison of geochemical information obtained from two fluvial bed sediment fractions. *Environmental Geology*, 39(3-4), 330-341.
- Swartz, R.C.** (1984). Toxicological Methods for Determining the Effects of Contaminated Sediment on Marine Organisms. In: K.L. Dickson, A.W. Maki, W.A. Brungs (eds.) *Fate and Effects of Sediment- Bound Chemicals in Aquatic Systems*, pp. 183-198, Pergamon Press, New York, NY.
- Şengör AMC, Görür N, Şaroğlu F** (1985) Strike – slip, faulting and related basin formation in zones of tectonic escape: Turkey as a case study, In

- Biddle, K.T. ve Christie – Blick(eds.), *Strike – slip faulting and basin formation*, Society of Econ. Paleont. Min. Spec. Pub., 37.
- Tan, J.** (1989). *The Atlas of Epidemic Diseases and Their Environments in the People's Republic of China*. Science Press, Beijing.
- Taşkın, Ö. S., Aksu, A., & Balkıs, N.** (2011). Metal (Al, Fe, Mn and Cu) distributions and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the surface sediments of the Marmara Sea and the coast of Istanbul, Turkey. *Marine pollution bulletin*, 62(11), 2568-2570.
- Tesi, T., Miserocchi, S., Goñi, M. A., & Langone, L.** (2007). Source, transport and fate of terrestrial organic carbon on the western Mediterranean Sea, Gulf of Lions, France. *Marine chemistry*, 105(1), 101-117.
- Thomson, J., Croudace, I.W., Rothwell, R.G.** (2006). A geochemical application of the ITRAX scanner to a sediment core containing eastern Mediterranean sapropel units, in: R.G. Rothwell (Ed.), *New Techniques in Sediment Core Analysis*, Special Publication, vol. 267, Geological Society, London, pp. 65–77.
- Tolun, L., Okay, O.S., Gaines, A.F., Tolay, M., Tüfekçi, H., Kıratlı, N.** (2001). The pollution status and toxicity of surface sediments in Izmit Gulf (Marmara Sea), Turkey, *Environ. Intern.*, 26, 163 – 168.
- Topcuoğlu, S., K.C. Güven, N. Balkıs, Ç. Kırbaşoğlu.** (2003). Heavy metal monitoring of marine algae from the Turkish Coast of the Black Sea. *Chemosphere*, 52: 1683-1688.
- Türkecan, A. ve Yurtsever, A.** (2002). Türkiye Jeoloji Haritası, İstanbul Paftası, 1/500,000. MTA Genel Müdürlüğü, Ankara.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency)** (2000a). National Air Pollutant Emission Trends, 1900- 1998. EPA 454/ R- 00- 002, US Govt. Printing Office.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency)** (2000b). Deposition of Air Pollutants to the Great Waters. EPA 453/ R- 00- 005, US Govt. Printing Office.
- Ünlüata, Ü., Oğuz, T., Latif M.A., Özsoy, E.** (1990). On the physical oceanography of the Turkish Straits. In. Pratt, L.J. (ed.), *The Physical Oceanography of the Sea Straits*. NATO/ASI Series, Kluwer, Dordrecht, pp. 25-60.
- Ünlü, S. Alpar, B.** (2006) Distribution and sources of hydrocarbons in surface sediments of Gemlik Bay (Marmara Sea, Turkey). *Chem* 64:764–777.
- Ünlü S, Topcuoglu S, Alpar B, Kirbasoglu C, Yilmaz YZ .**(2008). Heavy metal pollution in surface sediment and mussel samples in the Gulf of Gemlik. *Environ Monit Assess* 144(1–3):169–178. doi:10.1007/s10661-007-9986-6.
- Ünlü, S., Alpar, B.** (2009). Evolution of potential ecological impacts of the bottom sediment from the Gulf of Gemlik; Marmara Sea, Turkey, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 83, 903-906.
- Vine. J.D. and Tourtelot, E.B.** (1970). Geochemistry of black shale deposits-a summary report. *Econ. Geol.*, 65. 253-272.

- Vorliceck, T.P. and Helz, G.R.** (2002). Catalysis by mineral surfaces: Implications for Mo geochemistry in anoxic environments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66:3679-3692.
- Wei, H.J., Luo, X.M., Yang, S.P.** (1985). Effects of molybdenum and tungsten on mammary carcinogenesis in SD rats. *J. Natl Cancer Inst.*, T74T:469–473.
- Windom, H. L., Schropp, S. J., Calder, F. D., Ryan, J. D., Smith Jr, R. G., Burney, L. C., & Rawlinson, C. H.** (1989). Natural trace metal concentrations in estuarine and coastal marine sediments of the southeastern United States. *Environmental Science & Technology*, 23(3), 314-320.
- Yaşar, D., Aksu, A.E. ve Uslu, O.** (2001). Anthropogenic pollution in Izmit Gulf: heavy metal concentrations in surface sediments, Turkish Journ. Of Eng. Environ. Sci., 25, 299 – 313.
- Yıldız, M., Uçar, I., Özyay, E., Balgat, I.** (2003). Monthly Water Regimes for the Period of 1935–2000. *Publications of General Directorate of Electrical Power Resources Survey and Development Administration (EİE)*, No: 95–25, ISBN 975-7566, Ankara, Turkey.
- Yüksek, A., Okuş, E., & Yılmaz, N.** (2004). The effect of dissolved oxygen on the distribution of demersal fish and benthic organisms in the Sea of Marmara (30–300 m). In *National ecology and environment congress* (pp. 219-228).
- Zhou, A. F., Chen, F. H., Wang, Z. L., Yang, M. L., Qiang, M. R., & Zhang, J. W.** (2009). Temporal change of radiocarbon reservoir effect in Sugan Lake, northwest China during the late Holocene. *Radiocarbon*, 51(2), 529-535.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Gülüm Albut

Doğum Yeri ve Tarihi: Aydın / 08.09.1988

Adres: Salnamcei sok. 26/2 34353, Abbasağa, Beşiktaş, İstanbul TÜRKİYE

E-Posta: gulalbut@gmail.com

Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği, 2012

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- **Albut, G.,**Çağatay N., Güngör N., Güngör E., Acar, D., Balkıs, N., 2014: Temporal evolution of anthropogenic pollution and environmental changes in a marine inlet: the example of Gemlik Gulf, Marmara Sea, *EGU Assembly*, April 26 – May 2, 2014, Vienna, Austria.
- Albut, G.,Çağatay N., Güngör N., Güngör E., Acar, D., Balkıs, N., 2014.: Temporal evolution of heavy metal and organic pollution in Gemlik Gulf sediments, Marmara Sea, *67th Turkish Geological Congress*, April 14-18, 2014, Ankara, Turkey.