

Marmara Denizi dip sedimanlardaki kararsız demir formlarının dağılımı

Distribution of labile forms of iron in bottom sediments of the Marmara sea

Hüseyin ÖZTÜRK İstanbul Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Avcılar, İstanbul
Kazimeras SHIMKUS P.P. Shirshov Institute of Oceanology Southern Branch, Russia

Öz

Marmara Denizi dip sedimanlarında demirin kararsız formları %50 civarında olup baskın tür Fe^{+2} dir. Sığ ortamlarda Fe^{+2} , derin ortamlarda ise Fe^{+3} baskın tür olarak izlenilir. Marmara Denizi'nde 480 metreye kadar genellikle oksik sedimanlar derinde, anoksik sedimanlar sığ alanlarda bulunmaktadır. Bu durum; Marmara Denizi dip sedimanlardaki oksidasyon koşullarının Karadeniz'in tersine olduğunu göstermektedir. Sığ deniz sedimanlardaki indirgen özellik, esas olarak ortamdaki yüksek sedimentasyon nedeniyle sedimanla deniz suyunun oksitlenmeye yetecek etkileşim zamanını bulamamasından kaynaklanmaktadır. Sığ su sedimanlardaki indirgenme işlemleri hem antropojenik yüklerle hem de kıyasal alandaki farklı kökene sahip yüksek orandaki organik madde dekompozisyonu ile ilişkili olmalıdır. Derinlere doğru Fe değerinin azalmayı tersine artışının nedeni ortamdaki düşük sedimentasyon oranı ve Ege Denizi'den gelen dip su akıntısıdır. Düşük sedimentasyon oranına sahip görece derin ortam sedimanları, devam eden dip akıntılarıyla uzun süreli sediman deniz suyu etkileşimine maruz kalmakta ve oksitlenebilmektedir.

Genellikle derine doğru (110-380 m.) izlenen Fe^{+3} den oluşma oksidik düzey ağır metallerin dip sedimanlarında tutulmasına, sığa doğru (25-110 m.) baskın olan indirgen koşullar ise sedimandan ağır metallerin çözünmesine ve deniz suyuna boşalmasına olanak vermektedir.

Demirin kararsız formlarının organik maddeyle zayıf pozitif korelasyon göstermesi, dip sedimanlardaki demirin önemli ölçüde teknojenik kökenli olduğunu gösterir. Demir ile birlikte pozitif korelasyona sahip Pb, Zn, Ni, Cu değerlerinin sediman üst düzeylerindeki artışları kısmen diyagenetik göçler, kısmen de teknojenik antropojenik kirlenmeyle ilişkilidir.

Dip sedimanlarının Fe^{+2} / Fe^{+3} değerleri güneye göre kuzey sahili boyunca daha yüksektir. Bunun muhtemel nedeni ise, Ege suyu dip akıntısının ve ilişkili oksidasyon işlemlerinin güney sahili dip sedimanlarında etkili olmasıdır.

Anahtar Sözcükler: Marmara denizi, dip sedimanlar, kararsız demir formları

Abstract

*Average labile forms of iron from the bottom sediments of the Marmara Sea is 50% of the total iron and dominant ion is Fe^{*2} . Fe^{*2} is the dominant species of the labile forms at the shallow areas; whereas Fe^{*3} is dominant at the deeper part of the basin. The labile form distribution of iron indicate that oxidation state of the Marmara Sea sediments is reverse of that of the Black Sea: i.e. anoxic sediments are found at the shallow levels and generally oxic sediments are recovered at the depth of 480 m. The dominance of Fe^{*2} near coastal areas is related to high sedimentation rates and reduction processes in the bottom sediments. These reduction processes could be related to decomposition of organic matter which is generated either by primary biological productivity of the sea or by terrestrial input. The increase in the amount of Fe^{*3} towards the deeper part could be explained by low sedimentation rates and long term bottom current activity of Aegean Sea in the study area. Bottom sediments of the Marmara Sea could be oxidised by this long term ventilation processes and associated sea water-sediment interactions under the low sedimentation conditions.*

*The oxidic level of the deeper part of the Marmara Sea (110-480 m.) which is mainly composed of Fe^{*3} constitutes favorable conditions which allows the trapping of the heavy metals within sediments; whereas reducing conditions at the shallow water areas give rise to the dissolution of heavy metals from the sediments and then migration into the sea water.*

Weak positive correlation between labile forms of iron and organic matter implies technogenic iron input. The increasing values of Pb, Zn, Ni, Cu on the upper levels of sediments is related to both diagenetic migration and technogenic-anthropogenic contamination.

*Fe^{*2} / Fe^{*3} values of the northern coast are higher than those of the southern coast. This difference may be due to effect of the bottom water current pattern of Aegean Sea in the study area, which causes oxidation of deep sediments particularly in the south.*

Key Words: Marmara sea, bottom sediments, labile forms of iron.

GİRİŞ

Demirin +2 ve +3 değerlikli bileşiklerinin duraylılığı redoks potansiyeli ve pH'ya bağlı olup, koşulların değişimiyle +2 ve +3 değerlikli türler birbirlerine dönü-

şebilmektedir. Bu dönüşüm, sedimentasyon havzasında sedimandan deniz suyu etkileşimiyle sağlanmaktadır. Demirin +3 değerlikli bileşikleri yükseltgen ve hafifçe alkali ortamlara, +2 değerdekileri ise indirgen koşullara

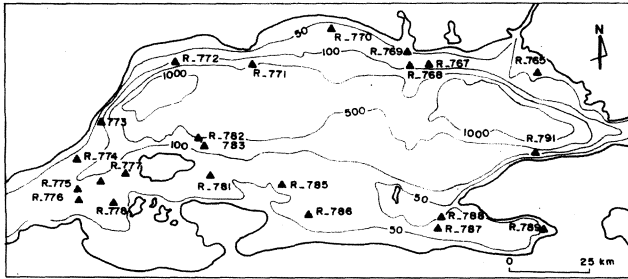
özgüdür (Krumbein ve Garrels 1952, Krouskopf, 1967). Kayaçalarda başlangıçta yüksek oranlarda bulunabilen +2 değerlikli demirler kaynıçların atmosferle teması sonucu veya çözünmüş oksijence zengin yeraltısuyu etkisiyle +3 değerine dönüşür. Alterasyona dayanıklı bazı silikatlardaki demirler (inörtik formlar) hariç, tamamen +3 değerlikli demirler içeren kırıntılılar sedimantasyon ortamına taşınırlar. Sedimantasyon ortamındaki pH ve Eh koşullarına bağlı olarak ortamdaki +3 değerlikli demir +2 ye indirgenir veya +3 değerlikli olarak duraylı kalır. Bu bağlamda denizel tortullardaki +2 ve +3 değerlikli demir oranları ortamın fizikokimyasal karakterini yansıtır. Böylelikle denizel ortama ait taban koşullarının havza boyutunda değerlendirilmesi, sediman deniz suyu etkileşimi ile diyajenetik süreçlerin tartışılması mümkün olabilir. Marmara Denizi dip sedimanlarında ağır metal konsantrasyonları (Alavi 1986, Bodur 1991, Shimkus ve diğ., 1993) ve petrol türevleri ile radyoaktif kirlenme üzerine yapılmış çalışmalara (Shimkus ve diğ., 1993) karşın, demirin değişken formları üzerine herhangi bir çalışma şimdiye dek yapılmamıştır.

MATERYAL VE METOD

Marmara Denizindeki araştırmalar, İstanbul Üniversitesi ile Rusya'nın Shirshov Okyanus Araştırma Enstitüsü arasındaki ortak proje kapsamında, 1992 yılının Ağustos ve Eylül aylarında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada; güncel kirlenme etkisinin çarpıcı bir şekilde belirlenmesi amacıyla genellikle sığ self alanlarında 22 noktadan (Şekil 1) dip örnekleri alınmıştır.

Örnekleme, sedimanın en üstündeki 5 cm'lik düzenden grapla yapılmıştır. Örnekler üzerinde mineralojik, granülo-metrik, jeokimyasal ve biyolojik çalışmalar yürütülmüştür. Dip sedimanlarında jeokimyasal, mineralojik ve granülo-metrik analizler Shirshov Oceanology Enstitüsü'nde gerçekleştirilmiştir.

Fe, Mn, Pb, Zn, Cu, Ni, Cd analizleri atomik absorpsiyon spektrofotometresiyle yapılmıştır. 100 °C sıcaklıkta, değişik nitrik asitle sedimentten çözeltiyeye alınan Hg, alevsiz atomik absorpsiyonla tayin edilmiştir. Organik karbon (Corg) ise elektrometrik yöntemle belirlenmiştir.



Şekil 1. Marmara Denizi'nde örnek alınan istasyonlar.

Figure 1. Sediment sampling stations in the Sea of Marmara.

lenmiştir. Labii oluşuklara ait Fe⁺² ve Fe⁺³ analizleri ise oda sıcaklığında ıslak numuneden yapılmıştır. Labil formlar için sülfirik asitle muamele edilen örnekte Fe⁺² bikromatla, Fe⁺³ ise thiosüfatla (Sokolov, 1980) titre edilmiştir. İşlem sırasında sağlam bağ yapıdaki etkilenmeyen demir formları (inörtik formlar) ayrıca hesaplanmıştır.

DİP SEDİMANLARININ GENEL

ÖZELLİKLERİ

Marmara Denizi'nin 25 m. gibi sığ su alanlarında karbonallarla zengin kumlu çamurlar yer almaktadır. Kıyasal alanda dar bir kuşak şeklinde izlenen kumlu çamur veya çamurlu kumlar derinlere doğru siltli ve kilili çamurlara geçmektedir. Yine derin ortama doğru sedimentlerin karbonat değerleri de düşmektedir (Tablo 1).

Sediman tanımlamalarında kil, silt, -kum boyutu için sırasıyla., >0.05, 0.05 - 0.005, <0.005 mm. değerleri esas alınmıştır (Şekil 2). Karbonat tanımlaması ise terrijen karbonatsız (<%10 CaCO₃), terrijen düşük karbonatlı (% 10-30 CaCO₃) ye terrijen karbonatlı (%30-35 CaCO₃) şeklinde yapılmıştır.

Dip sedimanlarının mineralojik bileşimi, çoktan aza doğru kuvars, kalsit, plajyoklaz, illit, kaolinit, klorit, aragonit, K Feldspat, montmorillonit, dolomit ve jipsten oluşmaktadır. Buna %5 civarında amorf malzeme de eşlik etmektedir.

TARTIŞMA

Marmara Denizi dip sedimanlarındaki ağır metal kirliliğinin tartışılması, sediman ile deniz suyu etkileşiminin ne ölçüde geliştiğinin belirlenmesini gerektirmektedir. Zira sediman; deniz suyundan ağır metal iyonlarını kendine bağladığı gibi kendi metallerini de deniz suyuna verebilmektedir. Dip sedimanlarındaki biyojeokimyasal olaylar esas olarak kompleks organik maddenin bakteriyel fermentasyonu ile başlamaktadır (Lovley ve Klung 1986, Mc Mahon ve diğ., 1992). Bu olaylar, dip sedimanlarındaki indirgenme süreçlerini yönlendirdiği için özellikle önemlidir. Sediman içindeki organik maddenin bakteriyel fermentasyonu ile başlıca H₂, CO₂, CH₄, H₂S gibi gazlar yanında organik asitler (çoğunlukla asetik asit) ve asetatlar oluşmaktadır (Şekil 3). Organik madde ortamdaki oksijeni kullanarak direkt CO₂ ye dönüştüğü gibi fermentasyon asitleri de benzer şekilde CO₂ ye oksitlenebilirler. Böylelikle dip sedimanlarındaki oksijen tüketimiyle anoksik, organik asit ve formatların gelişimiyle de asidik ortama ulaşılır. Anoksik koşullarda ortamdaki sülfatlarda ve demirlerde indirgenme işlemleri başlar. Bu olaylar sonucunda oluşan düşük Eh ve pH koşulları sediment bünyesine bağlı metallerin çözünmesini kolaylaştırır. Bu işlemler, sedimanın gömüldükten sonra termal olgunluğa

MARMARA DENİZİ DİP SEDİMANLARI

Tablo 1. Marmara Denizi dip sedimanlarının CaCO₃, Corg, ağır metal içerikleri ve sediman tipleri: c.s.m: karbonatlı kumlu çamur, L.c.m.s: düşük karbonatlı çamurlu kum, L.c.s.sl: düşük karbonatlı kumlu silt, N.c.m: karbonatsız çamur, L.c.m: düşük karbonatlı çamur, N.c.sl: karbonatsız silt.

Table 1. CaCO₃, Corg, heavy metal contents and types of bottom sediments of the Sea of Marmara: c.s.m: calcareous sandy mud, L.c.m.s: low calcareous muddy sand, L.c.s.sl: Low calcareous sandy silt, N.c.m: Non calcareous mud, L.c.m: Low calcareous mud, N.c.sl: Non calcareous silt.

İstasyon Station	Sediment türü Sediment type	Derinlik Depth (m)	% Ağırlık Weight %				n x 10 ⁻⁴ %					n x 10 ⁻⁶ %
			CaCO ₃	Corg	Fe	Mn	Cu	Zn	Pb	Ni	Cd	Hg
R-765	c.s.m.	25	43.66	1.57	2.09	0.027	37	115	86	38	2.4	17
R-776	c.s.m.	58	32.67	0.52	2.89	0.068	18	78	43	64	2.4	4
R-768	L.c.m.s.	110	12.83	0.48	1.70	0.030	14	60	28	44	1.4	3
R-778	L.c.m.s.	60	10.83	0.41	2.04	0.042	13	62	34	30	1.5	6
R-769	L.c.s.sl.	45	18.25	1.12	2.70	0.045	24	89	41	69	1.8	9
R-789	N.c.m.	31	8.33	1.44	3.82	0.048	45	130	40	94	1.3	7
R-786	L.c.m.	49	10.25	1.20	3.70	0.059	30	90	41	106	2.0	18
R-788	L.c.m.	54	16.25	1.84	3.24	0.065	30	100	44	102	2.2	8
R-770	L.c.m.	55	14.58	1.43	3.37	0.048	26	90	40	90	1.8	5
R-787	N.c.m.	57	9.17	1.51	3.60	0.071	30	113	47	115	1.9	21
R-781	L.c.m.	60	10.25	1.27	3.71	0.079	32	104	52	83	2.2	6
R-785	L.c.m.	64	11.92	1.11	3.60	0.078	23	99	58	106	2.0	11
R-774	L.c.m.	65	13.25	0.82	4.05	0.077	26	101	41	125	1.2	6
R-775	L.c.m.	66	11.67	0.97	3.86	0.090	27	100	58	91	1.5	13
R-777	L.c.m.	67	10.33	1.17	3.50	0.076	29	98	52	72	1.5	12
R-773	L.c.m.	70	12.75	0.89	3.90	0.068	26	100	34	115	2.0	10
R-767	L.c.m.	73	16.75	1.07	3.15	0.053	28	92	52	74	1.6	20
R-791	N.c.sl.	325	9.42	-	3.74	0.089	33	113	56	80	1.0	9
R-772	L.c.m.	273	11.50	1.21	3.48	0.060	30	95	38	100	2.5	7
R-771	L.c.m.	315	12.00	1.12	3.38	0.053	27	88	34	91	1.7	14
R-783	L.c.m.	400	10.00	1.00	3.95	0.092	37	103	55	103	1.8	13
R-782	L.c.m.	480	9.83	1.18	3.95	0.124	37	108	61	101	2.2	4
Aritmetik ortalama Mean value			14.4	1.1	3.33	0.065	28.4	96.7	47	86	1.8	10

erişmesini beklemeksizin gelişebilir (Mac Mahon ve diğ., 1992). Asidik ve indirgen koşullarda (pH>7 ve Eh<0) sediman bünyesinden çözülün ağır metal iyonları gözenek suyuyla yukarı transfer olmakta veya yükselimi sırasında sediman, deniz suyu ara yüzeyine yakın kesimlerde çökelmektedir. Böylelikle sedimanın bazı element içerikleri özellikle üst kesimlerde doğal bir artış gösterebilmektedir.

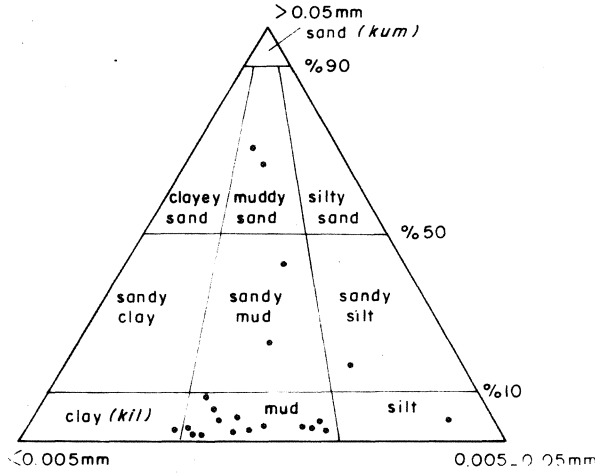
Marmara Denizi'ndeki daha önceki çalışmalarda, dip sedimanlarındaki biyojenik maddelerde piritik dolguların olduğu belirtilmiştir (Alavi, 1986, Bodur, 1991). Ayrıca Alavi (1986), Marmara Denizi'nin İstanbul Boğazı girişine yakın alanlardaki sediman üst düzeylerinde Pb, Zn değerleri açısından belirgin bir pozitif anomali saptamıştır (Şekil 4).

Söz konusu Pb ve Zn değerlerinin sedimanın üst düzeylerindeki artışlarının güncel kirlenmeden mi, yoksa diyajenetik göçlerden mi kaynaklandığı sorusu pek çok denizel ortam için tartışma konusu olmaktadır. Bu olgunun irdelenmesi, sediman içindeki fizikokimyasal koşulların diyajenetik metal göçlerine uygun olup olmadığının belirlenmesini gerektirir. Öte yandan ağır metal

değerlerinin sediman üst düzeylerindeki artışı çoğu okyanusal alanlarda bilinen bir olgudur ve bu artışın diyajenetik göçlerle olduğu açıklık kazanmıştır (Yamamoto, 1992). Yine bu okyanusal alanlarda sediman bünyesinden deniz suyuna Mn, Fe, Co, Ni, Cu boşalmalarının olduğu ve bununla ilişkili ferromanganez nodüllerinin geliştiği bilinmektedir (Healt 1981, Roy ve diğ., 1990, Hein ve diğ., 1992).

Dip sedimanlarında indirgenme olaylarını yönlendiren organik madde ile indirgen ortam koşullarının ürünü olan +2 değerlikli demir arasında yüksek pozitif korelasyon beklenir. Marmara Denizi dip sedimanlarında organik karbon (Corg) ile Fe⁺² değerleri arasında bir korelasyon kurulamaz (Şekil 5). Bu durum ise, dip sedimanlarındaki demir konsantrasyonlarının doğaya uygun davranmadığını ve önemli ölçüde teknojenik kökenli olduğunu gösterir.

Marmara Denizi güncel sedimanlarındaki toplam demir değerleri derine doğru bir artış gösterirken +2 değerlikli demir sığ alanlarda oldukça yüksek değerler vermektedir (Tablo II). Atmosferle temasta olan ve bu nedenle iyi havalanması beklenen sığ alanlarda, genel-

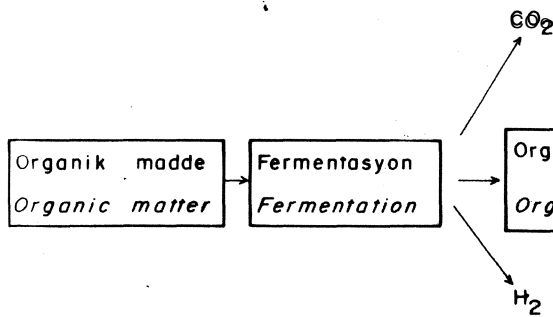


Şekil 2. Marmara Denizi dip sedimanlarının kum-silt-kil İrak silyonları.

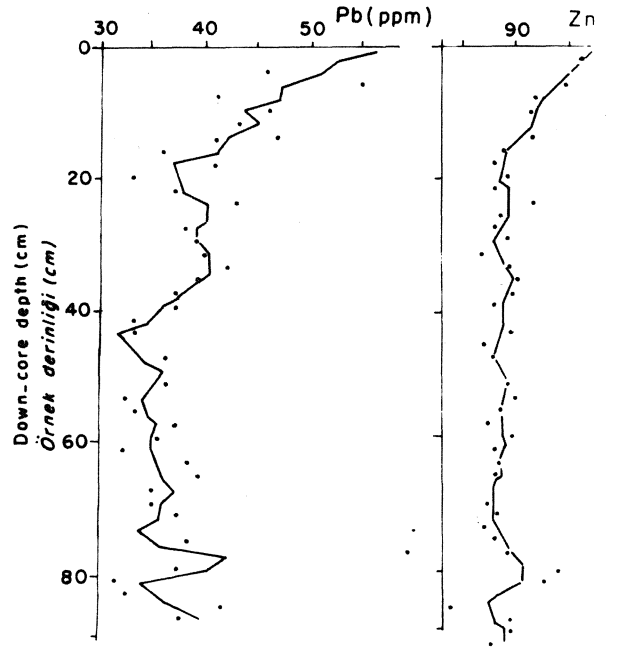
Figure 2. Sand-silt-clay fractions of the recent sediments of Sea of Marmara.

de baskın olan redüktif koşullar ilgi çekicidir. Buradaki redüksiyon* olayları, esas olarak antropojenik kaynaklı kirlenmeden hem de farklı kökene sahip yüksek organik madde girdisinden kaynaklanmalıdır. Bu alanlardaki yüksek organik madde kaynağı, hem denizel ortamdaki primer organik madde üretimi, hem de karasal girdi olmaktadır. Organik madde dekompozisyonundan kaynaklanan indirgenme işlemleriyle Fe^{+3} Fe^{+2} ye indirgenmiş olmalıdır. Kıyasal alanlardaki en yüksek Fe^{+2} değeri Gemlik Körfezi'nde elde edilmiştir. Sülfirik asitle yapılan muameleden çıkan H_2S kokusu buradaki çamurlarda piritlerin varlığını göstermiştir. Gerek %50 civarındaki labil formlar, gerekse %1'in üzerindeki Fe^{+2} değerlerine ulaşan (Şekil 6) Marmara Denizi dip sedimanları, Kara Deniz sıg su sedimanlarıyla (Morozov ve diğ., 1987) benzerlik göstermektedir.

p_e+2 ve p_e+3 Q_n derinlikle olan ilişkisi incelendiğinde (Şekil 7) derine doğru ö/ellikle Fe^{+2} acısından belir-



Şekil 3. Kompleks organik maddenin fermentasyonu ile demir ve sülfatlardaki indirgenme işlemlerinin akış şeması (Mc Mahon ve diğ. (1992) den basitleştirilerek).



Şekil 4. Marmara Denizi KD'sundaki dip sedimanlarının Pb - Zn değerleri (Alavi 1986'dan).

Figure 4. Pb-Zn contents of the sediments to the northeast of the Sea of Marmara (From Alavi, 1986).

gin bir artış görülür. Dip sedimanlarında en yüksek Fe^{+3} değeri R-782 noktasında, 480 m'de elde edilmiştir. Sığ kesimlerdeki istasyonlardan R-781 de ise (60 m.) ikinci en yüksek değer elde edilmiştir. Derinlere doğru toplam Fe yanınba Mn değerlerinde de belirgin bir artış görülmektedir. En yüksek Mn değerinin de 480 metredeki R-782 istasyonundan elde edilmesi, sıg göre derin alandaki yüksek oksitlenme koşullarına işaret etmektedir. Marmara Denizi dip sedimanlarında çalışmalar yapan Ergin (1995), derinlikle birlikte manganez değerlerinin arttığına dikkat çekmiş, buradaki manganez çökelimlerinin diyajenetik-hidrojenetik veya hidrotermal işlemlerle gelişebileceğini belirtmiştir. Araştırma-

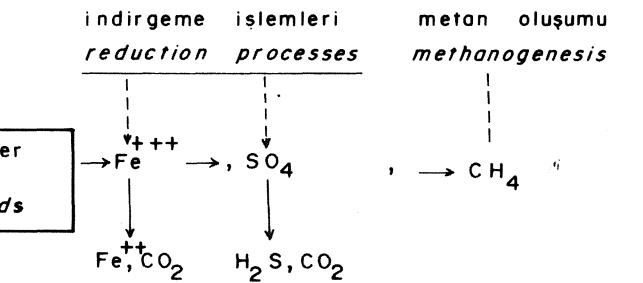
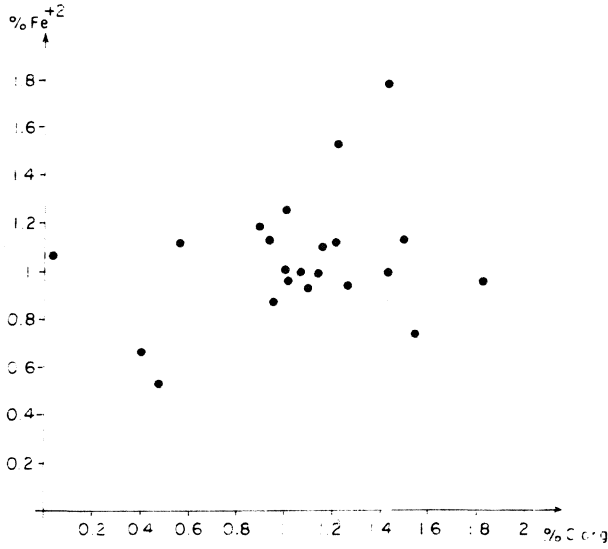


Figure 3. Schematic diagram showing fermentation of complex organic matter and reduction processes of sulfate and ferric iron (Simplified from Mc Mahon et al. 1992).

MARMARA DENİZİ DİP SEDİMANLARI



Şekil 5. Marmara Denizi dip sedimanlarında organik karbon (Corg) ile Fe⁺² ilişkisi.

Figure 5. Corg matter values versus Fe⁺² in the recent sediments of the Sea of Marmara.

çiya göre Marmara Denizi'nin derin çukurlarındaki Mn zenginleşmelerinde havzaya üstten akan Karadeniz su-

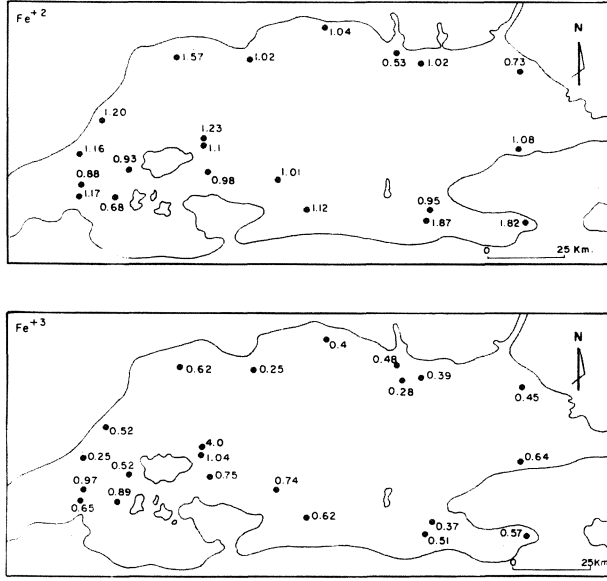
larının da etkisi olmaktadır. Marmara Denizi dip) sedimanlarında Fe değerinin derine doğru azalmayışı, tersine bir artış göstermesi, Marmara Denizi'nde hiç yoklan 480 m.'ye kadar; sığda oksik, derinde ise anoksik şekilde bir sediman dağılımının olmadığını göstermektedir. Bilindiği gibi statik ve özellikle kapalı denizel ortamlarda (örneğin Kara Deniz) sığda oksik derinde ise anoksik sedimanlar bulunmaktadır.

Marmara Denizi'nin kıyı zonundaki yüksek sedimentasyon oranı kararsız Fe⁺² artışında bir başka ifadeyle redüktif koşulların gelişiminde önemli rol oynamaktadır. Bu sığ zondaki yüksek sedimentasyon koşulları ortamın yüksek oksijen değerlerine (50 metrede 4 mg/lt.: Artüz ve Baykut, 1986) karşılık sedimanın deniz suyuyla uzun süreli etkileşimine ve/veya oksitlenmesine engel olmaktadır. Hızla örtülen sediman içindeki organik maddelerin fermentasyonu ile ilişkili olarak Fe⁺³ Fe⁺²'ye indirgenmektedir. Sonuç olarak organik maddece zengin kıyı /onunda sediman çökme hızı deniz tabanının oksitlenme hızından fazla olduğundan kıyasal alandaki diyajenetik süreçlerde indirgenme olayları etkili olmaktadır. 100 metre ile 500 metre arasındaki göreceli derin alanlarda ise düşük oksijen varlığına karşılık (2 mg/lt.: Artüz ve Baykut, 1986) buradaki çökme hızının düşük olması nedeniyle sediman oksitlenecek zamanı bulabilmektedir. Marmara Denizi'nin

Tablo 2. Marmara Denizi dip sedimanlarında kararsız ve kararlı demir formlarının dağılımı.

Table 2. Labile and inert forms of the iron in the Sea of Marmara bottom sediments.

İstasyon Station	Derinlik Depth (m)	% Ağırlık Weight %				% Fe		
		Fe Toplam Fe Total	Fe ⁺² labil	Fe ⁺³ labil	Fe ⁺³ inertik	Fe ⁺² labil	Fe ⁺³ labil	Fe ⁺³ inertik
R-765	25	2.09	0.73	0.45	0.91	34.93	21.53	43.54
R-767	73	3.15	1.02	0.39	1.74	32.38	12.38	55.24
R-768	110	1.70	0.53	0.28	0.89	31.18	16.47	52.35
R-769	45	2.70	1.01	0.48	1.21	37.41	17.78	44.81
R-770	55	3.37	1.04	0.40	1.93	30.86	11.87	57.27
R-771	315	3.38	1.02	0.25	2.11	30.18	7.40	62.43
R-772	273	3.48	1.57	0.62	1.29	45.11	17.82	37.07
R-773	70	3.90	1.20	0.52	2.18	30.77	13.33	55.90
R-774	65	4.05	1.16	0.25	2.64	28.64	6.17	65.19
R-775	66	3.86	0.88	0.97	2.01	22.80	25.13	52.07
R-776	58	2.89	1.17	0.65	1.07	40.48	22.49	37.02
R-777	67	3.50	0.93	0.89	1.68	26.57	25.43	48.00
R-778	60	2.04	0.68	0.52	0.84	33.33	25.49	41.18
R-781	60	3.71	0.98	1.00	1.73	26.42	26.95	46.63
R-782	480	3.95	1.10	1.04	1.81	27.85	26.33	45.82
R-783	400	3.95	1.23	0.75	1.97	31.14	18.99	49.87
R-785	64	3.60	1.01	0.74	1.85	28.06	20.56	51.39
R-786	49	3.70	1.12	0.62	1.96	30.27	16.76	52.97
R-787	57	3.60	1.17	0.51	1.92	32.50	14.17	53.33
R-788	54	3.24	0.95	0.37	1.92	29.32	11.42	59.26
R-789	31	3.82	1.82	0.57	1.43	47.64	14.92	37.43
R-791	325	3.74	1.08	0.66	2.00	28.88	17.65	53.48
Aritmetik Ort. \bar{x} Mean value \bar{x}		3.33	1.06	0.58	1.69	32.12	17.77	50.11

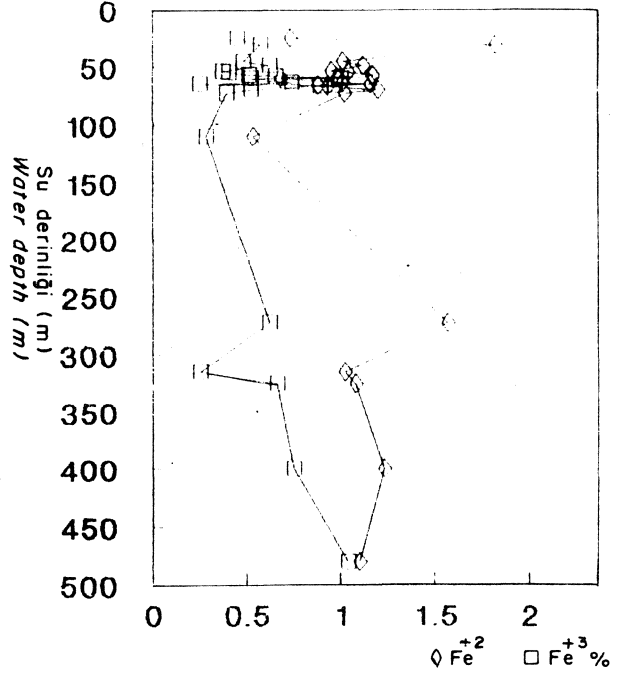


Şekil 6. Marmara Denizi güncel sedimanlarındaki Fe^{+2} ve Fe^{+3} dağılımı.

Figure 6. Fe^{+2} and Fe^{+3} distribution in the recent sediments of the Sea of Marmara.

görece derin su sedimanlarında (480 m.) sıg su koşullarına yaklaşan, bazen bunu aşan oksidasyon potansiyeli havza dibindeki akıntılarla sağlanmış olmalıdır. Ege Denizi'nden Marmara Denizi'ne giren dip akıntıları buradaki derin deniz sedimanlarını oksitlemekte Mn ve Fe başta olmak üzere bazı metal iyonlarının sediman deniz suyu ara yüzeyinde çökelimine sebebiyet vermektedir. Benzer şekilde ters oksidasyon koşulları 4000 m.'den daha derin okyanusal alanlarda bilinmektedir. Örneğin soğuk ve oksijence zengin An tart ik dip sularının sıcak alanlara doğru hareketleriyle dip sedimanlarını oksitlemekte, ilişkili ferromanganez oksitler çökelmektedir (Glasby, 1986). Marmara Denizi'nde hem derin çukurlarında (Bodur, 1995 sözlü görüşme) hem de sıg alanlarda yer yer sülfür çökelimleri bilinmektedir. Bu durum yer yer izole derin deniz basenlerinin varlığını ve buraların ventilasyona uğramadığını gösterir.

Dip sedimanlarının Fe^{+2} / Fe^{+3} değerleri haritalandığında (Şekil 8) ve Fe^{+2} değerlerinin bölgesel dağılımı ve derinlik ilişkisi incelendiğinde, Marmara Denizi'nin kuzey ve kuzeydoğusu ile İzmit Körfezi kıyılarında belirgin indirgen koşullar göze çarpmaktadır. İzmit ve Gemlik Körfezleri civarında, antropojenik etki ve birincil üretimden kaynaklanan organik madde artışıyla ilişkili indirgen dip koşullarının gelişimi doğaldır. Ancak güneye göre kuzey sahildeki Fe^{+2}/Fe^{+3} oranlarının yüksek oluşu ilginçtir. Bu durumun olası nedeni Karadeniz suyuna göre yüksek pH ve Eh'ya sahip Ege dip suyunun havzanın güney kıyısını takip ederek akmasıdır.



Şekil 7. Marmara Denizi güncel sedimanlarındaki Fe^{+2} ve Fe^{+3} değerlerinin derine doğru değişimi.

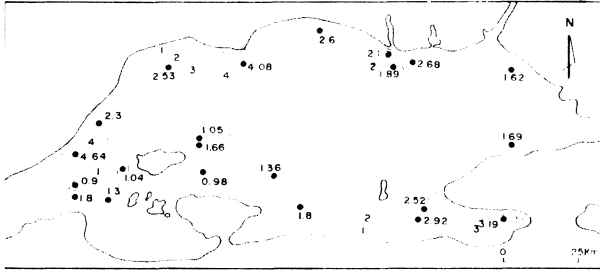
Figure 7. Changes in the Fe^{+2} and Fe^{+3} values at the sediments of increasingly deeper parts in the Sea of Marmara.

Oksijence göreceli zengin Ege dip suyunun akış yönünde organik maddeyi tüketmesi ve yenilenen akıntılarla dip ortamındaki indirgen etkiyi azaltması olasıdır. Böylelikle güneyde kuzeye göre daha yükseltgen veya oksidik dip koşulları sağlanabilir. Bölgede henüz ayrıntılı akıntı analizleri yapılmadığından sadece dip koşullarından hareketle yapılan bu yaklaşım ileride yapılacak akıntı çalışmalarıyla test edilebilir.

Marmara Denizi sedimanlarında çalışmalar yapan Ergin ve diğ. (1991), çökellerdeki organik karbon miktarının gencide Karadeniz'den Marmara'ya doğru artmakta olduğunu saptamışlardır. Araştırmacılara göre bunun nedeni Karadeniz'den Marmara'ya yapılan yüksek orandaki organik madde transferidir.

Karadeniz yüzey suları, boğazlar yoluyla Marmara Denizi'ne organik maddeler sağlayabilir. Marmara Denizi'nin KD ve doğu kesimleri antropojenik kökenli yüklerle karşı karşıya olduğundan bu kesimlerde organik madde altısının fazla olması doğaldır. Ayrıca, göreceli yükseltgen ve alkali karaktarlı Ege suları Marmara Denizi dip sedimanlarında GB-KD yönünde organik madde tüketimine neden olmaktadır. Bu nedenle organik madde tüketimi Çanakkale Boğazı girişinden kuzeydoğuya doğru zayıf gelişecek ve dolayısıyla ve KD alanının organik madde miktarı daha yüksek değerler

MARMARA DENİZİ DİP SEDİMANLARI



Şekil 8. Marmara Denizi güncel sedimantlarındaki Fe^{+2}/Fe^{+3} dağılımı.

Figure 8. Fe^{+2}/Fe^{+3} distribution in the recent sediments of Sea of Marmara.

verecektir. Organik maddenin KB'den KD'ye doğru artışında, havzanın birincil organik madde üretimi, antropojenik girdi, Karadeniz suyunun etkisi yanında GB'da Ege dip suyu tarafından sağlanan oksidasyonun çeşitli ağırlıklarda paylanı vardır. Daha önce belirtildiği gibi dip sedimanlarındaki organik madde miktarının düzensiz dağılımı; birincil üretim, kara girdisi ile esas olarak bölgede etkili olan akıntı sistemiyle ilgilidir. Bu sistem, aynı zamanda Fe^{+2}/Fe^{+3} değerlerinin kuzey ile güney arasındaki farklılığına da sebebiyet vermektedir. Akdeniz dip suyunun Marmara Denizi girişlerinde güney kıyı boyunca Marmara, Avsa ve Paşalimanı Adası civarlarında yarattığı akıntı sistemi burada siyah mercan gibi alkali ve yükseltgen su hareketlerine ihtiyaç duyan (Öztürk ve Bourguet, 1990) biyotanın da gelişimini sağlamıştır. Merkezî yapılı siyah mercanların bulunduğu bu alanlarda Fe^{+2} değerleri %1'in altına inmektedir. Çanakkale Boğazı girişlerinde de saptanan siyah mercan resifleri buradaki biyokimyasal süreçlerin Ege dip sularınca sağlandığını göstermektedir.

SONUÇLAR

Kararsız demir formlarından Fe^{+2} 'nin Fe^{+3} 'den yüksek olması, %50'ye ulaşan kararsız formlar (Fe^{+2} ve Fe^{+3} toplamı) itibarıyla, Marmara Denizi dip sedimanları Karadeniz sığ su sedimanlarına benzemektedir.

Marmara Denizi dip sedimanlarında toplam Fe ile Mn değerleri derine doğru artış göstermektedir. Fe^{+3} değerleri ise derine doğru daha az bir artış göstermektedir. Bu durum Marmara Denizi dip sedimanlarının hiç yoktan 480 metre derinliğe kadar Ege suyu dip akmasıyla oksitlendiğini gösterir. Çanakkale Boğazı'ndan havzaya giren sıcak ve tuzlu dip akıntıları dip sedimanlarında düşük oranda bulunan organik maddeleri tüketmekte, sığa göre daha yükseltgen ortam koşullarında Fe ve Mn çökeltilmelerini sağlamaktadır. Buradaki fizikokimyasal koşullar, sedimandaki ağır metal iyonlarının çözülmesine ve deniz suyuna transferine engel olmaktadır. Öte yandan bu oksidik zon, daha derinlerdeki sediman içinden çözülüp gözenek sularıyla yukarıya boşalan ağır

metal iyonlarını deniz suyuna kaçırmayan jeokimyasal bir bariyer görevini üstlenmektedir.

Fe^{+2} değerleri Marmara Denizi'nin sığ su alanlarında, özellikle kirlenici yüklerin etkisinde bulunan ve buharlaşmanın yüksek olduğu körfezlerde (örneğin Gemlik Körfezi) artış göstermektedir. Fe değerlerinin kıyasa alanlarda artışının nedeni, hem karadan gelen hem de denizde üretilen yüksek organik madde olmalıdır. Özellikle demirin +2 değerlikli kararsız formlarıyla organik madde arasında pozitif korelasyonun bulunması demir konsantrasyonlarındaki antropojenik kökeni göstermektedir. Demirin kararsız formlarıyla pozitif korelasyona sahip ve yerel anomaliler veren Cu, Pb, Zn, Ni değerleri benzer şekilde ağır metal kirlenmesi, kısmen de diyajenel metal genleriyle ilişkilidir.

Fe^{+2}/Fe^{+3} değerlerinin bölgesel dağılımında görece alkali ve yükseltgen Ege sularının dip akıntısı önemli rol oynamaktadır. Havzanın güney kıyısı boyunca aktığı düşünülen Ege akıntısının dip oksidasyonu ve ilişkili organik madde tüketimi nedeniyle, güney kıyısı sedimanları, kuzeye göre düşük Fe değerleri vermektedir. Akıntı yolu üzerindeki biyolojik çeşitlilik de böylesi bir yaklaşımı desteklemektedir. Öte yandan, son yıllarda Haliç'ten Marmara'ya pompalanan organik maddece zengin suların da kuzey ve güneydeki farklılaşmaya yol açmış olması mümkündür.

KATKI BELİRTME

Yazarlar, bu araştırma gemisi çalışanlarına, projenin sponsorluğunu yapan Proctor and Gamble'ye ve proje koordinatörü Doç. Dr. Bayram Özkürk'e teşekkür borçludur.

DEĞİNİLEN BELGELER

- Alavi, N., 1986, Geology of Turkish Straits, Institute of Marine Sciences, Middle East Technical University, Erciyes, İçel.
- Atöz, İ. ve Baykut, F. 1986, Marmara Denizi'nin hidrografisi ve su kirlenmesi açısından bilimsel etüdü, I.Ü. Çevre sorunları uygulama ve araştırma merkezi yayınları 47 s.
- Bodur, M.N., 1991, Sedimentology and geochemistry of the late Holocene sediments from Sea of Marmara and its straits. Doktora, tezi, ODTÜ, Deniz Bilimler Enstitüsü, İçel.
- 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, Türkiye Jeoloji Kurultayı Bülteni, 6, 26-32.
- Ergin, M., 1995, Marmara Denizi genç (Holosen) çökellerinde manganez ve organik karbon çökeltilmeleri: Karadeniz sularının muhtemel etkileri, Türkiye Jeoloji Ku-

- rullayı Bülteni, 10, 224-229.
- Glasby, G.P., 1986, Hiatuses in manganese nodule growth: Relation to bottom current activity?, *Geo-Marine Letters*, 5, 247-252.
- Healt, G.R., 1981, Ferromanganese nodules of deep sea. *Economic Geology*, 75, 736-765.
- Hein, C.R. Marjorie, S.S. ve Gcin L.M., 1992, Central Pasific cobal rich l'enoimanganese crusts. Historical perspective and regional variability, Keating, B.H. ve Bolton, B.R. (Eds), *Geology and mineral resources of the central Pasific Council for energy and mineral resources. Earl Science series. 14*, New York. Springer Verlag.
- Krouskoph, • K., 1967, *Introduction to Geochemistry*, Me. Graw Hill company and Kögakuska company Ltd, 721p.
- Kurumbein, W.C. ve Garrels, R.M., 1952. Origin and classification of chemical sediments in terms of pH and oxidation reduction potentials, *J. Geol.* 60, 1-30.
- Lovley, D.R. ve Klug, M.J., 1986, Model for the distribution of sulfate reduction and methanogenesis in fresh water sediments, *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 50, 195-225.
- Me Mahon, P.B., Chapeile. F.H., Falls, W.F. and Bradley, P.M., 1992, Role of microbial processes in linking sandstone diagenesis with organic-rich clays. *Journal of Sedimentary Petrology*, 62, 1-10.
- Morozov, A.A., Demidova, T.T., Sevastyanova, E.S. and Osadchaya, N.V., 1987, Distribution peculiarities of forms of sulfur and iron in Late Quaternary sediments of the Black Sea. *Lithology and geochemistry of sedimentation in near mouth areas of the Western Black Sea*, Nauka, 57-81, Moskow.
- Öztürk, B. ve Bourquel, J.P., 1990, Marmara Denizi'nde bulunan siyah mercan *Gerardia savaglia* (Bertolini 1819) üzerine preliminier bir araştırma, *İstanbul Üniversitesi Su Ürünleri Dergisi*, 4,2, 45-49.
- Roy, S., Dasgupta, S., Mukhopadhyay, S. and Fukuoka, M., 1990, Atypical ferromanganese nodules from pelagic areas of the Central Indian Basin, Equatorial Ocean, *Marine Geology*, 92, 269-283.
- Shimkus, K., Öztürk, B. ve Yesin. N.V., 1993, Oil products, heavy metals and radionuclides in the recent bottom sediments of the Marmara Sea shallow water area (Ö/han, E. Ed.). *Proceeding of the first international conferance on the Mediterranean coastal environment*, METU, 1, 695-710. Antalya, Turkey.
- Sokolov, V.S., 1980, Determination of labile forms of iron and manganese in marine sediments. *Nauka*, 28-41, Moskow.
- Yamamoto, S., 1992, Diagenctic enrichment of manganese and other heavy metals in hemipelagic brown clay of Palu Trench floor, *Journal of Sedimentary Petrology*, 62, 706-711.