

Karadeniz'in güncel çökellerinde değişik uranyum analiz ve çözümüleme yöntemlerinin karşılaştırılması

Comparisons of different methods and selectivs extraction techniques in analysis of uranium in the Recent Black Sea Sediments

NAMIK ÇAĞATAY, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara.

ÖZ : Karadeniz'in bazı güncel çökel örnekleri, nötron aktivasyon - gecikmiş nötron sayımı (neutron activation delayed neutron counting = NADNC) ve florometrik yöntemlerle toplam uranyum için analiz edilmiştir. Bu örneklerde uranyumun solvent ekstraksiyonu ve değişik ergime (fusion) karışımlarının kullanılmasının analizlerin duyarlılık ve doğruluğuna etkileri araştırılmış ve böylece en geçerli florometrik yöntem saptanmaya çalışılmıştır. Deneysel çalışmalar; NADNC analizlerine en yakın sonuçların, sırası ile örneklerin HF + HNO₃ + HClO₄ asit karışımı ile çözeltiye alınması; değişik alüminyum nitrat çözeltisi içinde etil asetat ile ekstraksiyonu; ve bu fazdan hazırlanan pelletlerde floresans şiddetinin ölçülmesi ile elde edildiğini göstermektedir. Etil asetat ekstraksiyonu yapılmadan bulunan uranyum değerleri, NADNC sonuçlarından ortalama %50 daha düşüktür. Ergitme karışımının %2 LiF + %98 NaF veya %9 NaF + %45,5 Na₂CO₃ + %45,5 K₂CO₃ olması sonuçları etkilememektedir.

Karadeniz'in, abisal düzlüğü ve kıtasal eğiminden seçilmiş güncel çökelleri üzerinde, yapay yeraltı suyu, ve aşamalı olarak asetik asit içinde İM Na-asetat (pH = 5,5) ve %35 v/v hidrojen peroksit çözeltileriyle seçici çözünürlük işlemleri yapılarak; uranyumun bu çökellerdeki jeokimyasal bulunuş şekli incelenmiştir. Sonuçlar, toplam uranyumun ortalama %15'nin (değişim aralığı : %6,3 - %30) suda çözünür, kolay yer değişebilir iyon halinde ve fulvik asitlere bağlı bulunduğuna; büyük bir bölümünün (ortalama : %51; değişim aralığı : %21 - %89) asetik asit-Na asetat çözeltisinde çözünebilir, daha çok organik madde üzerine soğurulmuş + yer değişebilir iyon durumunda olduğuna; ve hidrojen peroksitle çözülebilen bir bölümünün de (ortalama : %24; değişim aralığı %7-%36), organik gerecin yapısında kuvvetli organo - uranyum bağları oluşturan uranyum halinde olduğuna işaret etmektedir. Bu şekildeki uranyum; Sapropel biriminde, Lutit ve Kokolit birimi örneklerine göre daha yüksektir. Geri kalan yaklaşık ortalama %25 oranındaki uranyum da büyük bir olasılıkla kırıntı mineraller içinde bulunmaktadır. Kırıntı minerallere bağlı uranyum Lutit birimi ve kıtasal eğim üzerinden alınmış örneklerde daha yüksek oranlardadır.

ABSTRACT : Selected samples of the Recent sediments from the Black Sea basin were analysed for uranium employing neutron activation delayed neutron counting technique (NADNC) and fluorometric methods. The effects of the solvent extraction and use of the different fusion mixtures were investigated with a view towards establishing the most acceptable fluorometric method of uranium analysis for these sediments. Experimental studies suggest that the analytical results most close to those of the NADNC method were obtained by the steps, involving the digestion with an HF + HNO₃ + HClO₄ acid mixture; followed by the solvent extraction procedure, using ethyl acetate in presence of concentrated aluminum nitrate salting agent; and finally measurement of the fluorescence intensity of the pellets prepared by the fusion of an aliquot of ethyl acetate phase and a fusion mixture. It was found that the uranium determinations without the solvent extraction step gave about 50% lower uranium values than those of the NADNC method- The use of either 2% LiF + 98% NaF + or 9% NaF + 45.5% N^oCO₃ + 45.5% as the fusion mixture had no effect on the fluorometric uranium determinations-

Selected sediment samples from the abyssal plane and continental slope of the Black Sea were subjected to the selective extraction procedures to assess the form of occurrence and geochemical associations of uranium in these sediments- The data indicate that about an average of 15% (range : 6.3% - 30%) occurs as easily exchangeable (ground water extractable uranium); a major part of uranium (average : 51%, range : 21% - 89%) as sorbed + exchangeable ions, mostly on organic matter (1 M Na acetate - acetic acid (pH = 5.5) extractable uranium); and about 24% (range : 7%-36%) as bound in the organic matter with strong organo - uranium bonds (hydrogen peroxide extractable uranium proceeded by the acetate - acetic acid extraction). The remaining (about 25%) uranium is associated most probably with the detrital minerals. The organic matter-bound uranium constitutes the highest percentage of the total in the Sapropel Unit, whereas the detrital - associated uranium is relatively higher in the Lutite Unit and the Coccolith Unit samples of the continental slope, as compared to the rest of the samples-

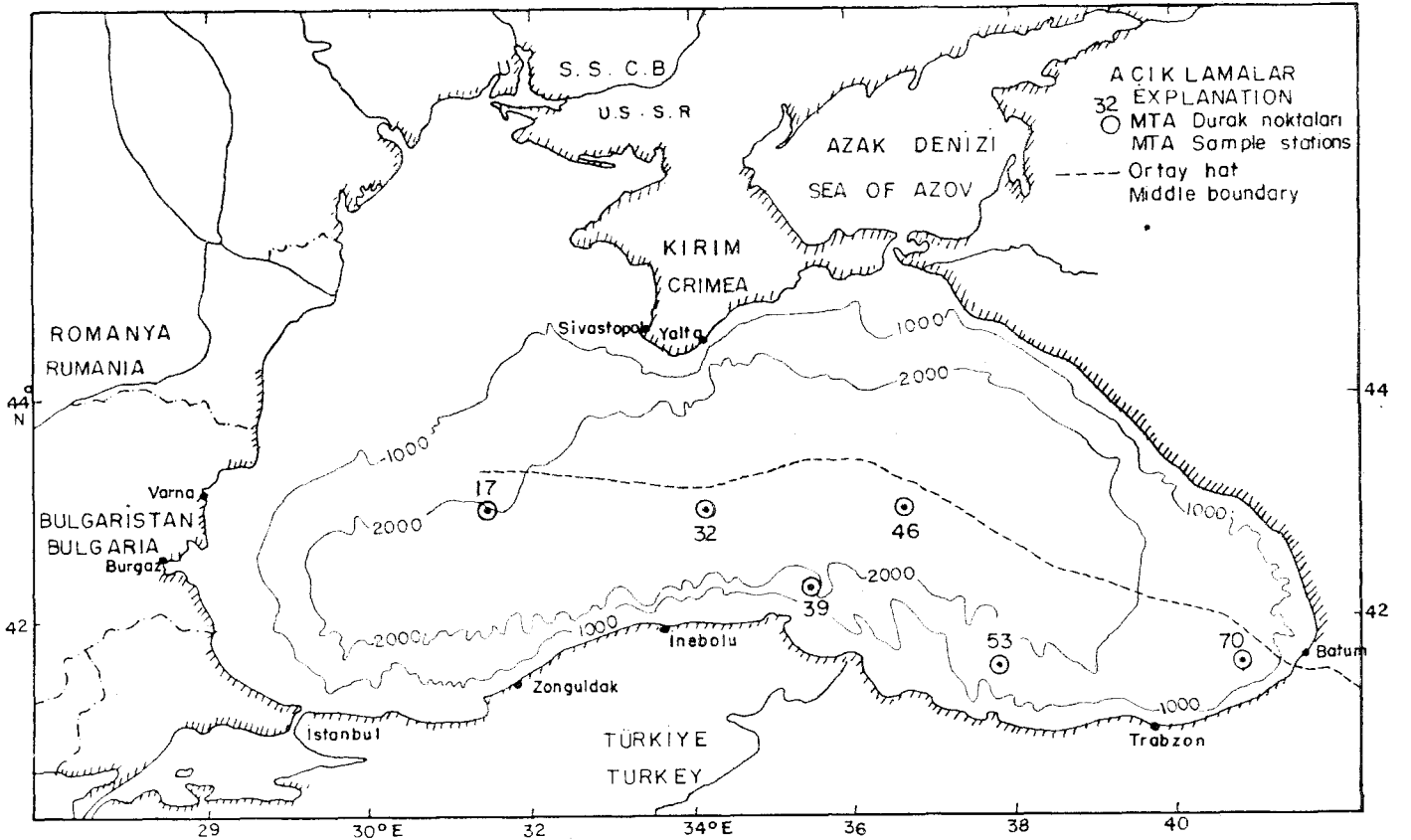
GİRİŞ

Karadeniz güncel çökel örneklerinin florometrik yöntemle uranyum analizinde değişik etkenleri araştırmak ve böylece uygun bir analiz yöntemi saptamak; ve bu çökellerde seçici çözünme (selective extraction) yöntemleri ile uranyumun bulunuş şeklini ve çökeltme tarzını araştırmak amacıyla laboratuvar çalışmaları yürütülmüştür. Bu çalışmalara konu olan çökel örnekleri, MTA Enstitüsü Genel Direktörlüğü ve Deniz Kuvvetleri Komutanlığı tarafından 1978 yılında, A 594 Çarşamba gemisi ile 53 durak noktasında alman karotların 6'sından seçilmiştir (Şekil 1).

Seçilen 5 adet çökel örneği önce nötron aktivasyon gecikmiş nötron sayma (Neutron activation delayed neutron counting = NADNC) yöntemi ile analiz edilerek bu örneklerin uranyum içerikleri oldukça doğru olarak saptanmıştır. Daha sonra florometrik yöntemle aynı örneklerin değişik şekilde uranyum analiz sonuçları, NADNC sonuçları ile karşılaştırılarak, solvent ekstraksiyon ve eritme karışımı gibi etkenlerin florometrik uranyum analiz yöntemi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Böylece florometrik yöntemle uranyum analizlerinde varolduğu bilinen önemli matris (interference) sorunlarının (Grimaldi ve diğerleri, 1954; Centanni ve diğerleri, 1956; Baker ve diğerleri, 1965; Garret ve Lynch, 1976), Karadeniz çökelleri için araştırılması önemli görülmüştür.

Karadeniz'in derin düzlüklerinde, üstteki ilk iki çökel biriminin ortalama uranyum içeriği 12 ppm dolayındadır (Kochenov ve diğerleri, 1965; Baturin, 1973; Gedik ve diğerleri, 1981). Bu ortalama, tortul kayaçların ve normal okyanus çökellerinin ortalama uranyum içeriğine göre en az 5 (Agamirov 1963 b; Kochenov ve diğerleri, 1965); bazı doğu Pasifik okyanusu çökellerine göre ise 15 kez daha yüksektir (Bonatti ve diğerleri, 1971). Uranyumun Karadeniz'in derin çökellerinde bu denli zenginleşmesinin nedeni ve bu çökellerde bulunuş şekli üzerinde değişik görüşler vardır. Örneğin Kochenov ve diğerleri (1965, 1977), ve Baturin ve diğerleri (1965) uranyumun çökeltme hızı düşük, indirgeyici Karadeniz derinliklerinde organik madde tarafından önce soğurulup (adsorbe edilip) daha sonra indirgenerek tutulduğunu savunurken; Degens ve diğerleri (1977) uranyumun büyük ölçüde kokoliteye bağlı olduğunu ve bu elementin biyolojik olarak organizmanın bünyesinde biriktiğini belirtmişlerdir. Gedik ve diğerleri (1981), Karadeniz çökellerinde uranyum - kokolit ve uranyum - organik karbon dağılımlarının benzerliklerine dikkati çekmişlerdir.

Uranyumun Karadeniz çökellerinde bulunuş şekli ve jeokimyasal ilişkilerinin seçici çözünürlük (selective extraction) yöntemleriyle araştırılması bu çalışmanın diğer önemli amacını oluşturmuştur.



Şekil 1. İncelenen çökel örneklerinin alındığı durak yerleri.
Figure 1. Sampling stations of the studied sediments.

KARADENİZ BASENİ VE GÜNCEL ÇÖKEL ÖRNEKLERİ

Elips şeklinde ve 2200 m derinliğindeki Karadeniz baseni dört ana fizyografik bölgeden oluşmuştur : kıta sahanlığı, kıtasal eğim, basen önlüğü ve derin (abisal) düzlük (Ross ve diğerleri, 1974; 1978). Kıta sahanlığı, Anadolu ve Kafkas kıyıları boyunca 20 km'yi geçmeyen genişliktedir. Kıtasal eğim, güneyde Anadolu kıyıları açıklarında daha diktir ve kıyıya dik kanyonlarla kesilmiştir. Bu kanyonlar akarsuların getirdiği kırıntılı gerecin derin kesimlere ulaştırılmasında önemlidir. Kıta yamaçları abisal düzliğe geniş basen önlüğü kuşağı ile bağlıdır.

Karadeniz'de son 25000 yılda üç birimi kapsayan çökeller oluşmuştur. Bu birimler üstten alta doğru Kokolit birimi, Sapropel Birimi ve Lutit birimi olarak ayrılmış ve adlandırılmıştır (Ross ve Degens, 1974; Ross ve diğerleri, 1978; Gedik ve diğerleri, 1981).

Kokolit birimi; ortalama 30 cm kalınlıkta, açık ve koyu renkli mikrolaminaların ardalanmasından oluşmuş, %40 karbonat içeren kalkerli siltli kildir. Karbonatın büyük bir bölümü kokolitlerden oluşmuştur. Killer büyük oranda montmorillonit ve illitir (Müller ve Stoffers, 1974). Bu birim, koyu renkli laminaların bol olduğu kısımlarda, yer yer %6 ya varan oranlarda büyük ölçüde plankton kökenli organik karbon içerir. Organik gereç yağ (fatty) asitleri, steroller ve klorinler yönünden zengindir. (Peake ve diğerleri, 1974). Kokolit birimi son 3000 yılda çökelmiştir. (Ross ve Degens, 1974).

Sapropel birimi; ortalama 40 cm kalınlıkta, organik maddece oldukça zengin bir birimdir. Organik gereç pelte kıvamında olup, %50'ye (organik karbon olarak %20 veya daha çok) varan oranlara kadar bulunabilir. Organik madde, özellikle taban kesiminde büyük oranda karasal kökenlidir. Önemli miktarlarda pollen ve sporlar, ve diğer karasal bitkiler içeren organik gereç; yapısında sterol ve yağ asitlerini (Simoneit, 1974), bitumen, fulvik ve humik asitleri (Volkov ve Fomina, 1974) bulundurur. Hidrokarbon bileşimi olarak, karasal kökenli gereç ürünü aromatik hidrokarbonlar ve asfaltik bileşiklerce zengin; denizel gereç ürünü parafin bileşikleri yönünden fakirdir (Hunt, 1974). Sapropel birimi, inorganik olarak çökelmiş ince aragonit bantları ve kokolit birimine benzer şekilde pirit ve demir monosülfidler içerir. Bu birim zamanımızdan 3000 - 7000 önceki zaman aralığında, oksijensiz deniz ortamı koşullarında çökelmiştir (Ross ve Degens, 1974).

Lutit birimi; karasal kırıntı oranı yüksek, karbonat oranı düşük (ortalama % 15) açık ve koyu renkli çökelilerin ardalanmasından oluşmuştur. Bu birim organik madde yönünden diğer birimlere göre daha fakirdir. Organik gereç karasal bitki kökenlidir ve Solvent ekstraksiyonu ile çözülebilen kısmı karboksilik asitler ve hidrokarbonlardan oluşmuştur. (Simoneit, 1974). Bu birim oksijenli göl koşullarında, zamanımızda 9000-25000 yıl önceki zaman aralığında çökelmiştir. Böylece Lutit/Sapropel birimleri sınırı, Karadeniz'in göl olmaktan çıkıp; derinlerde H₂S zonu ve indirgeyici koşullarının belirlediği su tabakalanmasının olduğu ve yarı kapalı bir deniz durumuna geçtiği önemli bir olayın belirteçidir-

İNCELENEN ÇÖKEL ÖRNEKLERİ VE LABORATUVAR YÖNTEMLERİ

Çökel Örnekleri

Altı durak noktasından alınmış incelenen çökel örneklerinin; karot derinliği, bağlı olduğu birim, ve organik karbon, CaO ve toplan CaO'e göre hesaplanmış CaCO₃ içeriklerini kapsayan başlıca özellikleri Çizelge 1'de verilmiştir-

Tüm analiz ve seçici çözümüleme çalışmaları, 105° de kurutulmuş örnekler üzerinde gerçekleştirilmiştir.

Uranyum Analiz Yöntemleri

NADNC yöntemi ile U analizleri, Atomic Energy Canada Ltd tarafından geliştirilmiş, ayrıntıları Boulanger ve diğerleri (1975) tarafından verilen yöntemle yapılmıştır. Bu yöntemde kapalı polietilen bir tüpdeki 1 g örnek, Slowpoke reaktöründe 1×10^{12} nötron $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ lik nötron akımıyla 60 saniye yayımlanır. 10 saniye soğutulan örnek, pneumatik olarak altı BF₃ algılama tüpü ile donatılmış sayaç birimine gönderilir. Bu birimde nötron bombardımanı sonucu ²³³U den oluşan kısa ömürlü fisyon ürünlerinin yayımladığı «gecikmiş» (delayed) nötronlar sayaçlarla seçilerek, 60 saniye süre ile sayılır. Sayım değeri uranyum miktarı ile doğru orantılıdır. Bu yöntem ile 0,1 ppm den %1 e varan U derişimleri doğru ve kesin olarak ölçülebilir. NADNC yönteminin %95 güvenilirlikle kesinliği (precision), 0,6 ppm de %15,5; 2,4 ppm de %10,5; 5,6 ppm de %7 ve 18 ppm de %3,5 dur.

Florometrik yöntemle U analizleri; G - M Florometre (Galvanek - Morrison Fluorometer) kullanılarak, örnekteki çözümlerinden eritme (fusion) karışımı ile 10,9 mm çaplı küçük platin tabaklar (dish) içinde hazırlanan pelletler* de uranyuma ait floresans şiddetinin ölçülmesi ile yapılmıştır. Karadeniz çökel örnekleri genellikle organik madde yönünden zengin olduğundan toplam U için 1 g örnek, hidroflorik + nitrik + perklorik asit karışımında çözülerek buharlaştırılmış ve kalan madde 25 ml 4M nitrik asitte çözeltiye alınmıştır. Bu çözeltiden belli miktarlarda alınan kısımlar, üç değişik şekilde florometrik yöntemle analiz edilmiştir. Çizelge 2 de başlıca aşamaları gösterilen bu yöntemlerden 1 ve 2 no'lu olanlarının sonuçlarının birbirleriyle ve NADNC sonuçları ile karşılaştırılması ile etil asetat solvent ekstraksiyon aşamasının Karadeniz çökellerinin florometrik yöntemle analizi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Benzer şekilde 2 ve 3 no'lu yöntem sonuçlarının birbirleriyle ve NADNC sonuçları ile karşılaştırılması ile de karbonat + florür (%9 NaF + %45,5 Na₂CO₃ + %45,5 (K₂CO₃) ve florür (%2 LiF + %98 NaF) eritme karışımlarının bağlı uygunluğu araştırılmıştır. Bu çalışmada her örnek her bir yöntemle en az iki kez analiz edilerek; analizlerin ortalaması alınmıştır.

Florometrik yöntemle (2 No.lu) yapılan analizlerin kesinliği %25 den daha iyidir. Alt algılama sınırı, katı örnekler için 0.5 ppm dir; ancak yöntemde bazı değişikliklerle bu değer düşürülebilir.

Seçici Çözümüleme Yöntemleri

Karadeniz çökelileri üzerinde üç ayrı seçici çözümüleme işlemi gerçekleştirilmiştir (Çizelge 3). İlk çözümüleme; 300 ppm HCO₃⁻, 165 ppm Cl, 70 ppm Na⁺, 30 ppm Ca²⁺, 20

Çizelge 1. İncelenen örneklerin genel özellikleri; organik karbon, CaO ve CaCO₃ içerikleri-
Table 1. General features, and organic carbon, CaO and CaCO₃, content of the sediment samples.

Örnek no. (karot derinliği, cm) Sample number (core depth, cm)	Çökel birimi (Sedimentary unit)	Genel özellikler (General features)	Organik karbon (%)	CaO (%)	CaCO ₃ * (%)
32/11 (76 - 86)	Lutit (Lutite)	Koyu renkli çamur (Dark coloured mud)	1,46	9,20	16,4
46/11 (51 - 60)	Sapropel (Sapropel)	51 - 55 cm arası laminalı, kokolitli çamur; 50 - 60 cm sapropel (Laminated, coccolith - rich mud between 51 - 55 cm; sapropelic in interval, 55 - 60 cm)	12,37	5,93	10,6
46/17 (95 - 105)	Sapropel (Sapropel)	Sapropel birimi içinde beyaz renkli, ince laminalı, kokolitli çamur (Thinly laminated, coccolith - rich, white mud within the Sapropel unit)	5,38	20,75	37,1
70/1 (0 - 15)	Kokolit (Coccolith)	Laminalı, az kokolitli çamur (Laminated mud with small amount of coccoliths)	1,20	7,85	14,0
17/1 (0 - 8)	Kokolit (Coccolith)	Bol kokolitli çamur (Mud. containing abundant coccoliths)	5,84	24,20	43,2
17/4 (24 - 33)	Sapropel (Sapropel)	Pelte şeklinde şapropel (Jelly - like sapropel)	13,85	4,60	8,2
39/2 (6 - 12)	Kokolit (Coccolith)	İnce laminalı, kokolitli çamur (Thinly laminated, coccolith - rich mud)	1,75	9,60	17,2
53/1 (0 - 25)	Kokolit (Coccolith)	İnce laminalı, kokolit ve çamur ardalanması (Alternations of line laminations of coccoliths and mud)	2,21	13,25	23,7

* CaCO₃ toplam CaO oranından hesaplanmıştır (CaCO₃ contents computed from total CaO).

ppm Mg²⁺, 20 ppm SO²⁻ ve 0,4 ppm F⁻ içerecek şekilde hazırlanmış yapay yeraltı suyu ile yapılmıştır. Bu yöntem ile 0,2 g örnek ve 20 ml su, kapağında hava deliği bulunan bir polietilen tüp içinde 15 saat süre ile sallanmıştır. Çözelti süzülerek, Scintrex UA - 3 uranyum analiz aygıtı ile analiz edilmiştir. Bu uranyum analiz yöntemi florometrik yöntemin bir benzeridir ve uranil iyonunun floresans özelliğinden yararlanarak su analizleri yapılmasında kullanılır (Robbins, 1978). Bu yöntem sonucu çözeltiye geçen U, «hareketli - U» (labile-U) olarak adlandırılmıştır (Çizelge 3).

İkinci ve üçüncü çözümüleme yöntemleri, aşamalı olarak Rose ve Sluor'e (1971) göre uygulanmıştır. Birinci aşamada; 1 g örnek ve pH 1 asetik asitle 5 e ayarlanmış İM Na-asetat çözeltisinin 15 ml si bir açık tüp içerisinde 24 saat süre aralıklarla sallanmıştır. Daha sonra çözelti çok hızlı santrifüj ile ayrılarak, florometrik (2) yöntemle analiz edilmiştir. Bu şekilde çözünen uranyum, «yer deği-

şebilir iyon - U» (exchangeable ion - U) olarak adlandırılmıştır. Burada «yer değiştirilebilir iyon» terimi, aynı zamanda soğurulmuş (adsorbed) iyonları kapsayacak şekilde kullanılmıştır.

İkinci aşamada santrifüjleme sonucu kalan çökeller, 10 ml %35 v/v hidrojen peroksit ile 12 saat süre ile aralıklarla sallanarak, tepkimeye sokulmuş ve çözelti buharlaştırılmıştır. Bu işlem iki kez tekrarlanmış ve sonuncusunda, buharlaştırma sonucu kalan çökelti, ilk aşamada anlatılan Na-asetat + asetik asit çözümülemesi uygulanarak çözülmüştür. Daha sonra çözelti ayrılarak, florometrik (2) yöntemle analiz edilmiştir. Elde edilen U değerleri, büyük ölçüde organik madde bünyesindeki uranyumu simgelediğinden «organik - U» olarak adlandırılmıştır.

Herbir çözümüleme yöntemi, her örnek için iki kez uygulanarak; bu analizlerin ortalaması alınmıştır. Tüm yöntemlerin kesinliği %25 den daha iyidir.

Çizelge 2. Denenen değişik florometrik yöntemlerin asam alarını gösterir akım şeması.

Table 2. Flow chart showing the steps involved in different fluorometric methods studied.

ÖRNEĞİN ÇÖZÜLMESİ

1 g örneğin HF-HNO₃-HClO₄ ait karışımında çözülmesi ve buharlaştırma; 25 ml 4 M HNO₃ içinde çözeltiliye alınması.

SAMPLE DIGESTIONS

Digestion of 1 g sample in HF-HNO₃-HClO₄ acid mixture and evaporation; solution of residue in 25 ml 4 M HNO₃.

SOLVENT EXTRAKSİTON

2 ml çözeltinin 15 ml derişik alüminyum nitrat çözeltisi içinde 10 ml etil asetat ile solvent ekstraksiyonu

SOLVENT EXTRACTION

Solvent extraction of 2 ml of above solution with 10 ml of ethyl acetate in presence of 15 ml of concentrated aluminum nitrate solution

FLOROMETRİK YÖNTEM (FLUOROMETRIC METHOD)

O)

PELLET HAZIRLAMA

0,2 ml çözelti ve 0,4 g karbonat - florür karışımı ile 650 °C de pellet oluşturma

PELLET PREPARATION

Fusion of 0,2 ml of solution with 0,4 g carbonate - fluoride mixture at 650 °C

FLORESANS ÖLÇÜMÜ (MEASUREMENT OF FLUORESCENCE)

Kaynak (Reference) : Smith ve Lynch (1969)

FLOROMETRİK YÖNTEM (FLUOROMETRIC METHOD)

J2)

PELLET HAZIRLAMA

1 ml etil asetat fazı ve 0,4 g karbonat - florür karışımı ile 650 °C de pellet oluşturma

PELLET PREPARATION

Fusion of ml of ethyl acetate phase with 0,4 g carbonate - fluoride mixture at 650 °C

FLORESANS ÖLÇÜMÜ (MEASUREMENT OF FLUORESCENCE)

Kaynak (Reference) : Barker ve diğerleri (1965); Centanni ve diğerleri (1956)

FLOROMETRİK YÖNTEM (FLUOROMETRIC METHOD)

(3)

PELLET HAZIRLAMA

1 ml etil asetat fazı ve 0,4 g florür karışımı ile 850 °C de pellet oluşturma.

PELLET PREPARATION

Fusion of 1 ml of ethyl acetate phase 0,4 g fluoride mixture at 850 °C

FLORESANS ÖLÇÜMÜ (MEASUREMENT OF FLUORESCENCE)

Kaynak : Centanni ve diğerleri.

NÖTRON AKTIVASYON - GECİKMİŞ NÖTRON SAYIMI VE FLOROMETRİK YÖNTEMLER İLE YAPILAN URANYUM ANALİZ SONUÇLARININ KARŞILAŞTIRILMASI

Solvent ekstraksiyon aşaması gerçekleştirilmeden Smith ve Lynch e (1969) göre yapılan uranyum analizleri, NADNC yöntemine göre yaklaşık ortalama %50 daha düşüktür (Çizelge 4). Buna karşın etil asetat ekstraksiyon aşamasını içeren diğer iki florometrik yöntem sonuçları ile NADNC yöntem sonuçları arasında genelde yakm bir uyumluluk vardır. Buradan solvent ekstraksiyon aşamasının, florometrik yöntemle uranyum analizinde çok önemli ve gerekli bir işlem olduğu sonucu çıkmaktadır- Bu işlem, daha önce Barker ve diğerleri (1965) ve Garret ve Lynch (1976) tarafından deneylerle uranyum floresansını önemli ölçüde azalttığı saptanan Mn, Fe ve diğer elementleri uranyum-

dan ayırmaktadır. Adı geçen çalışmacılar, özellikle Mn in uranyum floresansını büyük oranda söndürdüğünü bulmuşlardır. Karadeniz çökel örneklerinde %0,04 Mn ve %4 e varan Fe (Çizelge 4), ekstraksiyon aşaması olmadan yapılan florometrik uranyum analizini etkileyen başlıca etkenlerdir-

Solvent ekstraksiyonu aşaması uygulanarak yapılan; ancak florür + karbonat ve florür olmak üzere değişik ergitme karışımlarıyla hazırlanan pelletlerde floresans ölçümleri benzer analiz sonuçları vermiştir (Çizelge 4). Buradan, kullanılan iki değişik ergitme karışımının uranyum analizlerini etkilemediği görülmüştür. Ancak; düşük ergitme sıcaklığı ve platin tabakcıklardan kolaylıkla ayrılarak, daha az aşındırması nedenleriyle, pellet yapımında florür + karbonat karışımı yeğ tutulmuştur. Bu karışımın tek

Çizelge 3. Uygulanan seçici çözümleme yöntemleri.

Table 3. Selective extraction methods used in this study-

Çözelti (Solution)	Çözünen hal (Soluble form)	Kaynak (Reference)
Yapay yeraltı suyu (Artificial ground - water)	Hareketli - U Suda çözünür, bir kısım kolay yer değiştirebilir iyon Labile - U (Water soluble, easily exchangeable ions)	Boyle, 1982
Asetik asit içinde İM Na - asetat; ph : 5 (Na - acetate solution buffered to pH : 5 by acetic acid)	Yer değişebilir - U Yer değişebilir iyon, çok az karbonatlar ve kolay çözünür mineraller Ion exchangeable - U Ion exchangeable ions, minor carbonates, and easily soluble minerals	Rose ve Suhr, 1971
%35 v/v hidrojen peroksit (asetik asit Na asetat çözümlemesinden sonra) (35% v/v hydrogen peroxide after acetic acid - Na acetate extraction)	Organik - U Organik madde, sülf idler ve Mn - oksitler Organic - U Organic matter, sulphides and Mn - oxides	Rose ve Suhr, 1971

Çizelge 4. Nötron aktivasyon - gecikmiş nötron sayımı (NADNC) ve değişik florometrik uranyum analiz sonu? karşılaştırılması. Ayrıca örneklerin Mn ve Fe içerikleri.

Tabi© 4. Comparison of the neutron activation delayed neutron counting (NADNC) and different fluorometric methods of uranium analysis.

Örnek No. Sample No.	NADNC U, ppm	Florometrik (1)* U, ppm	Florometrik (2) U, ppm	Florometrik (3) U, ppm	Mn (%)	Fe (%)
32/11	4,8	2	5	5	0,03	3
46/17	14,6	7,5	12	14,5	0,04	4
46/11	18,6	10,5	17,5	17	0,03	3
17/1	16,6	SOI	16,5	13	0,04	2
70/1	3,6	1,5	2	2	0,04	2

* Florometrik (1) : Solvent ekstraksiyon aşaması olmayan florometrik analizler.
(Fluorometric analysis without the solvent extraction step)

Florometrik (2) : Solvent ekstraksiyon aşaması ve florür + karbonat ergitme karışımının kullanıldığı florometrik analizler.
(Fluorometric analysis, employing the solvent extraction step and using fluoride + carbonate fusion mixture)

Florometrik (3) : Solvent ekstraksiyon aşaması ve florür ergitme karışımının kullanıldığı florometrik analizler.
(Fluorometric analysis, employing the solvent extraction step and using fluoride fusion mixture)

olumsuz yanı higroskopik olmasıdır. Bu özelliği, desikatör kullanılarak ortadan kaldırılmıştır. Florür + karbonat karışımı ile hazırlanan pelletlerin, floresans şiddetlerini en az 15 gün koruduğu ölçümlerle saptanmıştır.

SEÇİCİ ÇÖZÜMLEME SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Uygulanan seçici çözümleme yöntemleri ile uranyumun Karadeniz çökellerinde «hareketli - U», «yer değişebilir - U»

ve «organik - U» olarak adlandırılan değişik bulunuş şekilleri incelenmeye çalışılmıştır.

Karadeniz çökel örneklerinde yapay yer altı suyunda çözünür, «hareketli - U»; çok kolay yer değişebilir iyon ve bir olasılıkla fulvik asit gibi suda çözünür organik bileşiklerle ilişkili uranyumu simgeler. Karadeniz çökellerinde varlığı bilinen fulvik asitler; hümkik asitlerden suda çözünürlükleriyle ayırtedilir (Tyurin, 1940; Volkov ve Fomina, 1974 de) ve daha yüksek soğurma yeteneğine sahiptir (Volkov ve Fomina, 1974). «Hareketli - U» incelenen örneklerde toplam uranyumun ortalama %15 i oranında bulunur (Çizelge 5)- Bu şekildeki uranyum hali, en yüksek olarak toplam uranyumun yaklaşık %30 u ile karbonatça en zengin kokolit birimi örneğinde (17/1); en düşük olarak ise %6 oranında Lutit birimi örneğinde (32/11) bulunmuştur.

Çizelge 5- Yapay yeraltı suyunda çözünen hareketli uranyum.

Table 5. Ground water soluble (Labile) uranium.

Örnek no. (Karot derinliği, cm) Sample number (Core depth, cm)	Yeraltı suyunda çözünür U, ppm (Ground water soluble U, ppm)	Toplam U a göre % si (% of total U extracted)
32/11 (76 - 86)	0,3	6,3
46/11 (51 - 60)	2	11,0
46/17 (95 - 105)	2	13,7
17/1 (7 - 14)	5	30,1
70/1 (0 - 15)	0,4	11,1

İM sodyum asetat + asetik asit çözeltisi, yer değişebilir iyon halinde organik madde, killer, Fe^{2+} , ve Mn^{2+} hidroksit ve sülfidler üzerine fiziksel olarak soğurulmuş (sorbed) uranyum ile çok az oranda karbonatları çözer (Rose ve Shur, 1971). Deney sonuçları, «yer değişebilir iyon-U» olarak adlandırılan ve soğurulmuş uranyumu da kapsayan bu şekildeki uranyumun, Karadeniz çökel örneklerinde toplam uranyuma göre ortalama %51 oranında bulunduğunu göstermiştir (Çizelge 6). Örneklerdeki çözünürlük sırası «hareketli - U» unki ile uyumludur. En düşük çözünürlük yaklaşık %21 ile Lutit birimi örneğinde (32/11); en yüksek çözünürlük ise %63,5 ile bir Sapropel birimi örneğinde (46/11) elde edilmiştir. Karadeniz'in özellikle derin düzlük çökellerinin $CaCO_3$ içeriği, çoğunluğu kokolit; çok azı ise inorganik olarak çökelmiş aragonit - kalsit kökenlidir (Shimkus ve Trimonis, 1974; Gedik ve diğerleri, 1981). Genellikle karbonatça zengin örneklerde (17/1, 46/17, 53/1), gerek «hareketli - U» ve gerekse «yer değişebilir iyon - U» un bağıl olarak diğer örneklerden daha yüksek oranlarda bulunmaları uranyum/karbonat ilişkisi olasılığına işaret

etmektedir. Tatsumato ve Goldberg (1959), inorganik olarak deniz suyundan çökelen aragonit ve oolitlerin 2,6 - 4,6 ppm uranyum içerdiğini göstermiştir. Serobrennikov ve Maksimova (1976), karbonatların yüzeylerinde bulunan katyon fazlalığı nedeniyle sulardan uranil karbonat anyonlarını soğurabileceğini ve bunun sonucu olarak travertenlerin birkaç ppm uranyum içerdiğini belirtmiştir. Böylece, Karadeniz güncel çökellerindeki karbonatların da bu çökellerin uranyum derişimine 2-3 ppm lik bir katkıda bulunmaları büyük olasılıktır. Ancak Degens ve diğerleri (1977), uranyumun kokolitlerde fiziksel olarak soğurulmuş değil; yaşam süreçleri boyunca (biyolojik olarak) «metal-iyon koordinasyonu» şeklinde biriktiği görüşündedir- Bu çalışmacılar, Karadeniz çökellerindeki uranyumun çoğunluğunun bu şekilde kokolitlere bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Daha önce de Koczy ve diğerlerinin (1957) benzer bir görüş belirtmelerine karşın; genelde hayvan ve bitkilerin (Breger ve Deul, 1956; Kornfeld, 1964); özelde denizel kalıkerli biyolojik gerecin (Tatsumoto ve Goldberg, 1959; Volkov ve Fomina, 1974) en çok birkaç ppm den fazla uranyum içerebileceği belirtilmiştir. Nitekim Karadeniz çökellerinde, büyük ölçüde kokolitlere bağlı olan $CaCO_3$ oranı ile bu çökellerin uranyum içeriği arasında 0,31 gibi düşük bir denestirme katsayısına karşın; uranyum ve organik karbon içerikleri arasında 0,76 katsayısı ile kuvvetli bir denestirme görülmektedir. Gerçekten de asetik asit - asetat çözeltisinin etkileyebileceği, yukarıda sıralanan mineral ve bileşikler içinde; 5,5-8 pH aralığında uranyumun en etkin soğurucusunun organik madde olduğu deneylerle de saptanmıştır (Moore, 1954; Dement'ev ve Syromyatkinov, 1968; Kochenov ve diğerleri, 1977; Langmuir, 1978). Örneğin killerin uranyumu soğurma yeteneği, organik gerecinin ile kıyaslanmayacak derecede düşüktür (Langmuir, 1978). Bu işlemlerin, özellikle soğurmanın oluşmasında organik gerecin türü çok önemlidir. Örneğin, asfaltitlerin düşük soğurma özelliğine karşın, Karadeniz çökellerinde bulunduğu bilinen humik ve fulvik asitlerin çok yüksek soğurma yetenekleri vardır (Vine ve diğerleri 1958; Swain, 1963; Szalay, 1964; Calvo, 1974; Volkov ve Fomina, 1974). Langmuir un (1978) Eh-pH diyagramlarına göre, organik gereç üzerine uranyum soğurulmasının Karadeniz'in oksijenli üst zonunda alkali uranil karbonat anyonları; alttaki hidrojen sülfür zonunda ve çökel/deniz suyu sınırında, $pH = 7,5-8$ $Eh < -0,150$ V koşullarında $U(OH)_2$ şeklinde olması gerekir. Uranyumun anyonlar halinde bulunması, çoğunlukla katyon soğurucusu olarak bilinen organik gerecin bir olasılıkla bu elementi daha fazla oranda soğurmasına engel oluşturmaktadır- Ancak; Kochenov ve diğerleri (1965), uranyumun indirgeyici koşullarda daha çok katyonlar olarak soğurulduğu kanısındadır. Breger (1974), organik gerecin yakınında pH koşullarının asidik olacağını varsayarak; bu koşullarda alkali uranil karbonat iyonlarının ayrışarak, uranil iyonlarını oluşturacağını ve böylece soğurulmanın katyonlar şeklinde olacağını düşünmüştür.

Yukarıda özetlenmeye çalışılan bilgilerin ve eldeki verilerin ışığında asetik asit - Na asetat çözeltisi ile Karadeniz çökel örneklerinden çözünen uranyumun büyük ölçüde yer değişebilir iyon olarak organik madde ve bir olasılıkla az olarak kokolit kökenli karbonatlarla ilişkili olduğu söylenebilir.

Asetik asit - Na asetat çözümü sonrası kalan çökeller üzerinde gerçekleştirilen hidrojen peroksit çözümü-

Çizelge 6. Yer değişebilir iyon halindeki ve organik maddeye bağlı uranyumun aşamalı olarak, sırası ile asetik asit + Na asetat (pH : 5) ve hidrojen peroksit çözümüleme yöntemleri ile bulunan değerleri.

Table 6. Ion exchangeable uranium and organic uranium determined by the sequential extractions, using acetic acid + Na acetate (pH : 5) and hydrogen peroxide solutions.

Örnek No. (Karot derin- liği, cm) Sample number (Core depth, cm)	Toplam (Total) U (ppm)	Yer değişebilir (Ion exchange- able) U (ppm)	Toplam U a göre % si (% of total U extracted)	Orkanik - U (Organic - U) ppm	Toplam U a göre % si (% of total U extracted)
32/11 (76 - 86)	4,8	1	20,8	0,5	10,4
46/11 (51 - 60)	18,1	11,5	63,5	5	27,6
46/17 (95 - 105)	14,6	8,5	58,2	1	6,9
70/1 (0 - 15)	3,6	1,0	27,8	2,5	69,4
17/1 (0 - 8)	16,6	10	60,2	1,5	9,0
17/4 (24 - 33)	25	12,5	50,0	9	36,0
39/2 (6 - 12)	4	2	50,0	1	25,0
53/1 (0 - 25)	7	3,5	50,0	0,5	7,1

mesi ile genel olarak organik madde, sülfid mineralleri ve Mn - oksitler çözünür (Rose ve Shur, 1971). Uranyum, sülfid ve Mn - oksit minerallerinin yapısına giremeyeceğinden, bu aşamada çözünen uranyumun organik maddenin yapısında, onunla organo - metalik bağlar oluşturmuş (kimyasal şekilde soğurulmuş) olarak bulunması gerekir. Organo - uranyum bileşiklerinin varlığı daha önce bazı çalışmacılar tarafından belirtilmiştir (Leventhal, 1976; Rouzoud ve diğerleri, 1979; Haji - Vassiliou ve Kerr, 1972 ve 1973). Uranyumun organik gereç yapışma girerek organik bileşikler oluşturması; bu elementin organik madde tarafından önce soğurulması ve daha sonra indirgenmesi işlemleri ile gerçekleşmektedir (Kochenov ve diğerleri, 1965 ve 1977). Birçok çalışmacı (Breger ve Deul, 1956; Breger, 1974; Haji - Vassiliou ve Kerr, 1973; Calvo; 1974) Colorado, Wyoming, New Mexico ve daha birçok yörede kumtaşı türü uranyum yataklarında izlenen organik gereç - uranyum ilişkisini aynı mekanizmayla açıklamışlardır. Ancak adı geçen uranyum yataklarında soğurulmayı izleyen indirgenme işlemi ile uranyum çoğunlukla organik madde içinde ve etrafında peşblend veya kofinit olarak çökelmiştir; yüksek uranyum içeren (%1-10) bazı örneklerde ise herhangi bir uranyum minerali tanımlanamamıştır (Breger, 1974). Deneysel çalışmalar (Baturin ve diğerleri, 1965; Kochenov ve diğerleri, 1977) ve termodinamik hesaplamalar (Agamirov, 1963 a,

Langmuir, 1978), Karadeniz'de de su/çökel sınırı altında, Eh - pH koşullarının (Eh = - 260 mV; pH : 8) uranit grubu minerallerin çökmesine uygundur. Ancak yazarın bilgisine göre, bugüne dek Karadeniz çökellerinde herhangi bir uranyum mineralinin varlığı saptanmış değildir. Bu çökeller üzerinde ilerde yapılacak ayrıntılı elektron mikroskop çalışmaları konuya ışık tutacaktır. Eldeki verilerle Karadeniz çökellerinde uranyumun organik madde ile ilişkisini şimdilik, soğurulma - iyon değiştirme ve organik gereç bünyesinde organo - uranyum bileşikler şeklinde varsaymamız gerekir. Diyajenez sonunda organik maddelerin değişimi ile birlikte organo metalik bağların şekil ve özelliği değişebilir. Bu aşamada en önemli değişim Melanoidin tepkimesi ile indirgeyici protein, aminoasit ve karbonhidratların siyah renkli, çokça yoğunlaşmış, çözünmez melanoidin ve soğurma yeteneği yüksek hümkik asit türlerine dönüşür (Kochenov ve diğerleri, 1965; Volkov ve Fomina, 1974). Böylece diyajenez evresinde de uranyumun soğurulması ve daha sonraki evrede organik gereç bünyesi içinde sabitleştirilmesi devam eder.

Yukarıda açıklanmaya çalışıldığı şekilde bulunan ve «organik - U» olarak adlandırılan uranyum; incelenen çökel örneklerinde ortalama olarak toplam uranyumun %24'ü oranında bulunur (Çizelge 6). Toplam uranyum olarak 3,6 ppm gibi düşük uranyum içeriği ile 70/1 numaralı örnek

bir yana bırakılacak olursa, «organik - U» en yüksek oranlarda, genel olarak organik karbon oranı yüksek sapropel örneklerinde, toplam uranyumun %36 sına varan değerlerde görürüz. Buna karşın, bu tür uranyumca en zayıf örnekler ise karbonatça (kokolit) en zengin olanlardır (17/1, 46/17, 53/1). Bu örneklerde «organik -U» toplam uranyumun %7 ile %9 arasındaki bölümünü oluşturur. İncelenen tek Lutit birimi örneği de (32/11), toplam uranyumun yaklaşık %10 u oranı ile «organik - U» yönünden fakir sayılır.

«Yer değişebilir iyon-U» ve «organik -U» dışında; geriye kalan uranyumun büyük ölçüde çökellerde, kırıntı mineralleri yapısında bulunması gerekir. Bu tür uranyum, ortalama olarak çökellerin toplam uranyum değerlerinin yaklaşık %20 sini oluşturur. Bu oran, doğal olarak Lutit birimi örneğinde (32/11) ve kıtasal eğim üzerinde yer alan duraklardaki örneklerde (39/11 ve 53/1), derin düzlük örneklerine göre daha yüksektir.

SONUÇLAR

Karadeniz çökel örneklerinin florometrik yöntemle uranyum analizinde etil asetat solvent ekstraksiyon basamağının çok gerekli olduğu saptanmıştır- Bu aşamayı içermeyen analizlerde, uranyum floresansının matris etkileriyle söndürülmesinden dolayı gerçek uranyum değerlerinin yaklaşık %50 si oranında düşük sonuçlar bulunmuştur. Ergitme karışımlarının florür + karbonat veya florür olması sonuçları etkilememiştir.

Daha ayrıntılı çalışmalara gerek duyulmakla birlikte; bu çalışmada elde edilen seçici çözünme deney sonuçlarının uranyumun jeokimyası ışığında yorumu ile aşağıdaki sonuca varılmıştır : Karadeniz çökellerinde uranyumun büyük bölümünün (toplam uranyumun %51 i) «yer değişebilir - iyon» halinde, büyük oranda organik madde ve olasılıkla daha az oranda karbonatlar (kokolitlerle) ile ilişkili olduğunu göstermektedir- İncelenen çökel örneklerinde, ortalama olarak toplam uranyumun %24 ü organik gerecin bünyesinde; büyük olasılıkla organo - metalik bağlar oluşturmuş şekilde bulunmaktadır. Bu tür «organik - U», doğal olarak Sapropel biriminde diğer birimlere göre daha yüksektir. Kırıntı minerallere bağlı uranyum, Lutit birimi ve kıtasal eğim üzerinden alınmış örneklerde daha yüksek oranlarda bulunmaktadır.

Uranyumun özellikle indirgeyici koşullarda soğurulma ve değişik organik bileşik türleriyle ilişkisi iyi bilinmemektedir. Karadeniz çökellerinin dikine kesitlerinde özel ekstraksiyon ve çözünme yöntemleri ile ayrılabilirlik değişik organik madde türlerindeki uranyum dağılımının incelenmesi, bu elementin diyajenez işlemleri sırasındaki davranışlarını da açıklayacaktır.

KATKI BELİRTME

Karadeniz çökel örneklerini ve bu örneklerle ilgili litoloji, organik karbon ve CaO içeriği gibi ek bilgiler, MTA Enstitüsü elemanlarından sayın Taner Saltoğlu ve Abdullah Gedik tarafından sağlanmıştır. Nötron aktivasyon analizleri, Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı (IAEA) bursu çerçevesinde, Kanada'da Atomic Energy Canada Ltd de yapılmıştır. Yazar, adı geçen kuruluş ve kişilere teşekkürü borç bilir.

DEĞİNİLEN BELGELER

- Agamirov, S. Sh., 1963 a, Precipitation of uranium in the bottom of the Black Sea : *Geochemistry International*, 1.104-106.
- Agamirov, S. Sh., 1963 b, Geochemical balance of the radioactive elements in the Black Sea Basin : *Geochemistry International*, 6, 630 - 633-
- Barker, F.B., Johnson J-O-, Edwards, K.W. ve Robinson, B.P., 1965 Determination of uranium in natural waters : U.S. Geol. Survey Water - Supply Paper 1969-C, 25 s.
- Baturin, G-N., 1973, Uranium and sedimentation in Black and Azov Seas : *Litologiya; Poleznye Iskopaemye* : 5, 21-32.
- Baturin, G-N., Kochenov, A.V., ve Kovaleva, SA-, 1965, Some features of uranium distribution in Black Sea water : *Doklady Akad. Nauk SSR*, 166, 172 -174.
- Bonatti, E-, Fisher, D.E-, Joensu, O. ve Rydell, H.S., 1971, Postdepositional mobility of some transition elements, phosphorus, uranium and thorium in deep sea sediments : *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 35, 189-201.
- Boulanger, A- Evan, D-J.R. ve Raby, B.F., 1975, Uranium analysis by neutron activation counting : *Proc- 7th Ann. Symp- of the Canadian Mineral Analysts, Thunder Bay, Ontario, 1975*, 10 s.
- Boyle, D.R., 1982, The formation of basal type uranium deposits in southcentral British Columbia : *Econ. Geol.*, 77, 1176 - 1209-
- Breger, LA-, 1974, The role of organic matter in the accumulation of uranium; the organic geochemistry of the coal - uranium association : *Formation of Uranium Ore Deposits, IAEA - SM -183/29, 99 -123.*
- Breger, I.A. ve.Deul, M., 1956, The organic geochemistry of uranium : *Int. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy (Proc. Conf. Geneva, 1955) 6, United Nations, New York, 418 s.*
- Calvo, M.M., 1974., The role of humic natural organic matter in uranium concentration : *Formation of Uranium Ore Deposits, IAEA - SM -183/33, 125 - 135.*
- Centanni, F.A., Ross, AM-, DeSesa, MA, 1956, Fluorometric determination of uranium : *Analytical Chemistry*, 28, 1651 -1957.
- Degens, E.T., Khoo, F. ve Michaleis, W-, 1977. Uranium anomaly in Black Sea : *Nature*, 269, 566 - 569-
- Degens, ET., ve Ross, D.A. Ed., 1974, *The Black Sea-Geology, Chemistry, and Biology : AAPG Memoir 20, 633 s-*
- Dement'yev, V.S. ve Syromyatnikov, N.G-, 1968, Conditions of formation of a sorption barrier to the migration of uranium in an oxidizing environment : *Geochemistry International*, No. 1 - 3, 394 - 400.
- Garret, R.G- ve Lynch, J-J-, 1976, A comparison of neutron activation delayed neutron counting versus fluorometric analysis in large-scale geochemical exploration for uranium : *IAEA - Sm - 208/30, 321 - 332-*
- Gedik, A., Saltoğlu, T. ve Kaplan, H., Karadeniz güncel çökelleri ve uranyum içerikleri : *M.T.A. Enstitüsü Der-gisi*, 92, 97 -119-
- Grimaldi, F.S., May, I., Fletcher, M.H., ve Titcomb, J., 1954, *Summary of the methods of analysis for the determi-*

- nation of uranium and throrium; Collected papers on methods of analysis for uranium and throrium : U.S. Geol. Survey Bull- 1006,1 - 9.
- Haji - Vassiliou, A. ve Kerr, P.F., 1972, Uranium - organic matter association at La Bajada, New - Mexico : Econ. Geol., 67, 41 - 54.
- Haji - Vassiliou, A. ve Kerr, P.F., 1973, Analytic data on nature of uranoorganic deposits : AAP.G. Bulletin, 57(7), 1291-1296.
- Hunt, J.M., 1974, Hydrocarbon geochemistry of Black Sea; Degens, E.T. ve Ross, DA. ed. The Black Sea - Geology, Chemistry and Biology de : AAPG, Memoir 20, 499 - 504.
- Kochenov, AV., Baturin, G.N., Kovaleva, SA., Emel'yanov, E.M. ve Shimkus, K.M., 1965, Uranium and organic matter in the Sediments of the Black and Mediterranean Seas : Geokhimiya, 3, 302 - 313
- Kochenov, AV., Korolev, KG, Dubinchuk, VT- ve Medvedev, Yu. L-, 1977, Experimental data on the conditions of precipitation of uranium from aqueous solutions : Geochemistry International, 14(4), 82-87.
- Kocyz, F-F., Tomic, E. ve Hecht, F., 1957, Zur Geochemie des urans im Ostseebecken : Geochimica et Cosmochimica Acta, 11 (1/2), 86 -102.
- Kornfeld, J.A., 1964, Geochemistry of uranyl oxides in Devonian marine black shales of North America, Colombo; U. ve Hobson, G.D. ed. Advances in Organic Geochemistry de : Pergamon Press, Oxford, 261 - 262.
- Langmuir, D., 1978, Uranium solution - mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits, Kimberley; MM- ed. Short Course in Uranium Deposits. Their Mineralogy and Origin de: Mineralogical Assoc. Canada, 17 - 55.
- Leventhal, J.S-, 1976, Characterization of insoluble organic matter associated with uranium ores : AAP.G- Bulletin, 60(4), 692.
- Moore, G.W., 1954, Extraction of uranium from aqueous solution by coal and other materials : Econ. Geol-, 49, 652 - 658.
- Müller, G- ve Stoffers, P., 1974, Mineralogy and petrology of Black Sea sediments : Degens, E-T. ve Ross, DA. ed. The Black Sea - Geology, Chemistry and Biology de ; AAPG, Memoir 20, 499 - 504-
- Peake, E., Casagrande, DJ. ve Hodgson G.W., 1974, Fatty acids, chlorins, hydrocarbons, sterols, and carotenoids from a Black Sea core : Degens, E.T. ve Ross, DA. ed. The Black Sea - Geology, Chemistry and Biology de : AAPG, Memoir 20, 505 - 523.
- Robbins, J-, 1978, Direct analyses of uranium in natural waters : Scintrex publication, Toronto, 26 s.
- Rona, E. ve Joensu, O., 1974, 1974, Uranium geochemistry in Black Sea : Degens, E.T. ve Ross, DA. ed- The Black Sea - Geology, Chemistry and Biology de : AAPG, Memoir 20, 570 - 572.
- Rosanov, A.G., Volkov, I.I., ve Yagodinskaya, TA-, 1974, Forms of iron in surface layer of Black Sea sediments : Degens, E.T. ve Ross, DA. ed- The Black Sea - Geology, Chemistry and Biology de : AAPG, Memoir 20, 542 - 553.
- Rose, A.W. ve Shur, N.H-, 1971, Major element content as a means of allowing for background variation in stream - sediment geochemical exploration; Boyle, RW. ve McGerrigle, J.I. ed. The Canadian Institution of Mining and Metallurgy, special volume 11, de : CIM, 587 - 593.
- Ross, D.A. ve Degens, E.T., 1974, Recent sediments of the Black Sea : Degens, E.T. ve Ross, D.A. ed. The Black Sea - Geology, Chemistry and Biology de : AAPG, Memoir 20, 183 - 199-
- Ross, D.A., Uchpi, E., Prada, K.E. ve MacIrvine, J.C., 1974, Bathimetry and microtopography of Black Sea : Degens, E.T. ve Ross, DA. ed. The Black Sea - Geology, Chemistry and Biology de : AAPG, Memoir 20, 1 -10-
- Ross, A.D., Stoffers, P., ve Trimonis, E.S., 1978 Black Sea sedimentary framework : Initial reports of the Deep Sea Drilling Project, Volume 42, Part 2; Washington (U.S. Government Printing Office), 359-363.
- Rouzaud, J.N., Oberlin, A., and Trichet, J., 1979, Interaction of uranium and organic matter in uraniferous sediments : Douglas, A.G. ve Maxwell, JR. ed-, Advances in Organic Geochemistry de : Pergamon Press, Oxford, 784 s.
- Serebrennikov, V.S. ve Maksimova, I-G-, 1976, The deposition mechanism of uranium from mineral waters containing CO₂ : Geochemistry International, 13, 167 -173-
- Shimkus, K.M. ve Trimonis, E.S., 1974. Modern sedimentation in Black Sea : Degens, E.T. ve Ross, D.A. ed- The Black Sea - Geology, Chemistry and Biology de • AAPG, Memoir 20, 249 - 278.
- Simoneit, B.R., 1974, Organic analysis of Black Sea cores : Degens, E.T. ve Ross, DA. ed. The Black Sea - Geology, Chemistry and Biology de : AAPG, Memoir 20, 477 - 498.
- Smith, AY. ve Lynch, J.J., 1969, Field and laboratory methods used by the Geological Survey of Canada in geochemical surveys; No. 11, Uranium in Soil, stream sediment and water : Geol. Surv. Can. Paper 69 - 40, 9 s.
- Swain, F-M., 1963, Geochemistry of humus : Breger, I.A. ed. Organic geochemistry de : MacMillan, New York, 87 -147.
- Szalay, A., 1964, Cation exchange properties of humic acids and their importance in the geochemical enrichment of UO₂⁺⁺ and other cations : Geochimica et Cosmochimica Acta, 28(10), 1605-1614.
- Tatsumoto, M. ve Goldberg, E.D., 1959, Some aspects of marien geochemistry of uranium : Geochimica Cosmochimica Acta, 17, 201 - 208.
- Vine, J.D., Swanson, VE. ve Bell, K.G., 1958. The role of humic acids in the geochemistry of uranium : 2 nd Int. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy (Proc. Conf. Geneva) 2, United Nations, New York, 187-191.
- Volkov, I.I. ve Fomina, LS-, 1974, Influence of organic material and processes of sulfide formation on distribution of some trace elements in deep - water sediments of Black Sea : Degens, E.T. ve Ross, DA. ed- The Black Sea - Geology, Chemitrsy and Biology de : AAPG, Memoir 20, 456 - 476-
- Yazının geliş tarihi: Nisan 1983
- Yayıma verildiği tarih : Ocak 1984

TÜRKİYE JEOLOJİ KURUMU

BÜLTENİ

Şubat, 1983
February,

Cilt 26
Vol.

Sayı 1
no.

Bulletin of the Geological Society of Turkey

İÇİNDEKİLER (CONTENTS)

Hoyran Gölü (İsparta Büklümü dolayının tektoniği)
Tectonics of the Hoyran Lake (İsparta Bend) region

.....**Ali KOÇYİĞİT** 1

Pontidlerde Neo-Tetis'in kuzey kolunun açılmasına ilişkin sedimentolojik veriler

Sedimentological evidence for the opening of the northern branch of Neo - Tethys in the Pontides

Naci GÖRÜR, A.M. Celal ŞENGÖR, Remzi AKKÖK ve
.....**Yücel YILMAZ** 11

Büyük magnitudlü depremlerin episantr alanlarını önceden belirleyecek bazı jeolojik veriler

Geological criteria for the forecasting of epicentral areas of large magnitude earthquakes

.....**Aykut BARKA** 21

İstranca Masifi'ndeki maden yataklarının jeolojisi ve minerolojisi

Geology and mineralogy of the ore deposits of the Istranca Massif

.....**Mehmet Fevzi TANER ve Ahmet ÇAĞATAY** 31

Gördes volkanitlerinin (Manisa) petrolojisi ve kökenel yorumu

Petrology of the Gördes volcanics (Manisa) and their original implication

.....**Tuncay ERCAN** 41

Erzin ve Dört Yol Ovalarında yeraltı su düzeyi değişmelerinin yorumu

Interpretation of groundwater level fluctuation in Erzin and Dört Yol Plains

.....**Vedat DOYURAN** 49

Hamzaköy formasyonunun Çavda (Baküniyen) Bivalvleri, Gelibolu yarımadası

Tschauda (Bakunian) Bivalves of Hamzaköy formation, Gelibolu Peninsula

.....**Güler TANER** 39

Kuzey Anadolu Alt Jura (Liyas) Phylloceratidlerinin taksonomik revizyonu (II Bölüm)

Taxonomic revision of the Lower Jurassic (Liassic) Phylloceratids of northern Turkey (Part II)

.....**Füsun ALKAYA** 65

Özdirencin gerilme - yamulma ile ilişkisi

Relationship between resistivity and stress-strain

.....**Ahmet ERCAN** 73

Alanya batısındaki kıyılarda ilk C' tarihlendirmelerinin ışığında Geç Holosen tektonik hareketleri

First C¹⁴ datings and Late Holocene tectonic events on the Mediterranean coastline, west of Alanya, southern Turkey

.....**Dieter KELLETAT ve İlhan KAYAN** 83

TÜRKİYE JEOLojİ KURUMU

BÜLTENİ

Ağustos, 1983 Cilt 26 Sayı 2
August, Vol. no.

Bulletin of the Geological Society of Turkey

İÇİNDEKİLER (CONTENTS)

- Tamadağ (Kaman - Kırşehir) çevresinde Kaman Grubunun ve onunla sınırdış oluşukların karşılaştırmalı tektonik özellikleri
Tectonic features of the Kaman Group in comparison with those of its neighbouring formations around Tamadağ (Kaman - Kırşehir)
.....ihsan SEYMEN 89
- Menderes Grubu kayalarının temel - örtü ilişkisine yapısal bir yaklaşım (Selimiye - Muğla)
A structural approach to the basement - cover relationship of Menderes Group rocks (Selimiye - Muğla)
.....Ali ÖZTÜRK ve Ali KOÇYİĞİT 99
- Aladağ (Yahyalı - Çamardı) yöresi karbonatlı çinko - kurşun yatakları
Carbonate - bearing - zinc - lead deposits of the Aladağ (Yahyalı - Çamardı) region
.....Ahmet AYHAN 107
- Bitlis Masifi Avnik (Bingöl) Bölgesi metamorfik kayaların petrojenezi
Petrogenesis of metamorphic rocks in the Avnik (Bingöl) region, Bitlis Massif, Turkey
.....Cahit HELVACI 117
- Bitlis Masifi apatitli demir yataklarının jeolojisi ve oluşumu
Geology and genesis of the apatite - bearing iron deposits of the Bitlis
.....Burhan ERDOĞAN ve O. Özcan DORA 133
- Masif sülfid yataklarındaki piritlerin karakteristik iz element içerikleri
Characteristic trace element contents of pyrites from massive sulphide deposits
.....Nilgün GÜLEÇ ve Ayhan ERLER 145
- Denizli volkanitlerinin petrolojisi ve plaka tektoniği açısından bölgesel yorumu
Petrology and plate tectonic implications of Denizli volcanics
.....Tuncay ERCAN, Erdoğan GÜNEY ve Halil BAŞ 153
- Menderes masifi pelitik şistlerinin (yeşil şist fasiyesi) beyaz mikaları üzerine yeni veriler
New - data on the K - white micas from the Menderes massif (W Turkey) in greenschist facies metamorphism of pelitic schist
.....Muzaffer M. EVİRGEN 159
- Şarkışla (Sivas) güney - güneydoğusunun stratigrafisi ve jeolojik evrimi
Stratigraphy and geological evolution of the southeast of Şarkışla (Sivas)
.....Ergun GÖKTEN 167
- Çankırı havzasının batı kenarına ilişkin Üst Kretase ve Alt Tersiyer yaşlı çökellerde kaynak kaya incelemeleri
Investigation of the source rock within Upper Cretaceous and Lower Tertiary deposits at the western margin of the Çankırı basin (Central Turkey)
.....Güner ÜNALAN ve Bülent HARPUT 177
- Karadeniz'in güncel çökellerinde değişik uranyum analiz ve çözümleme yöntemlerinin, karşılaştırılması
Comparisons of different methods and selective extraction techniques in analysis of uranium in the Recent Black Sea sediments
.....Namık ÇAĞATAY 187

