

BALTİK DENİZİ GÜNCEL KAROT SEDİMANLARINDA AĞIR METAL PROFİLLERİ VE ÇEVRESEL FAKTÖRLER

Mustafa ERGIN
Orta Doğu Teknik Üniversitesi
Deniz Bilimleri Enstitüsü
Deniz Jeolojisi ve Jeofiziği Bölümü,
P.K. 28, Erdemli-İçel

ÖZET

Çevre kalkınmasının ve sanayileşmenin giderek arttığı Baltık Denizi'nin batı kıyılarında yer alan Eckernförder ve Geltinger Körfezlerinde titresim çekicileme (vibrohammer) yolu ile 202 ve 258 cm uzunluğunda iki karot örneği alınmıştır. Her karot 2 cm'lik dilimlere ayrılarak toplam 115 örnek elde edilmiş ve bunlar tane boyu, organik karbon, karbonat ve ağır metal analizlerine tabi tutulmuşlardır.

Ortalama % 21-32 kıl, % 61-66 silt ve % 2-17 kum tane boyu malzemelerden oluşan sediman örnekleri nemli iken gri-koyu yeşil-siyahimsi renkleri göstermekte, kötü bir şekilde kokmaktadır (H_2S içerikli) ve serbest oksijenin olmadığı anaerobik bir çökelme depolamada ortamını yansıtmaktadır. Örnekler ayrıca, açık deniz ortamlarına nisbeten çok daha fazla organik karbon (% 2.5 - 8.7 Org.C) içermektedirler.

Karotların üst 20-40 cm derinliklerinde aşağıdan yukarıya doğru büyük bir artış gösteren Cu, Pb, Zn, Cd, ve Hg miktarları karotların en üst tabakalarında maksimum değerlere ulaşarak burada karot baz seviyelerinin 1.6 ile 15 misli kadar daha fazladırlar. Bir taraftan örneklerde rastlanan kömür artıkları, diğer taraftan ise Cu-Pb-Zn-Cd-Hg miktarları arasında tespit edilen yüksek ve pozitif ilişkili katsayıları bu metal zenginleşmelerinin yoğunlukla çevrede kullanılan kömür yakıtlarından kaynaklandığını yanıtlamaktadır. Karot baz değerlerinin üstünde 0.7 ile 1.6 arasında artış gösteren Co, Cr, Mn, Fe ve Ni ise litojenik-diyajentik kaynaklara daha fazla uyum göstermektedirler.

Kıl tane boyu malzemeleri (Al içeren silikatlar dahil), Fe ve Mn bileşikleri ile karbonatlar en fazla tutan fraksiyonlar olarak belirlenmiştir.

GİRİŞ

Çevre kirliliğinin yoğun olduğu kıyı bölgelerde doğa değerlerinin üzerinde artış gösteren ağır metal miktarlarının kısmen de olsa çevresel kalkınmadan kaynaklandığı birçok Araştırmacı tarafından kanıtlanmaktadır (Förstner ve Wittman, 1979).

Bu çalışmanın amacı Baltık Denizi'nin batı kıyılarında çökelen sedimanların doğal ve antropojenik metal miktarlarını tespit etmek ve bu metallerin sedimanlarda hangi faktörler tarafından kontrol edildiğini araştırmaktır.

ÖRNEKLEME VE ÇALIŞMA YÖNTEMLERİ

"Senckenberg" gemisi ile 1978'de Baltık Denizi'nin batısına yapılan bir araştırma seferinde Eckernförder ve Geltinger Körfezlerinden (20 m su derinliği) titresim çekicileme yöntemi ile 202 ve 258 cm uzunluğunda iki karot örneği alınmıştır (Şekil 1).

Güvertede 2 cm'lik dilimlere ayrılan karotlardan elde edilen toplam 115 sediman örneği üzerinde tane boyu, karbonat, organik karbon ve ağır metal analizleri yapılmıştır. Kum tane grupları 0.063 mm'lik eleklerde toplanan örneklerin çamur fraksiyonları (0.063 mm'den küçük taneler) çökelme silindirlerinde kıl ve silt tane gruplarına ayrılmışlardır. Toplam karbonat miktarları kurutulmuş ve öğütülmüş örnekler üzerinde gazometrik yönteme tayin edilmiş sonuçlar ise % $CaCO_3$ olarak değerlendirilmiştir. Toplam Organik karbon tayini için örnekler kuru yakma (850-1050°C) tabi tutulmuş ve gazkromatografisi prensibine dayanan bir CHN - O/S Element Analize Edici ile ölçülmüştür. Fe, Mn, Ni, Cu, Pb, Cd ve Cd ölçümü için örnekler konsantrasyon nitrik asid ile 110°C de çözündürülmiş ve Atomik Absorbsiyon Spektrometresi ile ölçülmüştür. Co ve Cd grafit kütvette alevsiz AAS diğer metaller ise alevli AAS ile ölçülenken, civa özel bir yöntemle (Hatch ve Otto, 1968) tayin edilmiştir. Kimyasal analizler "Rhine" ve "Estuary" referans standard sedimanlar ile kontrol edilmiştir.

TANE BOYU, KARBONAT VE ORGANİK KARBON DAĞILIMI

Karot EB(Eckernförder Bucht) sedimanlarında tane boyu dağılımı % 32 kıl, % 61 silt ve % 2 kum olup, bu oran karot GB(Geltinger Bucht) sedimanlarında % 21 kıl, % 61 silt ve % 17 kum dur (Şekil 2).

Coğulduğunu organizma kabuk ve kalıntıların oluşturduğu karbonat miktarları, Karot EB sedimanlarında toplam % 1-3.8 olup, karot GB sedimanlarında ise % 1-2.5 arasında değişmektedir (Şekil 2).

Toplam organik karbon karot EB sedimanlarında % 4.2-6.6 arasında değişirken, bu oran karot GB sedimanlarında % 2.5-8.7'ye kadar varmaktadır (Şekil 2). Çalışma alanında ölçülen bu yüksek organik karbon değerlerini oluşturan sedimanların başlıcalarını yüksek ilkesel üretim (Kühlmorgen-Hille, 1965) ile sediman birikme hızı (yilda 2-3 mm) teskil etmektedir. Bundan başka, karasal kırımlı organik maddeler ile endüstriyel ve kentsel atık suların ihtişi organik maddelerde (Köndler, 1963; Horstman, 1972) deniz tabanına doğrudan veya veya diğer askı yükleriyle birlikte çökmektedirler. Bir taraftan Baltık Denizi'nin kuytu körfezlerinde nemiyeve serbest oksijenin çok düşük olduğu çökelme ortamları, diğer taraftan ise yüksek sediman birikme hızı organik maddelerin yeterince ayrıp bozusmasına mani olmakta ve sonuçta, çalışma alanında da olduğu gibi aerobik koşulların gelişmesine neden olmaktadır.

KAROTLARDA AĞIR METAL ZENGİNLEMESİ

Şekil 3 ve 4'de de görüldüğü gibi ağır metallerin çoğu karotların 20-40 cm'den daha derin kısımlarında genelde sabit(baz) değerler verirken, üst kısımlarda yukarıda doğru ani artış göstererek yüzeye (0-2 cm) maksimum değerlere kadar ulaşmaktadır.

Karotların üst kısımlarında (0-2 cm) ölçülen maksimum ağıt metal miktarlarının alt tabakalardaki sabit baz değerleriyle karşılaştırıldığında Civa'nın 15 ve 3.5, Kadmiyum'un 4.2 ve 7.6, Çinko'nun 2.8 ve 2.6, Kursun'un 2.4 ve 2.6, Bakır'ın 1.8 ve 1.4, ve Nikel'in 1.4 ve 1.6 kat arttığı görülmektedir. Bu zenginleşmelerin katsayıları ise Kobalt içte 0.7 ve 1.1, Mangan içte 0.7 ve 1.5 ve Zinc içte 0.7 ve 1.5 kat artmaktadır.

incelenen karotlarda hesaplanan ve baz değerlerinin üstünde 1.6 ile 15 kat artış gösteren Civa, Kadimiyum, Cinko, Kursun, ve kısmen Bakır miktarlarının sadece doğal yani litojenik-biojenik-terrijenik malzemelerle izah edilemeyeceği muhakkaktır. Buna karşın zenginleşme katsayıları 0.7-1.6 arasında değişen Kobalt, Manganez, Demir ve kısmen Nikel'in çoğunlukla litojenik-biojenik-diyajenetik olaylarla ilişkili olduğu sanılmaktadır.

Dominik (Müller ve diğ. 1980'e bakınız, ve kişisel bildiri) tarafından yapılan Kursun - 210 yaşı tayini ağır metallerin zenginleştiği karot üst kısımlarının tahrımin son 150 yıldır depolandığını ortaya çıkarmaktadır.

CINKO, KURSUN, KADIMIYUM, CIVA VE BAKIR ARASINDAKI İLİŞKİLER

Metallerin kaynağını ve/veya birbirleriyle olan kökene dönük ilişkilerini istatistiksel yoldan izah edebilmek için, ağır metal, kıl, alüminyum, organik karbon ve karbonat değişkenleri birbirleriyle karşılıklı ilişkiye tabi tutulmuştur. Tablo 2'de gösterildiği gibi Hg, Zn, Cd, Pb, ve Cu bu çalışmada test edilen en yüksek pozitif karsılıklı-ilişki-katsayılarına (correlation coefficient) ($0.1 \leq r \leq 0.99.8$, $r = 0.603$ ve 0.866) sahiptirler. Bu metaller arasındaki böyle bir ilişki daha önce de Kuzey Denizi'nde Förstner ve Reineck (1974) ve Baltık Denizi'nde Suess ve Erlenkeusser (1975) tarafından test edilmiştir. Bu arastırmacılarından Suess ve Erlenkeusser, Cd, Pb, Zn, ve Cu, metallerinin fosil yakacak atıklarında (örneğin kömür külükleri) zenginleştiğini ve dolayısıyla bu metallerin yüzey sedimanlarında artış göstermesine çevresel kalkınma ve gelişen sanayileşmenin sebebi olduğunu belirtmişlerdir.

Çalışma alanlarında da böyle bir sonuca varmak mümkündür. Örneğin, karotların üst 20 cm'de yukarıya doğru artan kömür atıkları, Zn, Cd, Pb, Hg, ve Cu zenginleşmelerinin kısmen de olsa çevrede artan kömür kullanımından kaynaklandığını biraz bir şekilde ortaya koymaktadır.

AGIR METAL BAĞLAYICILERİ

Çok sayıda arastırmacının belirttiği gibi, Demir, Manganez, Organik, Karbonat ve Alüminyum fazları deniz sedimanlarında ağır metal tutan en önemli bağlayıcılardır. Demir ve Manganez oksit/hidroksitleri, denizsel, karasal ve endüstriyel, kentsel organik maddeler veya atıkları, karbonat mineraleri, kıl mineralerleri gibi alüminyum bileşikleri bu fazların belli başlı temsilcileridir.

İncelenen karot sedimanlarında böyle bir ilişkiye belirleyebilmek için değişkenlerin karşılıklı-ilişki katsayılarından faydalananmıştır. Tablo 2'de görüldüğü gibi alüminyum bileşikleri (çoğunlukla kıl mineraleri), karbonatlar, organik karbon, yani organik maddeler ağır metallerin sedimanlara bağlılığı en önemli fraksiyonları temsil etmektedirler.

AGIR METAL KAROT BAZLARI VE SEYL ORTALAMASI

Sediman kirliliği çalışmalarında ölçülen ağır metal miktarlarının doğal yani litojenik, terrijenik, biojenik v.s gibi malzemelerden ne derece etkilendığını ve doğal kaynaklarla olabilecek ilişkili arastırılmak için birçok arastırıcı çamurlu silisik sedimanlara çevresel kırılgınlık etkilememiş ve eski jeolojik devirlerde oluşmuş seyl kayalarını seçmektedirler. Zira seyllerin mineralojik ve kimyasal bileşenleri silisik-çamurlu sedimanlarla genel olarak uyum içindedirler.

İncelenen karot sedimanlarının seyllerle mukayese edildiğinde, Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, ve Hg için test edilen karot bazlarının genelde düşük buna karşın Pb ve Ed bazlarının yüksek olduğu gözle carpmaktadır (Table 1'e bakınız).

SONUÇ

Bu çalışmada elde edilebilen sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

- 1) Coğunlukla çamur tane boyu malzemelerden oluşan ve Eckernförder (Karot EB) ve Geltinger (Karot GB) Körfezlerinden alınan sedimanlar organik maddece zengin olup, çok az karbonat ihtiwa etmektedirler.
- 2) Karotların orta ve alt kısımlarında genelde önemli bir değişim göstermeyen metal değerlerin burada doğal/baz seviyeleri oluştururken, karotların üst kısımlarında (üst 20-40 cm'de) yukarıya doğru devamlı artarak yüzeye (0-2 cm) en yüksek değerlere ulaşmaktadır.
- 3) Karotların alt ve üst kısımlarındaki metal miktarları birbirleriyle mükayese edildiğinde, Civa'nın 15 ve 3.5, Kadimiyum'un 4.2 ve 7.6, Cinko'nun 2.9 ve 2.5, Kursun'un 2.4 ve 2.6 ve Bakır'ın 1.8 ve 1.4 kat daha fazla yüzey sedimanlarında zenginleştiği ve bu metal artışlarının az veya çok bölgeli gelişen kentleşme ve sanayileşmeden kaynaklandığı görüşüne varılmaktadır.
- 4) Co, Cr, Mn, Fe ve Ni için test edilen ve 0.7 ile 1.6 arasındaki zenginleşme katsayıları bu metallerin umumiyetle doğal kayaklı olduğunu ve dağılımlarıının litojenik-diyajenetik-biojenik değişkenleri tarafından kontrol edildiği saptanmaktadır.
- 5) Kıl mineralerleri, Fe/Mn bileşikleri ve karbonatlar önemli metal bağlayıcılarıdır.

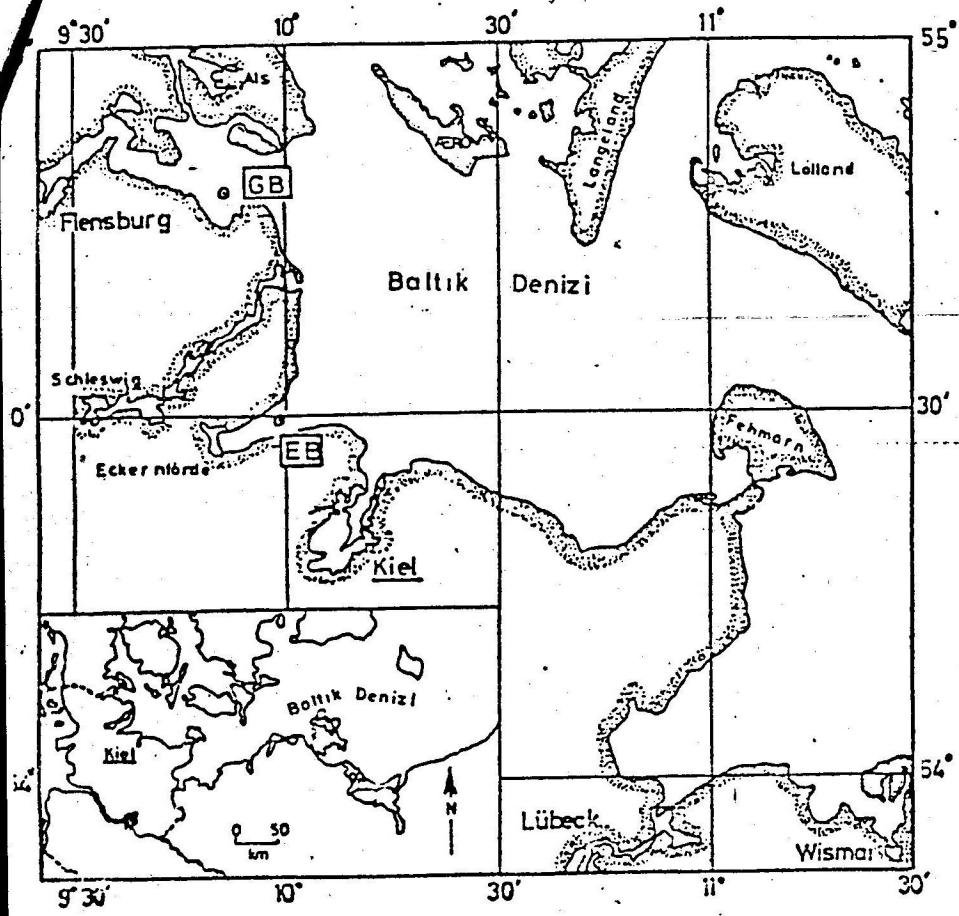
KAYNAKLAR

- Förstner, U., H.E. Reineck, 1974: Die Anreicherung von spuren elementen in den rezenten Sedimenten eines Profilkernes aus der Deutschen Bucht, Senckenbergiana Marit. 6, 175-184.
- Förstner, U., G.T.W. Wittman, 1979: Metal Pollution in the Aquatic Environment, Springer, Heidelberg, 486 p.
- Hatch, W.R., W.L. Ott, 1968: Bestimmung von Quecksilber in waessriger phase mit Hilfe der flammenlosen Atomabsorption, Anal. Chem., 40, 2085-2095.
- Horstman U., 1972: Ueber den Einfluss von häuslichen Abwässern auf das Plankton, in der Kieler Bucht, Kieler Meeresforsch., 28, 178-198.
- Kaendler R., 1953: Hydrographische Untersuchungen ueber die Abwasserbelastung der Flensburger Förde, Kieler Meeresforsch., 19, 142-158.
- Kühlmorgen-Hille G., 1965: Qualitative und quantitative Veränderungen der Bodenfauna der Kieler Bucht in den Jahren 1953-1965, Kieler Meeresforsch., 21, 167-192.
- Müller G., Dominik J., Reuther R., Malisch R., Schulte E., Acker, L., Irion G., 1980: Sedimentary record of environmental pollution in the western Baltic Sea, Naturwissenschaften, 67, 595-600.
- Suess E., Erlenkeusser H., 1975: History of metal pollution and carbon input in Baltic Sea sediments, Meyniana, 27, 63-75.
- Jurekian K.K., Wedepohl K.H., 1961: Distribution of the elements in some major units of the earth's crust, Bull. Geol. Soc. America, 72, 175-192.

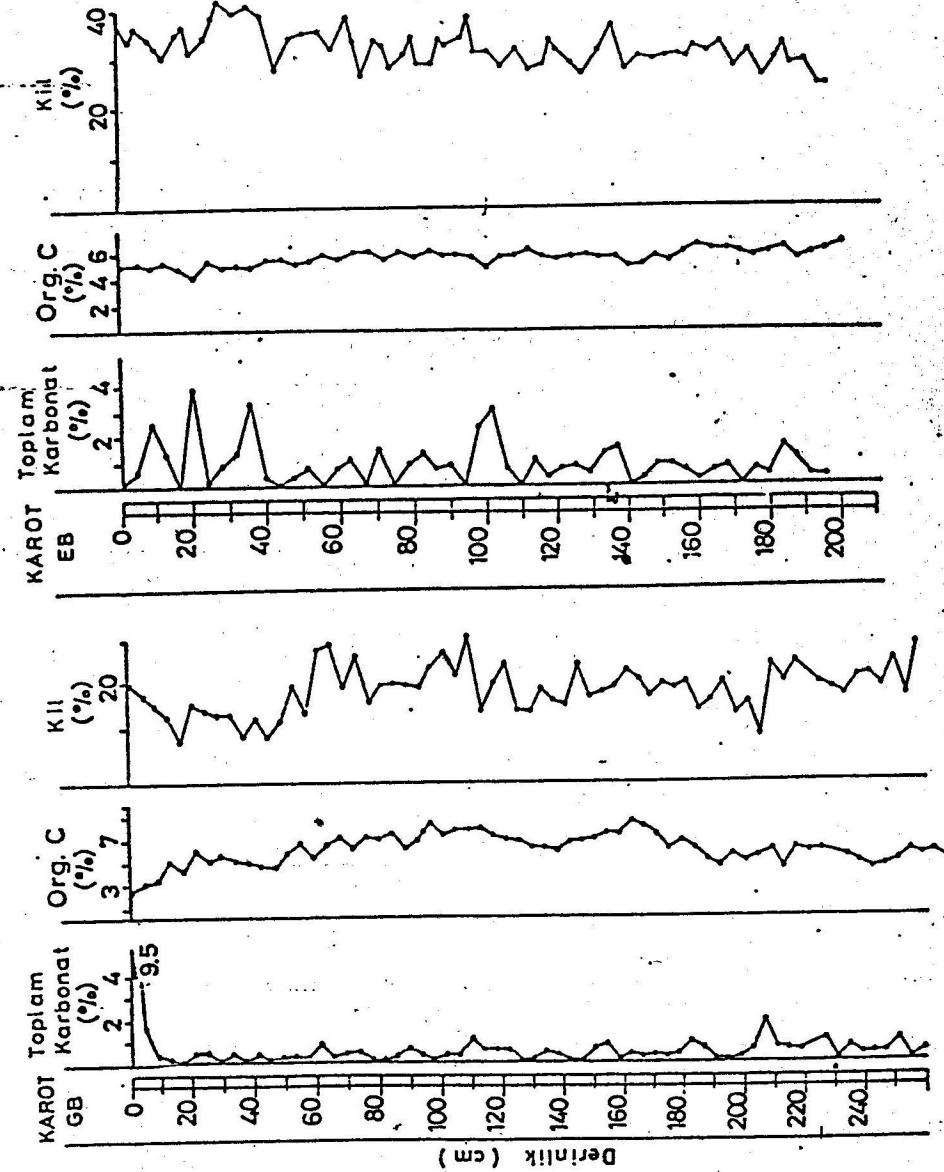
ot EB ve GB'de HNO_3 'de çözündürülerek ölçülen metal miktarları-
bazi istatistiksel verileri; yüzey ($0-2 \text{ cm}$) ve baz ($20-40 \text{ cm}^2$ nin
tında) metal değerleri; ve yüzey/baz oranlarından elde edilen
metal zenginleşme katsayıları. Seyllerde ölçülen ortalama miktar-
lar Turekian ve Wedepohl 1961'den alınmıştır.

	Değişim Aralığı	Ort.	Standard Sapma	Yüzey	Baz	Zenginleşme Katsayısı
Fe (%)						
Karot EB	3.55-4.12	3.89	0.13	4.12	3.88 - 0.24	1.07
Karot GB	2.05-3.25	2.52	0.24	3.15	2.65 - 0.50	1.18
Seyller					4.7	
Mn (ppm)						
Karot EB	468-1562	790	198	544	780 - 195	-0.7
Karot GB	180-500	299	65	444	302 - 122	1.47
Seyller					850	
Cr (ppm)						
Karot EB	30-49	32	3	42	33 - 3	1.3
Karot GB	14-30	23	2	30	23 - 5	1.3
Seyller					90	
Co (ppm)						
Karot EB	7.5-16.2	11.8	2	8.5	11.8 - 4.3	0.7
Karot GB	4.7-10.5	7.2	1.4	8.2	7.6 - 2.9	1.1
Seyller					19	
Ni (ppm)						
Karot EB	23-43	32	4	42	29 - 6	1.4
Karot GB	26-44	31	3	44	28 - 10	1.6
Seyller					68	
Cu (ppm)						
Karot EB	20-44	26	4	44	25 - 5	1.8
Karot GB	17-34	22	3	30	22 - 4	1.4
Seyller					45	
Zn (ppm)						
Karot EB	87-285	110	41	285	100 - 12	2.9
Karot GB	38-172	66	25	160	63 - 24	2.5
Seyller					95	
Pb (ppm)						
Karot EB	35-107	49	16	107	44 - 9	2.4
Karot GB	18-62	25	9	62	24 - 6	2.6
Seyller					20	
Cd (ppm)						
Karot EB	0.16-1.72	0.52	0.32	1.72	0.41 - 0.10	4.2
Karot GB	0.39-2.98	0.84	0.41	2.21	0.79 - 0.29	7.6
Seyller					0.30	
Hg (ppm)						
Karot EB	0.05-0.76	0.30	-	0.76	0.05 - 0.02	15
Karot GB	0.05-0.24	0.14	-	0.18	0.05 - 0.02	3.5
Seyller					0.4	
Al ₂ O ₃ (%)						
Karot EB	9.91-12.37	10.80	0.65	11.08	10.85 - 0.9	1.0
Karot GB	7.70-10.86	8.65	0.49	10.86	8.55 - 0.7	1.3

Tablo 2. Eckernförde (üstte) ve Geltinger(altta) karot sedimantasyonlarında ölçülen ağır metal, kil, alüminyum, organik karbon ve karbonat miktarlarının karşılıklı ilişkilerini gösterir katsayı matriksi. Altı çizilen katsayılar negatif ilişkiye göstermektedir.

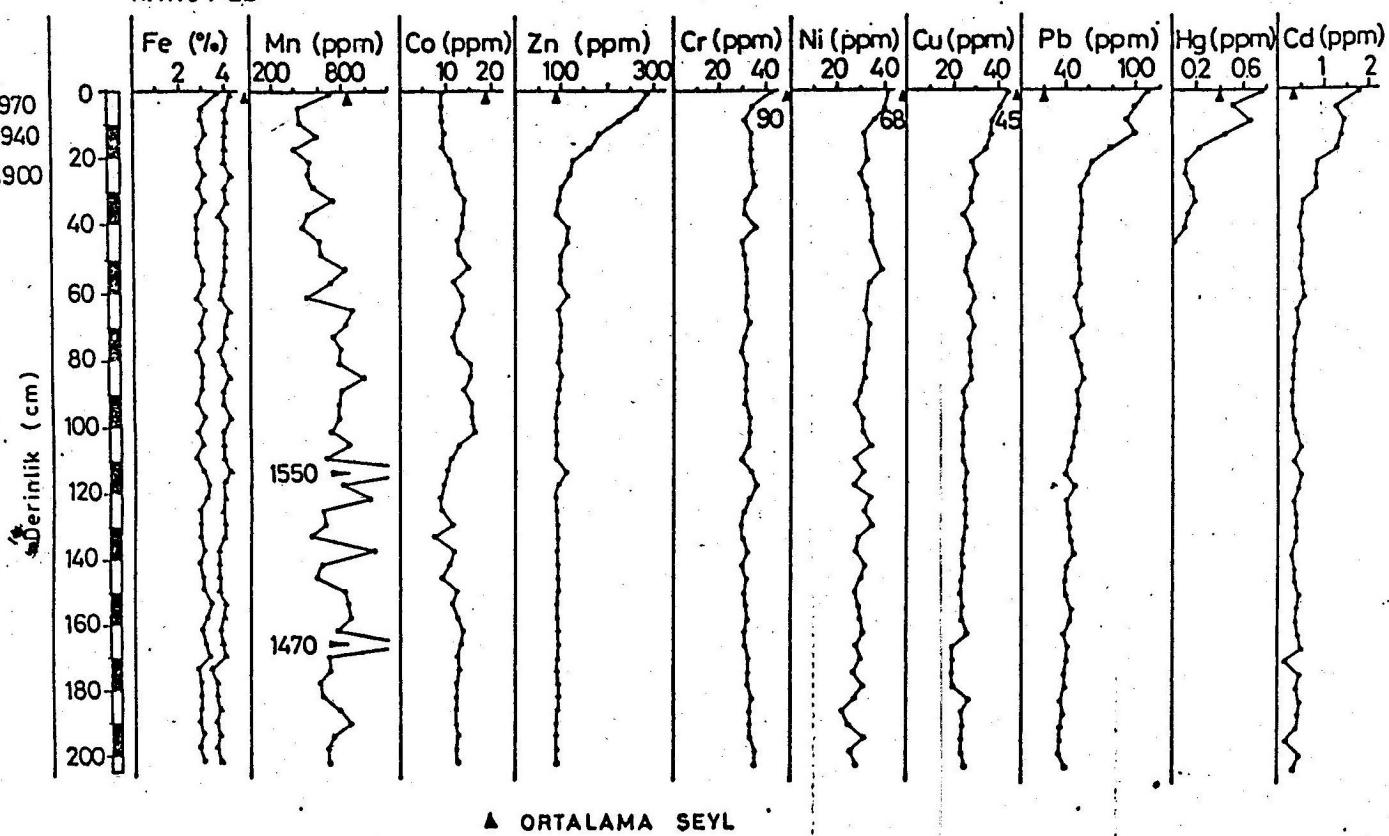


Şekil 1. Çalışma alanı Baltık Denizi'nde karot örnekleme istasyonları.



Sekil 3. HNO_3 'de çözündürülmüş ağır metallerin karot EB'de düşey dağılımı. Yaş yöntemi ile yapılmıştır. Ortalama Seyl değerleri Turekian ve Wedepohl, 1961'den alınmıştır.

KAROT EB



Sekil 4. HNO_3 'de çözündürülmüş ağır metal miktarlarının karot GB'de düşey dağılımı. Yaşı tayini Kurgun-210 yöntemi ile yapılmıştır. Ortalama Seyl değerleri Turekian ve Wedepohl, 1961'den alınmıştır.

KAROT GB

