

# KARADENİZ VE BALTİK DENİZİ'NDE OKSİJEN AZLIĞI SONUCU GELİŞEN DENİZ TABANI BİYOJEOKİMYASAL SÜREÇLERİ

Mustafa Yücel<sup>a</sup>, Stefan Sommer<sup>b</sup>, Andrew W. Dale<sup>b</sup>, Caroline Slomp<sup>c</sup>, Sinan Arkin<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Deniz Bilimleri Enstitüsü, Mersin, Türkiye

<sup>b</sup>GEOMAR Helmholtz Centre for Ocean Research Kiel, Kiel, Almanya

<sup>c</sup>Utrecht Üniversitesi, Yer Bilimleri Bölümü, Utrecht, Hollanda

(muyucel@metu.edu.tr)

## ÖZET

Hem kıyısız hem de açık denizlerde az oksijenli ve oksijensiz (anoksik) alanların genişlemesi biyojeokimyasal döngüleri ve ekosistem yapısını geri dönüşsüz biçimde etkilemektedir. Bu değişimin hangi yöne doğru ve ne hızla olacağı önemli bir sorudur; zira anoksik denizler ve çökeller besin element döngüsünün hızlandığı, metal mobilizasyonunun başladığı ve organik karbonun depolandığı alanlar olmasıyla öne çıkar. Bu bağlamda, değişik coğrafyalardaki anoksik-sülfidik denizlerin biyojeokimyasallarının karşılaştırmalı çalışılması önem kazanmaktadır. Bu bildiriye konu olan çalışmada, pelajik oksijen azlığı görülen sistemler olan Karadeniz ve Baltık Denizlerinde çoklu karot ile bozulmadan örneklenebilen sediman-dip suyu arayüzeyini voltammetrik mikrosensörleri de içeren geniş bir analitik yaklaşımla çalıştık, multi-parametrik biyojeokimyasal veri setleri oluşturduk ve bununla beraber sediman-su arayüzeyi akıllarını ortaya koyduk. Baltık Denizi (Gotland Baseni) kemoklini altındaki yüzey sedimanlarında sülfür döngüsünün baskın olduğu ve dip suyuna ciddi miktarlarda hidrojen sülfür girişi olduğu gözlemledik (2.7 to 3.4 mmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>). Sediman yüzeyinde bu akıyı sülfür okside eden mikrobiyal filmler tüketirken, sediman derinliklerinde ise artan çözünmüş demir miktarı sülfürü demir-sülfür (nano)mineralleri olarak çöktürmektedir. Karadeniz suboksik tabaka sedimanlarında ise hidrojen sülfür birikimi minimaldir; zira burada demir ve mangan indirgenmesi baskın süreçtir ve bunların katı faz ve çözünmüş türleri yüksek miktarlarda bulunur hatta dip suyuna giriş yapar. Karadeniz ve Baltık'daki hayli farklı suboksik biyojeokimyasal davranışı sistemlerin hidrodinamik farklılıklarıyla açıklıyoruz: Baltık Denizi kemoklini atmosferik işleyişin de etkisiyle daha dinamik bir davranış sergilerken (hatta zaman zaman tamamen ortadan kalkarken) Karadeniz kemoklini (suboksik tabaka) daha kararlı bir yapı sergilemektedir. Bu temel farklılık da Karadeniz suboksik tabakasında metal döngüsünün gelişmesini ve çökeltide bu döngüyü sürdürecektir miktarda katı faz metal oksitlerinin birikmesini sağlar. Gotland Baseni'nde ise bu mekanizmanın yerine sülfür döngüsünün baskın oluşu sonucu sediman-su arayüzeyinde yüksek hidrojen sülfür akıları oluşur ve bu biyojeokimyasal sonuç Baltık Denizi tabanında geniş alanların kemoseptik bakteri filmleri ile kaplı olmasını açıklar.

**Anahtar Kelimeler:** Redoks, voltammetri, oksijen, sülfür, demir, mangan

# ANOXIA-DRIVEN SEAFLOOR BIOGEOCHEMICAL PROCESSES IN THE BLACK AND BALTIC SEAS

Mustafa Yücel<sup>a</sup>, Stefan Sommer<sup>b</sup>, Andrew W. Dale<sup>b</sup>, Caroline Slomp<sup>c</sup>, Sinan Arkin<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Middle East Technical University, Institute of Marine Sciences, Erdemli, Mersin, Turkey

<sup>b</sup>GEOMAR Helmholtz Centre for Ocean Research Kiel, Kiel, Germany

<sup>c</sup>Utrecht University, Department of Earth Sciences, Utrecht, the Netherlands

(muyucel@metu.edu.tr)

## ABSTRACT

The ongoing expansion of low-oxygen zones in coastal and deep seas will irreversibly change biogeochemical flows and ecosystem structure. A central challenge in marine biogeochemistry is to predict the direction of this change, since low-oxygen (suboxic to anoxic) waters and sediments are complex hotspots of nutrient recycling, metal mobilization and sequestration of organic carbon. Moreover, modern suboxic/anoxic basins are analogs of the ancient global ocean that presumably had a pelagic oxidation-reduction (redox) gradient. In this context, comparative analyses of biogeochemical processes in geographically distinct basins could provide new insights on the drivers of anoxic ocean processes. Here we present high-resolution biogeochemical profiles generated from voltammetric microsensors and discrete measurements along a benthic redox gradient in Baltic and Black Seas, both being coastal productive seas with pelagic anoxia. Our results point to a unique sulfur cycling in Baltic Sea (Gotland Basin) chemocline where H<sub>2</sub>S accumulation was limited to the uppermost 100-150 mm of the sediment and moderated by bacterial oxidation at the surface (sulfide consumption 2.7 to 3.4 mmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) and FeS nanomineral precipitation in deeper layers. In contrast, a similar transect encompassing a benthic redox gradient in the western Black Sea indicated little sulfide accumulation in suboxic sediment porewaters. Instead, high mobility of iron and manganese were detected, with manganese effluxes to the water column. We propose that the different suboxic geochemical pattern is due to the different dynamics of the chemoclines of the two basins: the Baltic Sea is subjected to a stronger atmospheric forcing which results in a more dynamic pelagic redox interface (frequent overlap of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S) while the Black Sea has a more stable and thicker chemocline without an overlap of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S. This results in the development of a tightly coupled iron-manganese cycling in the Black Sea with the gradual accumulation of solid phase metal oxides to sustain the benthic metal shuttle. On the other hand, the Gotland Basin suboxic sediments are less enriched in metals, yielding high sulfide fluxes at the sediment-water interface that sustains an extensive presence of chemosynthetic seafloor bacterial mats.

**Keywords:** Redox, voltammetry, anoxia, sulfur, iron, manganese