

2005-338

TÜBİTAK

TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNOLOJİK ARAŞTIRMA KURUMU
THE SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL RESEARCH COUNCIL OF TURKEY

Çevre, Atmosfer, Yer ve Deniz Bilimleri Araştırma Grubu
Environment, Atmospheric, Earth and Marine Sciences Research Grant Group

96543

US –Turkish – Ukraine Collaborative Research in the Black Sea

**PROJE NO: 101Y105 (NSF) projesi
Final Raporu**

**Doç. Dr. Semal YEMENİCİOĞLU
(Proje Yürütücü)**

**ODTÜ Deniz Bilimleri Enstitüsü
Erdemli - Mersin
Haziran 2005**

1. Önsöz

Bu çalışmada Karadeniz su kolonu ve sedimandaki redoks değişimlerine duyarlı metallerin derişimleri ölçülmüş ve dağılımları incelenmiştir. Ayrıca moleküler genetik tekniği kullanılarak Karadeniz zooplanktonunun farklılaşmasının araştırılması da bu projenin bir parçasını teşkil etmektedir. Bu proje için gerekli maddi destek Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) ve NSF (Amerika) tarafından sağlanmıştır.

İÇİNDEKİLER

1. Önsöz	3
2. Özeti	7
3. GİRİŞ	9
4. Yöntemler	10
1.1 Karadeniz su kolonunun okzik/sub-okzik/anokzik katmanlarından alınan askı yükte ve sedimanlardaki redoks metallerinin ölçümü	11
1.1. Asılı katı maddedeki elementlerin su kolonundaki dağılımı	15
1.1.1 Aluminyum	15
1.1.2 Titanyum	16
1.1.3 Uranyum	16
1.1.4 Mangan	16
1.1.5 Kobalt	17
1.1.6 Molibden	17
1.1.7 Demir	18
1.1.8 Krom	18
1.1.9 Vanadyum	18
1.1.10 Nikel	19
1.1.11 Baryum	19
1.1.12 Bakır	19
1.1.13 Çinko	20
1.1.14 Kadmiyum	20
1.1.15 Gümüş	20
1.1.16 Kurşun	21
1.2 Sediman örnekleri	21
5. Moleküler genetik teknaklı kullanılarak Karadeniz zooplanktonunun farklılaşmasının araştırılması:	22
6. SONUÇLAR	23
7. REFERANSLAR	64

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 1. Örnekleme yapılan istasyonların konumları R/V Bilim.	12
Şekil 2a Örnekleme yapılan istasyonlar a-R/V Knorr.LEG 1	13
Şekil 2b. Örnekleme yapılan istasyonlar (R/V Knorr Leg 2) .	14
Şekil 3. Partiküler Al, O ₂ H ₂ S ve PO ₄ -fosfatın δ _t 'ye bağlı olarak düşey dağılımı.	25
Şekil 4. Partiküler Ti, O ₂ H ₂ S ve PO ₄ -fosfatın δ _t 'ye bağlı olarak düşey dağılımı.....	26
Şekil 5. Partiküler U, O ₂ H ₂ S ve PO ₄ -fosfatın δ _t 'ye bağlı olarak düşey dağılımı.	27
Şekil 6. Partiküler Mn, O ₂ H ₂ S ve PO ₄ -fosfatın δ _t 'ye bağlı olarak düşey dağılımı.....	28
Şekil 7. Partiküler Co, O ₂ H ₂ S ve PO ₄ -fosfatın δ _t 'ye bağlı olarak düşey dağılımı.	29
Şekil 8. Partiküler Mo, O ₂ H ₂ S ve PO ₄ -fosfatın δ _t 'ye bağlı olarak düşey dağılımı.....	30
Şekil 9. Partiküler Fe, O ₂ H ₂ S ve PO ₄ -fosfatın δ _t 'ye bağlı olarak düşey dağılımı.	31
Şekil 10 Partiküler Cr, O ₂ H ₂ S ve PO ₄ -fosfatın δ _t 'ye bağlı olarak düşey dağılımı.	32
Şekil 11. Partiküler V, O ₂ H ₂ S ve PO ₄ -fosfatın δ _t 'ye bağlı olarak düşey dağılımı.	33
Şekil 12. Partiküler Ni, O ₂ H ₂ S ve PO ₄ -fosfatın δ _t 'ye bağlı olarak düşey dağılımı.	34
Şekil 13. Partiküler Ba, O ₂ H ₂ S ve PO ₄ -fosfatın δ _t 'ye bağlı olarak düşey dağılımı.	35
Şekil 14. Partiküler Cu, O ₂ H ₂ S ve PO ₄ -fosfatın δ _t 'ye bağlı olarak düşey dağılımı.	36
Şekil 15. Partiküler Zn, O ₂ H ₂ S ve PO ₄ -fosfatın δ _t 'ye bağlı olarak düşey dağılımı.	37
Şekil 16. Partiküler Cd, O ₂ H ₂ S ve PO ₄ -fosfatın δ _t 'ye bağlı olarak düşey dağılımı.	38
Şekil 17. Partiküler Ag, O ₂ H ₂ S ve PO ₄ -fosfatın δ _t 'ye bağlı olarak düşey dağılımı.	39
Şekil 18. Partiküler Pb, O ₂ H ₂ S ve PO ₄ -fosfatın δ _t 'ye bağlı olarak düşey dağılımı.	40

TABLALARIN LİSTESİ

- Çizelge 1.** MESS1 referans maddesinde ölçülen ve kabul edilen metal derişimleri.
- Çizelge 2.** Kara Deniz referans sedimanında ölçülen elementlerin derişimleri.
- Çizelge 3.** Supor 800 filtreleri ile (polyethersulfone membrane, 142 mm, 0.8 µm) toplanan örneklerin istasyon konumları.
- Çizelge 4.** İstasyon L27 – L18'de (Kıyı istasyonu) askı yükteki Me/Al oranları
- Çizelge 5.** İstasyon L50 – L20'de (Geçiş istasyon) askı yükteki Me/Al oranları
- Çizelge 6.** İstasyon M10 – L41 (Açık istasyon) askı yükteki Me/Al oranları
- Çizelge 7.** İstasyon B1 (Kıyıistasyon) askı yükteki Me/Al oranları
- Çizelge 8.** Karadeniz'den alınan sedimanda ölçülen metal derişimleri.
- Çizelge 9.** Karadenizden alınan sedimandaki Me/ Al oranları.
- Çizelge 10.** Tuna Nehri deltasından alınan sedimanlardaki ağır metal derişimleri.
- Çizelge 11.** Nuclepore membran filtrelerde (142 mm çaplı, 1.0 µm göz açıklığı) ölçülen metal değerleri.
- Çizelge 12.** Nuclepore membran filtrelerde (142 mm çaplı, 1.0 µm göz açıklığı) ölçülen metal değerleri.
- Çizelge 13.** Millipore membran filtrelerde (142 mm çaplı, 1.0 µm göz açıklığı) ölçülen metal değerleri.
- Çizelge 14.** SUPOR membran filtrelerde (142 mm çaplı, 0.8 µm göz açıklığı) ölçülen metal değerleri.
- Çizelge 15.** NITEX naylon filtrelerde (142 mm çaplı, 53 µm göz açıklığı) ölçülen metal değerleri .
- Çizelge 16.** QMA quartz micro fiber filtreler (142 mm çaplı, 1.0 µm göz açıklığı) ölçülen metal değerleri.
- Çizelge 17.** QMA quartz micro fiber filtrelerde (142 mm çaplı, 1.0 µm göz açıklığı) ölçülen metal değerleri.
- Çizelge 18.** Nuclepore membran filtrelerde (25 mm çaplı, 1.0 µm göz açıklığı) ölçülen metal değerleri.
- Çizelge 19.** QMA quartz micro fiber filtrelerde (25 mm çaplı, 1.0 µm göz açıklığı) ölçülen metal değerleri.
- Çizelge 20.** Yer kabuğunda ölçülen elementlerin derişimleri.

2. Özет

Bu çalışmada batı Kara Deniz'in su kolonundan alınan askı yükteki ve sedimandaki (çökeldeki) redoks değişimlerine duyarlı toplam 16 elementin (redoks elementlerin) dağılımları ve derişimleri ölçülmüştür. Ayrıca Türkiye kıyılarından Kara Deniz'e dökülen nehirlerden ve Tuna Nehirinden de askı yük örnekleri toplanmış ve analizleri yapılmıştır. Örneklerle birlikte referans maddelerin de analizleri yapılmış ve yapılan ölçümlerin tekrarlanabilirliği (relative precision) çoğu metal için %5-7 arasında hesaplanmıştır. Derişimleri diğer elementlere kıyasla oldukça düşük olan Ag ve Cd için ölçümlerin tekrarlanabilirliği (relative precision) %10 olarak hesaplanmıştır.

Askı yük örnekleri R/V Bilim ve R/V Knorr gemilerinin Karadenize yaptığı araştırma seferlerinde toplanmıştır. Örnek toplanan istasyonların konumları Şekil 1 ve Şekil 2'de gösterilmiştir. Örneklerin büyük bir kısmı yerinde filtreleme yapan özel dalgaç pompalarla toplanmış, bazıları ise rozet örnekleyicilerle alınıp geminin laboratuvarında vakum uygulanarak filtrelerden süzülmüştür. Nehir örnekleri nehir kıyısından alınmış ve filtrelerden süzülmüştür. Sediman "örnekleri ise box-corer" ile alındı. Bu çalışmada toplanan verilerin değerlendirilmesi için metal/aluminyum (Me/Al) oranları hesaplanıp (Çizelge 4-Çizelge 7) yer kabuğunun ve Türkiye kıyılarından Karadenize dökülen nehirlerden elde edilen oranlarıyla karşılaştırılmıştır. Ölçülen metallerin bir çoğunun sudaki partiküler derişimi Türkiye'den Karadenize akan nehirlerdekinden daha yüksektir. Yani bu elementler deniz suyunda zenginleşmişlerdir. Ölçülen elementler arasında Ni, Co ve V Türkiye nehirleriyle aynı seviyededir. Öte yandan Cu, Zn, Ag ve Cd gibi elementlerin derişimleri daha çok Tuna nehrindekilerle aynıdır.

Anahtar kelimeler: Redoks elementler, ağır metal, Karadeniz, askı yük, sediman.

1. ÖZET

Projektin amacı, Black Sea'da suların redoks duyarlı elementlerin konumlandırılmasıdır.

Verilen örneklerin doğrulanması ve kontrolü, standart maddelerin birlikte örneklerle birlikte çi-

kalan tekniklerle yapılmıştır. İnceleme, 16 redoks duyarlı elementin konumlandırılmasıdır.

Abstract

In this work 16 redox sensitive elements were measured in the suspended sediments of the western Black Sea and Black Sea sediments. Reference materials were digested together with the samples to determine and control the precision and accuracy of the method used. The relative precision of the method for most metals analyzed was found to be 5-7%. For Ag and Cd (which concentrations are at trace levels) the relative precision was 10%.

Suspended sediment samples were collected during several research cruises of R/V Bilim and R/V Knorr in the Black Sea. Samples were collected by using both in situ large volume filtration and on deck vacuum filtration of discrete samples. River samples were collected by hand from banks of four Turkish rivers and the Danube River. Sediment samples were obtained from the 0 - 25 cm interval of a box core from the deep western basin.

Key: Redox elements, heavy metals, Black Sea, suspended sediment, sediment.

Kara Denizi'nde, suların
redoks duyarlı elementlerinin
konumlandırılması
amacıyla, 16 redoks duyarlı
elementin konumlandırılması
yapılmıştır. İnceleme, 16 redoks
duyarlı elementin konumlandırılması
ve精度の確認と制御のため、試験
用試料と一緒に消化された標準物質
を用いて行われました。分析したほとんどの
元素の相対的精度は5-7%です。
銀と水銀(濃度が痕跡レベル)
では、相対的精度は10%です。

3. GİRİŞ

Projenin çalışma takvimi gereği ODTÜ-Deniz Bilimleri Enstitüsü doktora öğrencilerinden Oğuz Yiğiterhan Karadeniz'in oksik / sub-oksik / anoksik katmanlarından alınan askı yükte ve sedimandaki redoks metallerinin derişimlerinin ICP-MS kullanılarak ölçümü ve Ebru Ünal moleküler genetik teknini kullanılarak Karadeniz zooplanktonunun farklılaşmasının araştırılması konularında çalışmalar ve araştırmalar yapmak üzere Vaşington Üniversitesi - ABD'ye gönderildi. Her iki öğrencimiz de Vaşington Üniversitesi Laboratuvarlarında yaptıkları çalışmaları tamamlayıp yurda döndüler.

Vaşington Üniversitesi (UW) laboratuvarlarında ilk iş olarak asılı katı örneklerinin toplanmasında kullanılan filtrelerin çalışılacak metaller açısından analizlerini yapıp potansiyel metal miktarları (blank değerleri) tespit edildi. Analizler sonucunda elde edilen filtre blank değerleri Çizelge 11-19'da özetlenmiştir. Bu çalışmada değişik filtrelerin analizleri yapıldı; örneğin: Nitex (nylon filtre), Nucleopore (polikarbonat membran filtre), Millipore (sellüloz membran filtre) Supor-800 (polietersulfon membran filtre), QMA (kuartz filtre). Filtrelerin blank değerlerinin tespiti analizlerden elde edilen sonuçların güvenirliliği açısından çok önemlidir. Çünkü burada örneklerden elde edilen sonuçların filtrelereinden elde edilen sonuçlara (blank değerlerine) oranı hayatı bir önem taşımaktadır. Analiz edilenfiltrelerin hepsi de bu çalışmada kullanılmamıştır, fakat ileride yapılacak çalışmalarında kullanılacak en uygun filrenin seçimi konusunda yardımcı olabileceği düşüncesiyle bu çalışmada kullanılmayanfiltrelerin de blank değerlerinin tespiti yapılmıştır.

Kara Deniz'in su kolonundan alınan askı yükteki ve sedimandaki redoks değişimlerine duyarlı toplam 15 elementin (redoks elementlerin) dağılımları ve derişimleri ölçülmüştür. Ölçülen elementlerin hepsi de redoks değişimlerine duyarlı elementler değildir. Bazlarını ölçmekteki amaç kaynak belirleme çalışmalarına katkı yapmak içindir. Örneğin Al ve Ti litojenik girdilerin bir göstergesi iken Ba biyolojik girdilerin bir göstergesini teşkil etmektedir. Bazı elementlerin V, Cr, Mn, Fe, Cu, Re, Pb ve U gibi, birden fazla oksitlenme basamakları varken diğerlerinin, Ni, Co, Zn, Mo, Ag, ve Cd gibi tek bir oksitlenme basamağı bulunmaktadır, fakat bu elementler de ortamın redoks değişimlerine karşı duyarlıdır. Ölçülen elementler Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Co,

Cu, Zn, Mo, Ag, Cd, Ba, Pb ve U'dur. Ti⁴⁷ ölçümünde karşılaşılan güçlükler nedeniyle (matriks etkisi gibi) bu elementin yerine Ti⁴⁸ izotop'u ölçülmüştür. Denizden alınan örneklerle ilave olarak Kara Deniz'e Türkiyeden dökülen nehirlerden ve Tuna nehrinden de aşağıda katı örnekleri alınmıştır. Bu örneklerin alınmasındaki amaç Kara Deniz'e giren karasal kökenli askı katı oranını karasal kökenli olmayanlardan ayırmaktır.

Bu projenin bir diğer amacı da moleküler genetik tekniğini kullanarak Karadeniz zooplanktonunun farklılaşmasının araştırılmasıdır. *Calanus euxinus*, yakın zamanda *Calanus helgolandicus*'tan ayrılarak yeni bir tür olarak ilan edildi (Hulsemann, 1991). Ancak bu iki türün ayrı birer tür olduğunu ispatlayacak morfolojik açıdan önemli farklar rapor edilmemiştir. Bu iki tür, sadece boy farklılıklarına göre sınıflandırılmıştı. Ayrıca genetik olarak da çok yakın oldukları tespit edildi (Unal et al., 2002). Karadeniz ve Marmara'da yakın zamanda iki ayrı boyda *Calanus bireyleri* tespit edilmesi üzerine bu konu üzerinde çalışmalar başlatıldı. Bu iki farklı boy arasındaki genetik ve morfolojik farklılıklar çok küçük olmakla beraber ayrı iki tür olarak değerlendirilmeleri üzerine bazı soru işaretleri uyandı. Bu proje kapsamında birlikte çalıştığımız Prof. Dr. Bruce W. Frost ve Dr. Virginia Armbrust ile yakın zamanda farklılaşmış iki türün aynı ortamda bulunuyor olması (Marmara Denizi), ekolojik olarak arada bir bariyer bulunması sonucu birbirleriyle temasla olmamaları ve bunun farklılaşma mekanizması üzerine etkileri konusunda yoğunlaştık. Dolayısıyla bu çalışmanın amacı, bu iki türün genetik olarak gerçekten de yakın olup olmadıklarını araştırmaktır.

4. Yöntemler

Toplanan filtre ve sediman örnekleri analiz edilinceye kadar derin dondurucuda dondurularak saklandı. Analiz edilecek örnekler çözünürleştirilmek üzere asitle temizlenmiş teflon eritme kaplarına aktarıldı. Çözünürleştirilmek için 4 ml 23 M HF, 1 ml 16 M HNO₃ ve 6 ml 12 M HCl asit karışımı kullanıldı. Geri kazanımı kontrol etmek için örnekler dahili standard (internal standard) olarak In, Tb ve Y eklendi (500 µL 34.232 ppm internal standard). Eritilen örneklerin hacimleri %1'lük HNO₃ kullanılarak 20 ml'ye tamamlandı ve saklama kaplarına aktarılıarak analiz edilmek üzere saklandı. Yöntemin doğruluğunu ve güvenirliliğini test ve kontrol etmek için her set örnek için örneklerle birlikte bir blank (kör) bir PACS-1 ve birde BS referans sedimanı eritilerek analiz edildi.

Analizler Inductively Coupled Plasma - Mass Spektrometre (ICP-MS) (Perkin Elmer Elan 5000) kullanılarak yapılmıştır. Analitik hesaplamalar için karışık standard hazırlanıp her element için bir kalibrasyon eğrisi çıkarılmıştır.

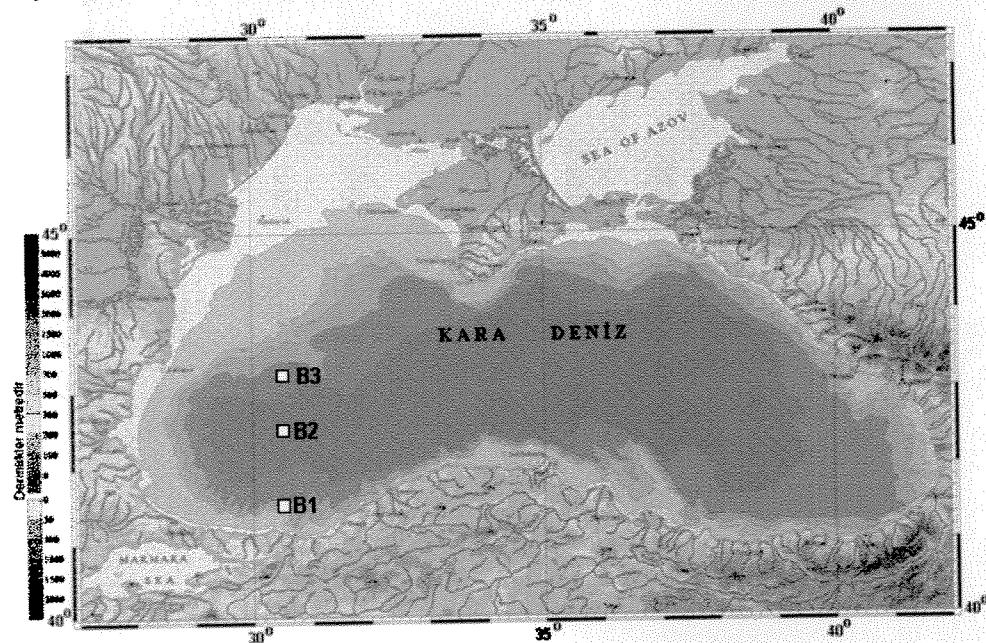
1.1 Karadeniz su kolonunun okzik/sub-okzik/anokzik katmanlarından alınan askı yükte ve sedimanlardaki redoks metallerinin ölçümü.

Bu çalışmada batı Karadeniz'in okzik/subokzik/anokzik tabakalarından R/V Bilim ve R/V Knorr gemileriyle 2001 yılında Kara Deniz'e yapılan araştırma seferinde alınan asılı katı maddedeki redoks elementlerin derişimleri ICP-MS kullanılarak ölçüldü. Bu seferlerde toplanan örneklerin yanı sıra R/V Bilim gemisinin 2000 yılında Kara Deniz'e yaptığı seferde toplanan asılı katı maddedeki 16 adet metalin derişimlerinin de tayini yapıldı. Bilim 2000 filtreleri dışında Tuna Nehri ve Türkiye Nehirlerinden (Sakarya, Yenice, Kızılırmak ve Yeşilırmak) filtreler üzerine toplanan askıdaki katı yüklerin de redoks element tayinleri yapıldı. Ayrıca Karadeniz batı sıklonunun merkezinden alınan bir sediman örneği analiz edildi .

Örnekleme yapılan istasyonların konumları Şekil 1 ve Şekil 2a-2b'de gösterilmiştir. Asılı katı örneklerin büyük bir kısmı yerinde filtreleme yapan özel dalgaç pompalarla toplanmış, bazıları ise rozet örnekleyicilerle alınıp geminin laboratuvarında vakum uygulanarak filtrelerden süzülmüştür. Bu çalışmada toplanan verilerin değerlendirilmesi için metal/aluminyum (Me/Al) oranları hesaplanıp yer kabuğunun ve Türkiyede Karadenize dökülen nehirlerden elde edilen oranlarıyla karşılaştırılmıştır.

Yöntemin tekrarlanabilirliği ve sonuçların doğruluğu referans madde kullanılarak ve birden çok alt örnek analiz edilmesiyle test edilmiştir. Referans madde analizinden elde edilen sonuçlar Çizelge 1 ve Çizelge 2'de verilmiştir. Çizelge 1'de MESS-1 referans maddesinde bu çalışma süresinde ölçülen metal derişimleri standart sapmalarıyla birlikte ve önerilen metal derişimleri özetlenmiştir. Çizelge 2'de ise Kara Deniz referans sedimanlarından elde edilen sonuçlar ve standart sapmaları verilmiştir. Çizelge 1'den görüleceği gibi ölçülen metallerden Mn, Cu, Pb, V, Cr, Co, Zn, ve Cd derişimleri kabul edilebilir değerlere yakın iken ölçülen Ti derişimi önerilen değerin oldukça altındadır. Ölçülen Ni derişimleri ise önerilen değerlerden 5-6 kat daha yüksektir. Bazı metaller için (Ba, Ag ve U) ise herhangi bir öneri verilmemiştir. Mo için önerilen değer ise sadece tek bir yöntem ve alet kullanılarak elde edildiği için kesin bir rakam değildir (sadece bilgi amaçlı verilmiştir). Yapılan ölçümlerin tekrarlanabilirliği (relative precision) genellikle %5

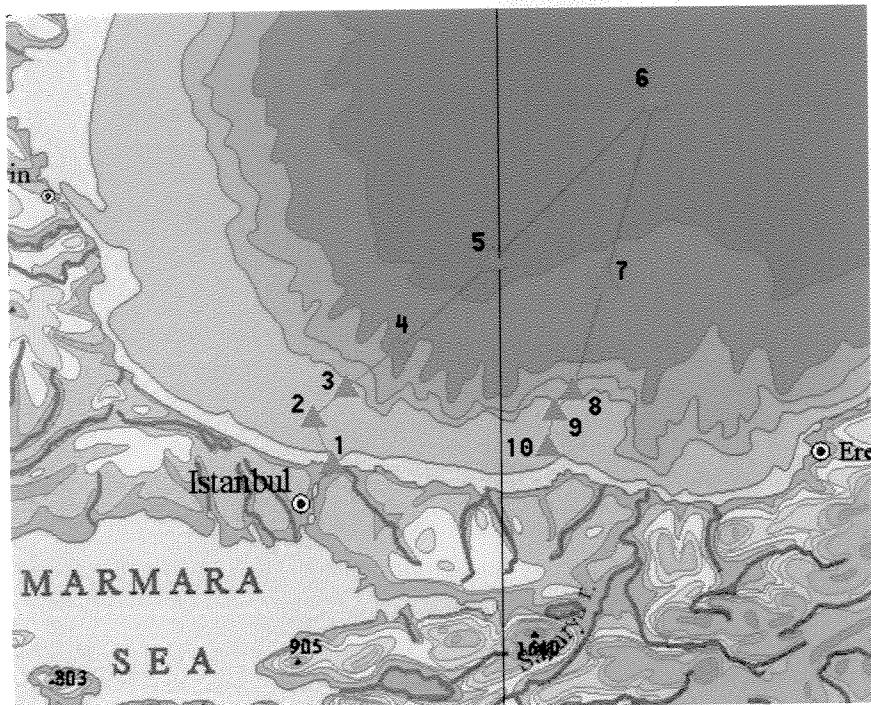
olarak hesaplanmıştır. Derişimleri diğer elementlere kıyasla oldukça düşük olan Ag ve Cd için ölçümlerin tekrarlanabilirliği (relative precision) %10 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 1 Örneklemme yapılan istasyonlar R/V Bilim.

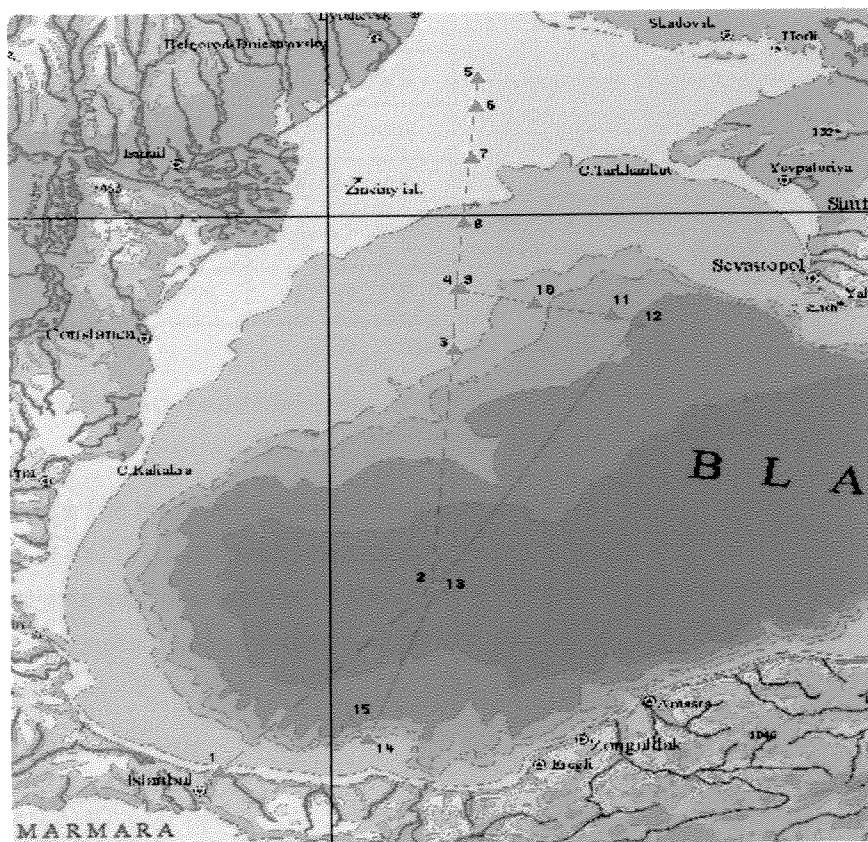
İstasyon isimleri ve koordinatları (R/V Bilim cruise)

İst. No	Enlem	Boylam	Toplanan veri türü
B1	41° 21.5' N	30° 30' E	CTD, Hydrochemistry
B2	42° 15' N	30° 30' E	CTD, Hydrochemistry
B3	43° 15' N	30° 30' E	CTD, Hydrochemistry



Şekil 2a. Örnekleme yapılan istasyonlar (R/V Knorr Leg 1)
 (<http://oceanweb.ocean.washington.edu/cruises/Knorr2001>)’den alınmıştır.
İstasyon isimleri ve koordinatları (R/V Knorr LEG-1 Cruise)

Ist. No	Enlem	Boylam	Toplanan veri türü
1	41° 12.83' N	29° 07.35'E	CTD, Hydrochemistry
2	41° 24.99' N	29° 05.66'E	CTD, Hydrochemistry
3	41° 30.03' N	29° 15.24'E	CTD, Hydrochemistry, Hydrobiology
4	41° 39.99' N	29° 29.73'E	CTD, Hydrochemistry
5	41° 58.44'N	29° 56.63'E	CTD, Hydrochemistry, Hydrobiology
6	42° 31.00' N	30° 43.53'E	CTD, Hydrochemistry, Hydrobiology
7	41° 53.00' N	30° 30.00'E	CTD, Hydrochemistry, Hydrobiology
8	41° 28.75' N	30° 20.50'E	CTD, Hydrochemistry
9	41° 25.50' N	30° 15.75'E	Hydrochemistry
10	41° 18.25'N	30° 12.00'E	CTD, Hydrochemistry, Hydrobiology



Şekil 2b. Örnekleme yapılan istasyonlar (R/V Knorr Leg 2)
[\(<http://oceanweb.ocean.washington.edu/cruises/Knorr2001>\)](http://oceanweb.ocean.washington.edu/cruises/Knorr2001)’den alınmıştır

İstasyon isimleri ve koordinatları (R/V Knorr LEG-2 Cruise)

İst. No	Boylam	Enlem	Toplanan veri türü
1	41° 12.80'N	29° 07.40'E	CTD
2	42° 30.00'N	30° 46.00'E	CTD, Hydrochemistry, Hydrobiology
3	44° 07.50'N	30° 55.00'E	CTD, Hydrochemistry
4	44° 31.70'N	30° 58.00'E	CTD, Hydrochemistry
5	45° 54.00'N	31° 07.00'E	CTD
6	45° 42.70'N	31° 05.65'E	CTD
7	45° 23.00'N	31° 03.25'E	CTD, Hydrobiology
8	44° 58.00' N	31° 00.25'E	CTD

Istasyon isimleri ve koordinatları R/V Knorr LEG-2 Cruise Devam

9	44° 31.70' N	30° 58.00'E	CTD, Hydrobiology
10	44° 26.20'N	31° 31.00'E	CTD, Hydrobiology
11	44° 21.20'N	32° 04.00'E	CTD, Hydrochemistry, Hydrobiology
12	44° 17.90'N	32° 16.09'E	CTD, Hydrochemistry, Hydrobiology
13	42° 30.00'N	30° 46.00'E	CTD, Hydrochemistry, Hydrobiology
14	41° 27.50'N	30° 15.75'E	CTD, Hydrochemistry, Hydrobiology
15	41° 34.50'N	30° 09.25'E	CTD, Hydrochemistry, Hydrobiology

1.1 Asılı katı maddedeki elementlerin su kolonundaki dağılımı

Asılı katı maddedeki metellerin su kolonundaki düşey dağılımları grafikler halinde Şekil 3 - Şekil 19'da verilmiştir. Redoks değişimlerine duyarlı metellerin değişik redoks ortamlarında nasıl davranışını inceleyebilmek amacıyla aynı grafikler üzerinde oksijen ve hidrojen sulfur (H_2S) verileri de çizilmiştir.

1.1.1 Aluminyum

Aluminyum (Al) deniz ortamında konservatif bir özelliğe sahiptir. Derişimi fazla bir değişiklik göstermez. Deniz ortamındaki derişimini etkileyen faktörlerin başında karasal kaynaklardan olan girdiler gelmektedir. Bu bakımdan kıyı istasyonu ile açık istasyon arasında partiküler Al derişimi açısından büyük bir fark gözlenmiştir (Şekil 3). Kıyı istasyonundaki yüzey derişimi açık istasyona oranla yaklaşık 1000 kez daha büyütür. Bu da denizlerdeki Al'un ana kaynağının karasal olduğunu ve yoğun olarak sel suları ve nehir suları ile denize taşıdığını bir kanıtidır. Kıyısal akıntı kuşağındaki istasyonda, Geçiş istasyonu ile açık istasyondaki partiküler Al oksijene bağlı olarak değişmektedir. Oksijenin bittiği (gözlenebilir limitlerin altına düştüğü) derinlikte (sub-okzik bölgenin başladığı derinlik) partiküler Al derişimi en düşük seviyesine inmektedir. Hidrojen sülfürlü bölgeye girildiğinde partiküler Al derişiminde yine bir artış söz konusudur.

1.1.2 Titanyum

Deniz ortamında titanyum çok kararlı bir yapıya sahiptir ve deniz suyunda çözünmez. Ti(IV) silikatlarda Al(III)'un yerine geçer. Titanyumun yüzey derişimi kıyıdan açığa gidildikçe düşmektedir (Şekil 4). Kıyı istasyondaki yüzey derişimi açık istasyondakinden yaklaşık olarak 1000 kat daha yüksektir. Ayrıca Ti/Al oranlarına bakıldığından (Çizelge 4-Çizelge 7) yer kabuğuyla aynı oranlar olduğu görülmüştür. Bu Ti'un kaynağının karasal olduğunu ve denizlere nehir ve sel suları ile taşıdığı göstermektedir. Partiküler Titanyumun su kolonundaki düşey dağılımı Al ile paralellik göstermektedir. Bu da Al ve Ti'un denizdeki dağılımlarının aynı kontrol mekanizmaları tarafından düzenlendiğini göstermektedir. Partiküler Ti derişimi oksijenin bittiği derinlikte (sub-okzik bölgenin başladığı derinlik) minimum değerine ulaşmaktadır. Daha sonra anokzik bölgede yeniden artmağa devam etmektedir.

1.1.3 Uranyum

Uranyum (U) deniz ortamında çok kararlı bir yapıya sahiptir. Bu sebeple Al ve Ti gibi konservatif bir elementtir. U/Al oranına bakıldığından yer kabuğuyla aynı oranlar olduğu görülmüştür. Partiküler uranyumun yüzey derişimi de Al ve Ti gibi kıyıdan açığa gidildikçe azalmaktadır. Kıyı istasyondaki yüzey partiküler U derişimi açık istasyondakinden yaklaşık 1000 kat daha yüksektir. Uranyumun düşey dağılımına baktığımızda (Şekil 5) oksijenin azalmasıyla uranyum derişiminde de bir azama gözlenebilir fakat minimum uranyum derişimi fosfatın gözükmeye başladığı $\delta_e = 14.0 - 14.4$ derinliğine rastlamaktadır. U derişiminde en yüksek değer subokzik bölgenin hemen bitiminde görülmektedir. Bunun nedeni U(VI)'nın deniz suyunda çözünürlüğü çok az olan U(IV)'e indirgenmesidir.

1.1.4 Mangan

Mangan (Mn) deniz ortamında üç değişik oksidasyon numarasıyla bulunabilir. (Mn(II), Mn(III), ve Mn(IV)). Mn (II) genellikle çözünmüş halde bulunur. Bazı durumlarda katı $MnCO_3$ ve MnS bileşiklerini oluşturur. Kıyı akıntısı bölgesinde kalan istasyonda partiküler Mn derişimi diğer istasyonlara (Geçiş ve açık istasyonlar) oranla yaklaşık 20

kat daha yüksektir. Bunun nedeni partiküler manganın denizlere nehirler, rüzgarlar ve sel suları ile taşınıyor olmasıdır. Manganın su kolonundaki düşey dağılımı incelendiğinde (Şekil 6) sub okzik bölgede partiküler mangan derişiminde bir artış olduğu görülür. Levis and Landing, 1991 buna benzer bir partiküler Mn dağılımını daha önce rapor etmişlerdi ve bu artışı Mn'nın bakteriler tarafından oksitlenmesine bağlamışlardır. Mn/Al oranını nehirler ve yer kabuğundaki oranlarla karşılaştırdığımızda bu oranın nehirlerdeki oranlara yakın olduğu görüldür.

1.1.5 Kobalt

Kobalt deniz ortamında Co(II) halinde ve karbonato- ve kloro- kompleksleri olarak bulunur. Partiküler kobaltin düşey dağılımı grafiksel olarak Şekil 7'de verilmiştir. Kobaltin düşey dağılımı manganıyla paralellik göstermektedir.. Kobaltin düşük redoks potansiyeli olan ortamlarda indirgendiğine dair herhangi bir gözlem yapılamamıştır, fakat kobaltin mangan oksitlere bağlanıp deniz suyundan ayrıldığı biliniyor (Murray and Dillard, 1979). Co/Al oranı kıyıdan açık istasyonlara doğru artmaktadır. Bu oran Kıyıya yakın istasyonlarda Türkiye nehirlerine yakınen açık istasyonlarda Türkiye nehirlerinin üstündedir.

1.1.6 Molibden

Molibden deniz ortamında çok kararlı bir davranış gösterir. Deniz suyunda Mo(VI) oksidasyon basamağında ve MoO_4^{2-} halinde bulunur. Mo indirgeyici ortamlarda Mo(V) ve Mo(IV) oksidasyon basamağına indirgenebilmektedir. Mo/Al oranları kıyı istasyononda yer kabuğununkiyle aynı iken diğer istasyonlarda oldukça yüksektir. Partiküler molibden'in su kolonundaki düşey dağılımı Şekil 8'de verilmiştir. Molibdenin düşey dağılımı mangan'la ve dolayısıyla kobalt'la paralellik göstermektedir. MoO_4^{2-} 'ün üzerindeki çift negatif yükten dolayı parçacıklar üzerine güçlü bir şekilde tutunması beklenemez. Fakat molibden ile manganezin manganez nodulleri içerisinde çok güçlü ilişkileri olduğu saptanmıştır. Düşük sülfürlü ortamlarda Mo-Fe-S halinde çökebilmektedir (Helz et al, 1996). Sülfür derişimi yüksek olan ortamlarda ise doğrudan MoS_2 halinde çökelir (Emerson and Huested, 1991).

1.1.7 Demir

Partiküler demir profili yine redoks değişimlerine duyarlı bir element olan manganından farklılıklar göstermektedir (Şekil 9). Maksimum partiküler demir mangana göre daha derinde ve anokzik (sülfürlü) su kütlesinin içinde yer almaktadır. Bunun nedeni demirin sülfürle birleşerek Fe-Sülfür bileşikleri halinde çökmeye başlamasıdır. Fe/Al oranına bakıldığından bu oranın kıyı istasyonda yer kabuğununkiyle aynı olduğu görülür. Diğer istasyonlardaki oranlar ise Türkiye nehirlerindeki oranlarla yakındır.

1.1.8 Krom

Deniz suyunda krom Cr(VI) oksidasyon basamağında kromat iyonu halindedir ve partiküllere tutunma kapasitesi çok zayıftır. Diğer yandan Cr(III) oksidasyon basamağında partiküllere sıkıca bağlanabilen Cr(OH)_2^+ ve çözünürlülüğü çok az olan Cr(OH)_3^+ bileşikleri halinde bulunur (Murray et al., 1983). Kromun düşey dağılımı (Şekil 10) demirin düşey dağılımı ile paralellik göstermektedir. Cr/Al oranı kıyı istasyonunda Türkiye nehirlerindeki orana yakın bir değerdir. Diğer istasyonlarda ise bu oran oldukça yüksektir.

1.1.9 Vanadyum

Vanadyum deniz suyunda genellikle iki oksidasyon basamağında bulunur. Okzık ortamlarda V(V) oksidasyon basamağında bulunup HVO_4^{2-} ve H_2VO_4^- bileşiklerini oluşturur. Anokzik ortamlarda ise V(III) oksidasyon basamağında bulunup VO_2 bileşğini oluşturur. Partiküler vanadyumun δ_r 'ye bağlı olarak düşey değişimi Şekil 11'de verilmiştir. Şekil 11'den de anlaşılacağı üzere vanadyum demirle aynı redoks şartlarında indirgenmektedir ve düşey dağılımı da demirle paralellik göstermektedir. Demirin aksine sülfürlü ortamda vanadyum sulfür bileşikleri oluşturmaz. Demirle aynı dağılımı göstermesi, indirgenen vanadyumun diğer metal sülfürlere tutunması (absorbanması) dolayısıyla partiküler duruma geçmesinden kaynaklanmaktadır. Kıyı istasyondaki V/Al oranı Türkiye nehirlerindeki lere çok yakınlık göstermektedir.

bu da vanadyumun bu istasyonlarda zenginleştiğin göstermektedir. Bu zenginleşmenin kaynağı biyolojik olabileceği gibi atmosfer girdilerinden kaynaklanıyor da olabilir.

1.1.10 Nickel

Nikelin sadece bir oksidasyon basamağı bulunmaktadır. Deniz ortamında kloro- ve karbonato- kompleksleri oluşturur. Genellikle bulunduğu ortamın redoks özelliğinden etkilenmez (Şekil 12). Nikelin dağılımını var olan diğer metel oksitler kontrol eder, çünkü metel oksitler üzerine tutunup (absorblanıp) (Murray, 1975) partiküler duruma geçer. Partiküler nikelin maksimum değerleri okzık tabakada görülmektedir (Şekil 12). Ni/Al oranı kıyı ve kıyı akıntısının etkisi altında olan istasyonlarda Türkiye nehirlerindeki oranlarla aynı iken diğer iki istasyonda (geçiş bölgesindeki istasyonla döngü içerisindeki istasyon) Türkiye nehirlerindekilerden yaklaşık on kat daha yüksektir.

1.1.11 Baryum

Baryum deniz ortamında SO_4^{2-} , CO_3^{2-} ve OH^- ile kararlı kompleksler oluşturur. Baryumun deniz ortamındaki döngüsünde baritin (BaSO_4) önemi büyüktür. Barit kristalleri çökerken derin sulara ulaştığında çözünerek yeniden döngüye dahil olmaktadır. Partiküler baryumun düşey dağılımı Şekil 13'te verilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere partiküler baryum derişimi subokzik tabakanın hemen altında maksimum değerine ulaşıyor. Buradaki maksimum değer Mn^{2+} ile çakışmaktadır. Murray 1975 Baryum'un MnO_2 üzerine sıkıca tutunabildiğini (absorblandığını) göstermiştir.

1.1.12 Bakır

Bakır okzık deniz ortamında Cu(II) oksidasyon basamağında bulunmaktadır. Anokzik ortamlarda ise indirgenerek Cu(I) oksidasyon basamağına geçer. Partiküler bakırın düşey dağılımı Şekil 14'te verilmiştir. Partiküler bakır derişimi maksimum değerlerine subokzik tabakanın alt sınırında ulaşmaktadır. Bakır burada Cu(I) oksidasyon basamağına indirgenip H_2S ile bakır sülfürleri oluşturmaktadır (Emerson et

al., 1983). Cu/Al oranı kıyı istasyonunda yerkabuğu ve Türkiye nehirlerindeki oranlar arasındadır. Fakat diğer üç istasyonda (kıyı akıntısının etkisindeki istasyonlar, geçiş bölgesindeki istasyonlar ve döngü içerisindeki istasyon) 20 kat daha yüksektir.

1.1.13 Çinko

Çinkonun sadece bir oksidasyon basamağı vardır ($Zn(II)$). Çinko canlılar için gerekli olan elementlerden birisidir ve canlılar tarafından alınmaktadır. Canlılar öldükten sonra bakteriler tarafından parçalanır ve çinko yeniden ortama döner bu sebeple çinko besin tuzlarına benzer bir döngüye sahiptir. Partiküler çinkonun δ' ye göre düşey dağılımı Şekil 15'da verilmiştir. Zn/Al oranı oranı kıyı istasyonunda yerkabuğu ve Türkiye nehirlerindeki oranlar arasındadır. Fakat diğer üç istasyonda (kıyı akıntısının etkisindeki istasyonlar, geçiş bölgesindeki istasyonlar ve döngü içerisindeki istasyon) Tuna nehrinin oranlarına çok yakındır.

1.1.14 Kadmiyum

Kadmiyum deniz ortamında $Cd(II)$ oksidasyon basamağında bulunur ve kloro komplekslerini oluşturur. Kadmiyum da çinko gibi besin tuzları benzeri bir döngüye sahiptir. Partiküler kadmiyumun düşey dağılımı δ' ye bağlı olarak Şekil 16'de verilmiştir. Partiküler kadmiyumun maksimum değeri anokzik tabakanın başlangıcındadır. Bu da cadmiyumun H_2S ile reaksiyona girip sülfür komplekslerini oluşturduğunu göstermektedir. Stumm and Morgan 1981 kadmiyumun sülfür ile reaksiyon verip çözünürlüğü çok az olan sülfür kompleksleri oluşturduğunu göstermiştir. Kıyı istasyondaki Cd/Al oranı Türkiye'deki nehirlerin Cd/Al oranına çok yakındır. Kıyı akıntısının etkisi altındaki istasyonda ise bu oran Tuna nehrininyle aynıdır. Geçiş istasyonu ile döngü içerisinde kalan istasyonlarda bu oran oldukça yüksektir.

1.1.15 Gümüş

Gümüş deniz ortamında $Ag(I)$ oksidasyon basamağında bulunur. Diğer grup B metellerde olduğu gibi gümüş de denizde kloro kompleksleri oluşturur. Partiküler gümüşün δ' ye karşı çizilen düşey dağılımı Şekil 17'de verilmiştir. Partiküler gümüş anokzik tabakada maksimum değerine ulaşmaktadır. Bu da gümüşün H_2S ile reaksiyona

girip çözünürlüğü az olan sülfür komplekslerini oluşturduğunu gösterir. Filim banyolarındaki yaygın ve yoğun kullanım nedeniyle Ag şehir atık sularını karakterize ve takip etmek için kullanılan bir indikatör metaldir. Ag/Al oranı kıyı istasyonda Türkiye nehirlerinin oranları ile aynıdır. Diğer istasyonlarda ise bu oranın oldukça üstündedir. Geçiş istasyonundaki oran Tuna nehrindeki orana çok yakındır.

1.1.16 Kurşun

Kurşun deniz ortamında Pb(II) oksidasyon basamağında bulunur. Karbonat ve klorla kompleksler oluşturabilmektedir. Kurşunla yapılan deneyler bu elementin parçacıkların yüzeyine tutunmak (absorblanmak) açısından çok başarılı olduğunu göstermiştir. Partiküler kurşunun δ' ye karşı düşey dağılımı Şekil 18'da verilmiştir. Partiküler kurşunun derişiminin anokzik tabakada artış göstermesi ve maksimum değere bu tabakada ulaşması kurşunun H_2S ile reaksiyona girerek sudaki çözünürlüğü az olan sülfür bileşiklerini oluşturduğunu göstermektedir. Kıyı istasyondaki Pb/Al oranı Türkiye nehirleri ile yer kabuğundaki oranlar arasında ve Türkiye nehirlerindekine yakındır. Diğer üç istasyonda ise bu oran Türkiye nehirlerindekinden yaklaşık yüz kat daha yüksektir.

1.2 Sediman örnekleri

Sediman örnekleri Karadeniz derin su istasyonundan ve Tuna Nehri deltasından alınmıştır. Karadenizin derin su istasyonundan alınan "core" örneğinden 16 alt örnekleme yapılmış ve bu alt örneklerdeki ağır metal derişimleri ölçülmüştür. Tuna nehrinden ise 3 adet "grab" sediman örneği alınmış ve ağır metal derişimleri ölçülmüştür.

Sedimanda ölçülen Al değerleri en üst tabakada 77737 $\mu\text{g/g}$ en dır tabakada (20-25 cm) ise 89928 $\mu\text{g/g}$ olarak ölçülmüştür. En yüksek değer ise 12-14 cm aralığından alınan alt örnekte ölçülmüştür (90288 $\mu\text{g/g}$).

Ölçülen Ti değerleri ilk 9 cm'lik tabakada oldukça değişken bir dağılım göstermektedir. 10 cm'den itibaren ise hemen hemen sabittir. En üst tabakada ölçülen Ti derişimi 4058 $\mu\text{g/g}$ en alt tabaka olan 20-25 cm derinlikte ise 4726 $\mu\text{g/g}$ olarak bulunmuştur.

Sedimanın en üst tabakasında ölçülen demir derişimi ($47899 \mu\text{g/g}$) en düşük değerdir. Daha sonra derinlere indikçe demir derişimi sediman boyunca artarak en derin tabakada maksimum derişimine ($50532 \mu\text{g/g}$) ulaşıyor.

Mangan da demir gibi en üst tabakada en düşük derişime ($740 \mu\text{g/g}$) sahiptir. Daha sonra artarak 1-2 cm tabakasında maksimum değeri olan $823 \mu\text{g/g}$ derişime ulaşır. 10 cm ve daha derin tabakalarda ise Mn derişimi çok küçük bir gradient ile azalarak 20-25 cm tabakasında $723 \mu\text{g/g}$ 'a düşer.

Karadeniz „core“ sedimanında ölçülen V, Cr ve Ni dağılımları benzerlikler göstermektedir. Bu metallerin en üst tabakadaki derişimleri düşüktür. Daha sonra derinlik arttıkça metel derişimleri de artar ve 11 cm derinliğe gelindiğinde maksimum değerlerine ulaşırlar. 11 cm'den sonra ise derinlere inildikçe metal derişimlerinde bir azalma var.

Kobalt derişimi 4-5 cm tabakasında maksimum değerine ($19.51 \mu\text{g/g}$) ulaşır. Daha sonra ise azalarak 7-8 cm tabakasında minimum değerine düşer ($17.35 \mu\text{g/g}$). 8 cm derinliğinden sonra kobalt derişimi artarak en alt tabakada $18.61 \mu\text{g/g}$ 'a ulaşır.

Bakır ve baryum derişimleri “core” boyunca fazla bir salınım göstermiyor. En üst tabakada ölçülen derişimleri alt tabakalara kıyasla biraz daha yüksektir ($\text{Cu}=48.18 \mu\text{g/g}$ $\text{Ba}=390 \mu\text{g/g}$).

Çinko (Zn), Kurşun (Pb), Molbdat (Mo), Kadmiyum (Cd) ve Uranyum (U); bu elementlerin sedimanındaki dağılımları birbirine çok benzemektedir. En üst tabakada en yüksek derişime sahiptirler. Daha sonra 5 cm derinliğe kadar azalır. Derişimlerinde 5 cm derinlikten sonra en alt tabaka olan 20-25 cm derinliğinde kadar çok az bir değişime olur.

Gümüş derişimi sediman boyunca fazla bir değişim göstermemiştir. Yine de önemli gibi görünmese de gümüş derişimi sedimanın en üst tabakasında en düşük değere sahiptir. Daha sonra “core” boyunca çok küçük bir gradient ile artarak en alt tabakada 516 ng/g değerine ulaşır.

5. Moleküler genetik teknigi kullanilarak Karadeniz zooplanktonunun farklılaşmasının araştırılması:

Bu çalışmada Kara Denizin değişik derinliklerinde yaşayan copepod'ların (*Calanus euxinus*) genetik farklılaşmaları araştırıldı. Daha önceki genetik çalışmalar uygulanan 'Klonlama' metodunun maliyetinin oldukça yüksek olması sebebiyle bu çalışmada bu metodun kullanılmamasına karar verildi. Bunun yerine üzerinde çalıştığımız gen bölgesinin (mtCOI) amplifikasyonu için yeni primerler dizayn

edilerek sipariş verildi ve yeni primerlerin PCR (Polymerase Chain Reaction) optimizasyonu tamamlandı.

Laboratuvar düzeni sağlanıp metod geliştirme çalışmaları tamamlandıktan sonra sekans denemelerine başlandı ve sekansing reaksiyonlarının optimizasyonu yapıldı. Bu arada metod laboratuvar şartlarına tamamen uyarlanmış ve değişik canlı sınıfları üzerinde de denemeler yapılarak (kladoser, ketognat) metodun geniş bir organizma grubuna uygulanabilir olduğu gösterildi. Kopepodların tüm yaşam evreleri (larva dahil) başarılı şekilde uygulamaya kondu. Seri olarak baz dizilimi verilerinin elde edilmesine başlandı. Mevcut örnekler içersinden İngiliz Kanalı, Adriyatik Denizi ve Karadeniz Calanus popülasyonu içinden toplam 100 mtCOI sekansı elde edildi. Ege Denizi örnekleri üzerinde çok uğraşılmasına rağmen ancak 4 kadar sekans elde edilebildi. Örnekler alkole konmadan önce dondurulduğundan, DNA'ları bozunmaya uğramıştı ve istenen sonuçlar alınamadı. Bir yandan baz dizilimi verilerini elde ederken bir yandan analiz işlemlerine başlandı. Analiz için UW bünyesinde kullanıma açık olan 'Sequencher' ve 'MEgaBace Sequence Analyzer' software programları kullanıldı.

Calanus'la ilgili bu çalışmaya destek olabilecek bir tür olarak Pseudocalanus elongatus'u seçtik. Sebebi ise, bu türün dağılımının Calanus ile çakışması ve aynı bölgelerde aynı zamanlarda bulunuyor olmaları. Bunun yanısıra Atlantik Okyanusu, Akdeniz ve Karadeniz'de bulunuyor oluşu ve Karadeniz türünün farklı olabileceği konusunda bazı şüphelerin uyamış olmasıdır.

Pseudocalanus için de aynı gen bölgesini kullanarak yeni primerler dizayn edildi ve optimizasyonu işlemleri tamamlandı. İngiliz Kanalı ve Karadeniz'den toplam 30 kadar baz dizilimi elde edildi (mtCOI bölgesi için). Sonuç olarak ikisi arasında çok az farklılaşma tespit edildi (0.2 - 1.0%).

6. SONUÇLAR

Bazı elementlerin jeokimyası (özellikle redoks değişimlerine duyarlı elementler) subokzik ve anokzik şartlardan etkilenmektedir. Bu elementler arasında mangan, demir, molibdat, kadmiyum, vanadyum ve uranyum'u sayabiliriz.

Canlı organizmalar için mikrobesin elementi özelliği olan elementlerin partiküler derişimleri, bu elementlerin planktonlar tarafından deniz suyundan alınıp partiküler forma sokulması neticesinde üretim bölgesinde artmıştır.

Al, Fe, Ti, Mn gibi litogenik orijinli elementlerin sedimandaki yüzey derişimlerinde gözlenen düşük derişim değerlerinin kurulan hidroelektrik barajlardan kaynaklandığı tahmin ediliyor.

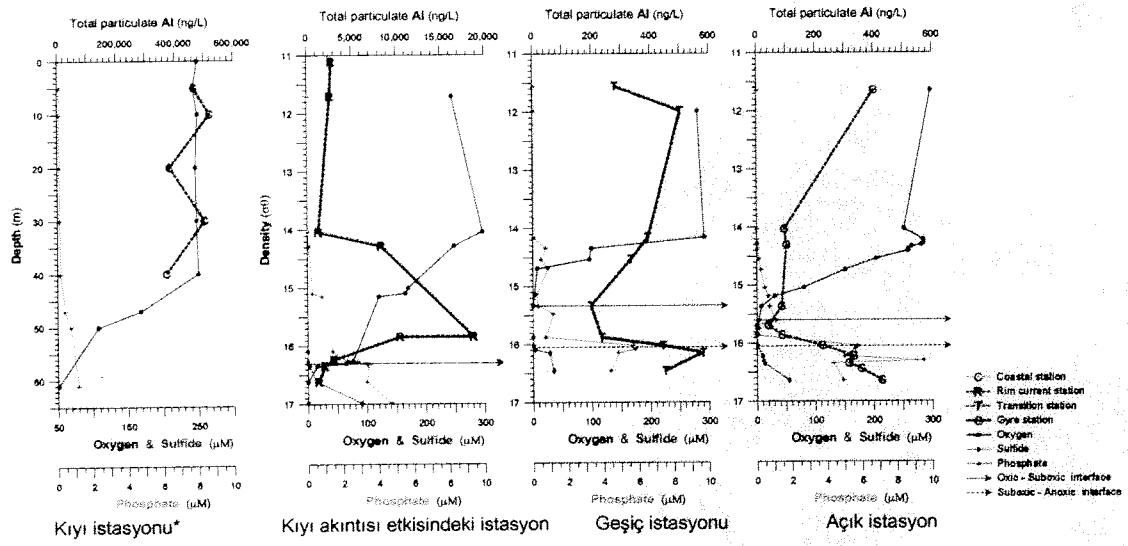
Kıyı istasyonunda ölçülen metallerin Me/Al oranları Türkiye nehirlerinde ölçülen Me/Al oranları uyum içerisindeidir.

Al kaynağı olarak nehir girdilerini söyleyebiliriz.

Subokzik bölgedeki farklılaşmayı dikkate almazsa Ti/Al oranının Türkiye nehirlerindeki oranla aynı olduğunu söyleyebiliriz.

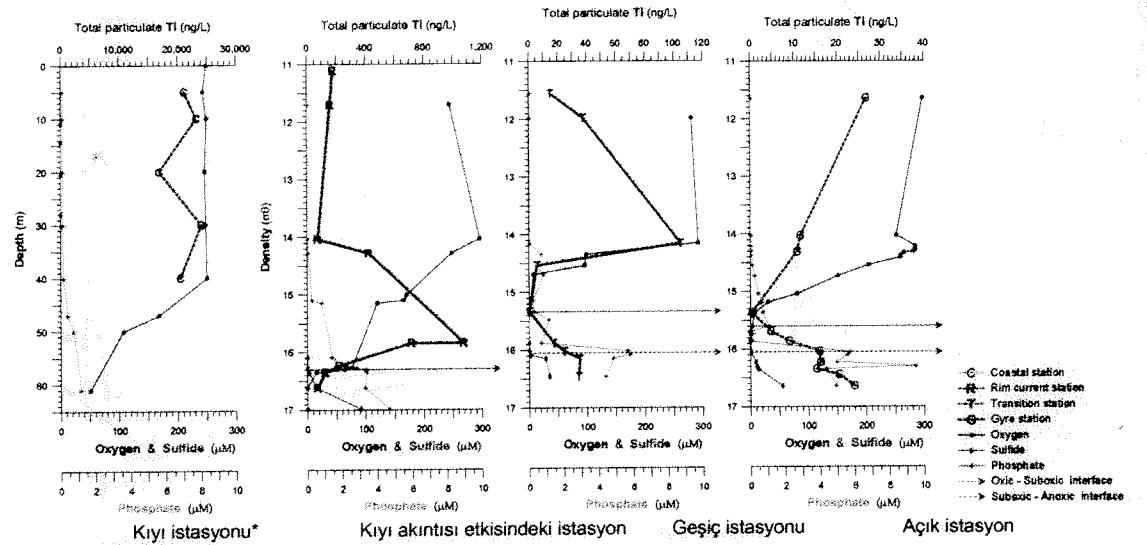
U, V, Ni, Co, Cu, Mo ve Cr gibi bazı elementlerin dağılımları demir ve manganinkilerle benzerlik göstermektedir. Bu da bu elementlerin Mn- ve Fe-oksitler tarafından süpürüldüğünü çağrıştırmaktadır.

Calanus euxinus ve *Calanus helgolandicus* arasında çok küçük farklılaşmalar tespit edildi.



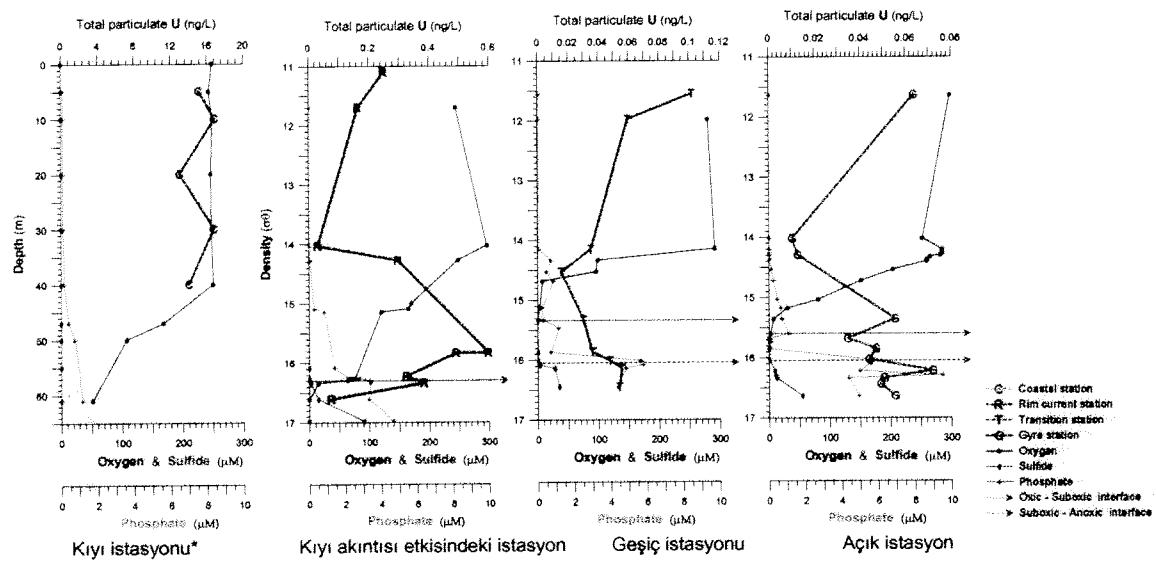
Şekil 3. Partiküler Al, O_2 - H_2S ve PO_4 -fosfatın σ_t ye bağlı olarak düşey dağılımı.

*: Kıyı istasyonu sıç olduğu için σ_t yerine derinlik kullanıldı.



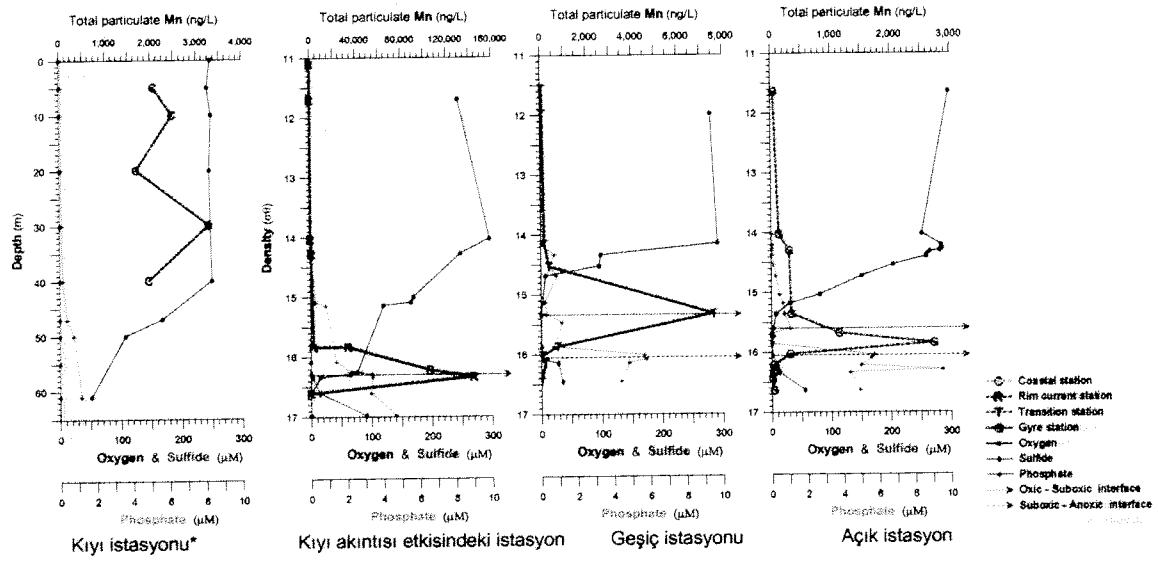
Şekil 4. Partiküler Ti, O_2 - H_2S ve PO_4 -fosfatın δ_t 'ye bağlı olarak düşey dağılımı.

*: Küy istasyonu sıçr olduğu için δ_t yerine derinlik kullanıldı.



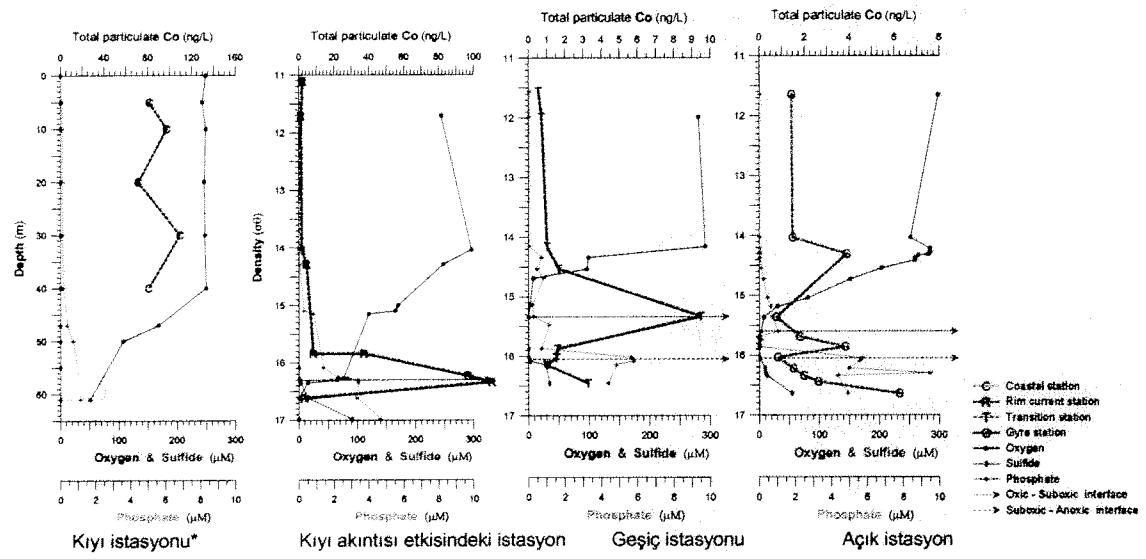
Şekil 5. Partiküler U, O₂, H₂S ve PO₄-fosfatın δ'ye bağlı olarak düşey dağılımı.

*: Küçük istasyonu siğ olduğu için δ yerine derinlik kullanıldı..



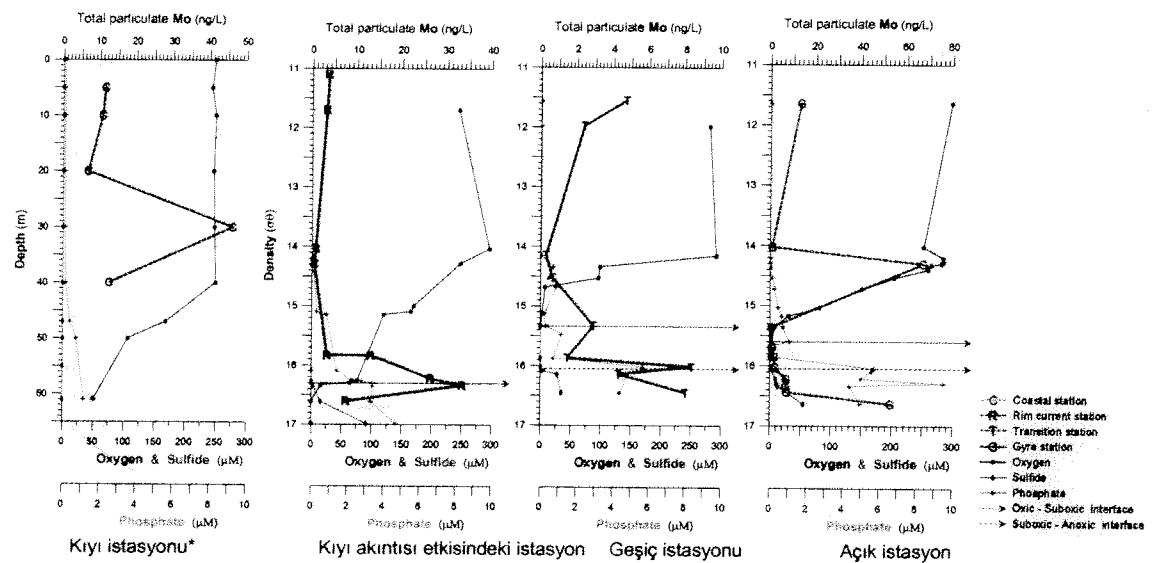
Şekil 6. Partiküler Mn, O₂-H₂S ve PO₄-fosfatın δ'ye bağlı olarak düşey dağılımı.

*: Kıyı istasyonu sıçrıldığı için δ' yerine derinlik kullanıldı.



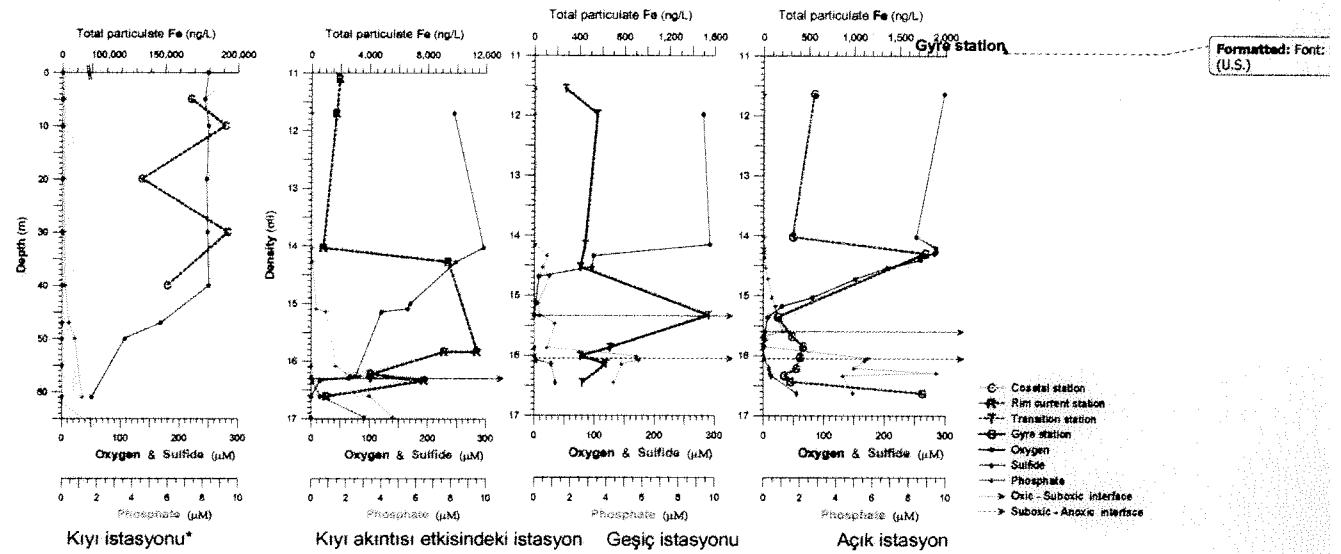
Şekil 7. Partiküler Co, O₂-H₂S ve PO₄-fosfatın δ_i'ye bağlı olarak düşey dağılımı.

* Kıyı istasyonu siğ olduğu için δ_i yerine derinlik kullanıldı.



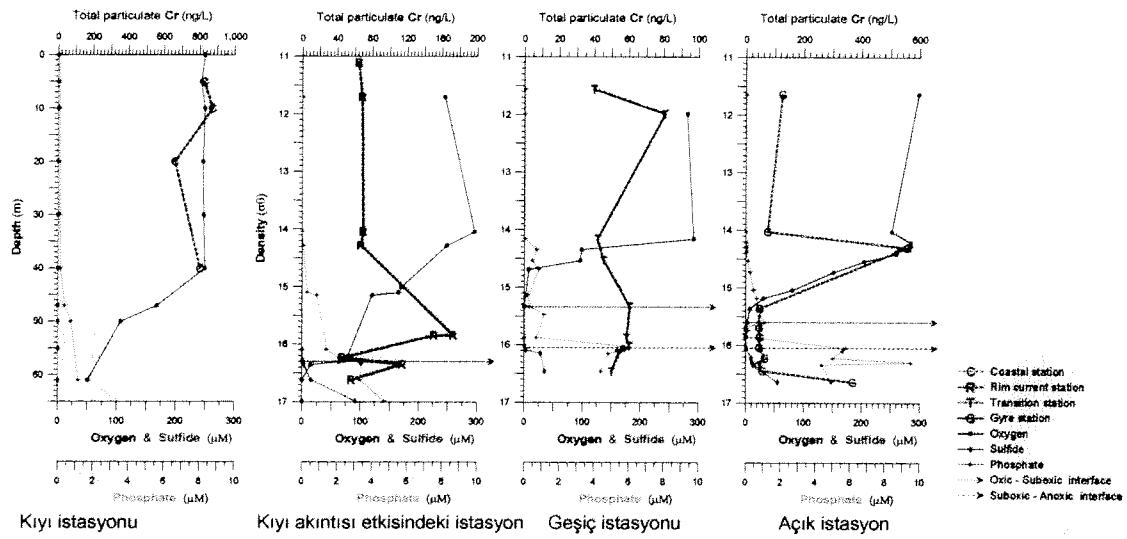
Şekil 8. Partiküler Mo, O_2 - H_2S ve PO_4 -fosfatın δ_t 'ye bağlı olarak düşey dağılımı.

*: Kıyı istasyonu sıç olduğu için δ_t yerine derinlik kullanıldı.



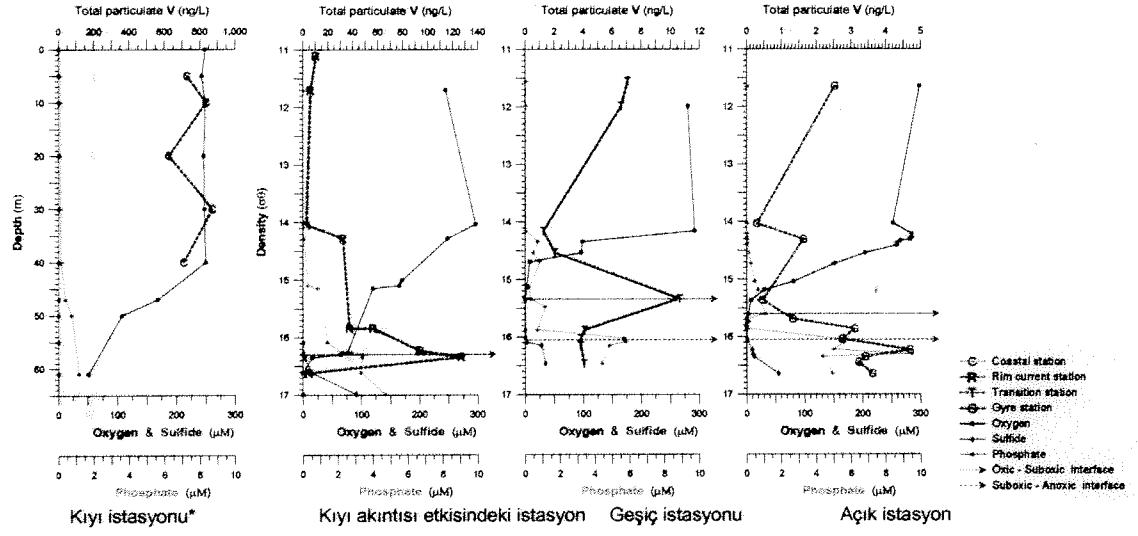
Şekil 9. Partiküler Fe, O₂, H₂S ve PO₄-fosfatın δ'ye bağlı olarak düşey dağılımı.

*: Kıyı istasyonu sıç olduğu için δ , yerine derinlik kullanıldı.



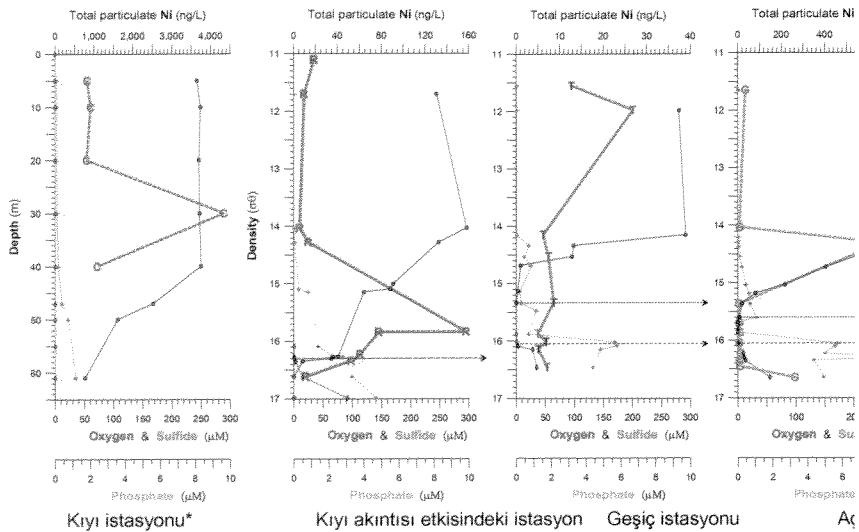
Şekil 10 Partiküler Cr, O₂-H₂S ve PO₄-fosfatın δ'ye bağlı olarak düşey dağılımı.

*: Kıyı istasyonu sığ olduğu için δ_t yerine derinlik kullanıldı.



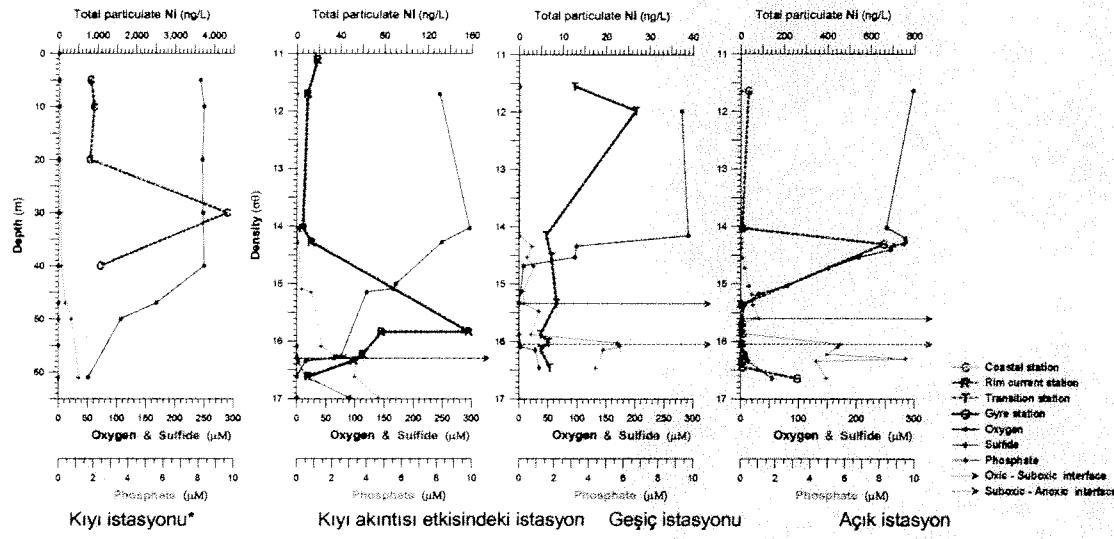
Şekil 11. Partiküler V, O₂-H₂S ve PO₄-fosfatın δ_i'ye bağlı olarak düşey dağılımı.

*: Kıyı istasyonu sıçr olduğu için δ_i yerine derinlik kullanıldı



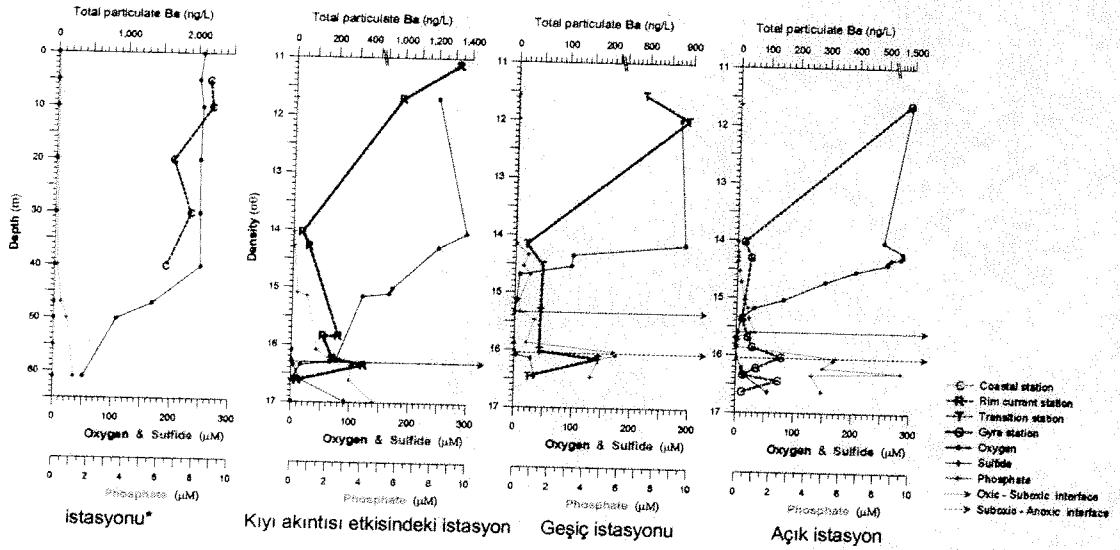
Şekil 12. Partiküler Ni, O_2 - H_2S ve PO_4 -fosfatın δ_t 'ye bağlı olarak düşey

*: Kıyı istasyonu siğ olduğu için δ_t yerine derinlik kullanıldı.



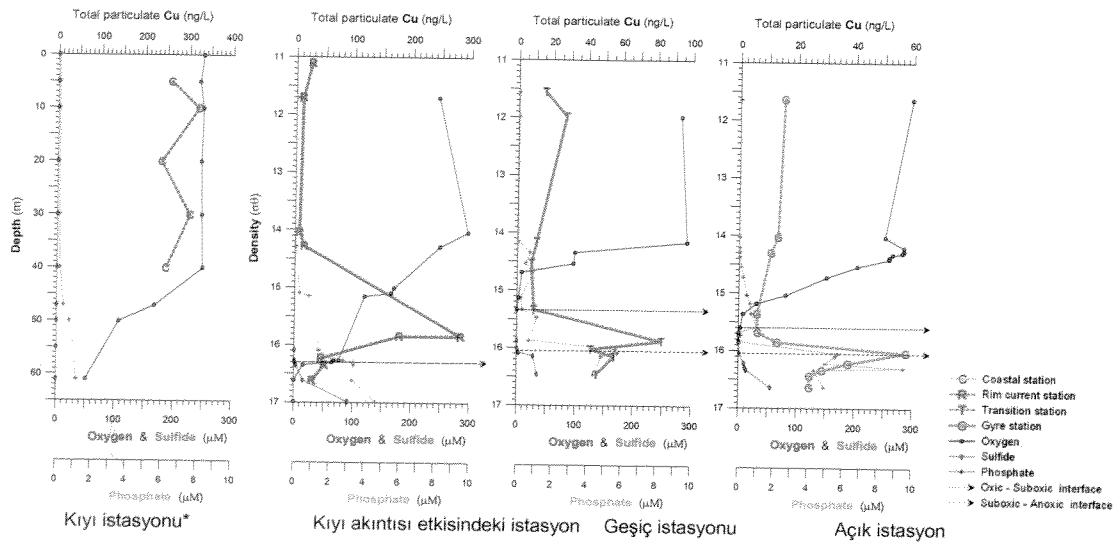
Şekil 12. Partiküler Ni, O₂-H₂S ve PO₄-fosfatın δ_T'ye bağlı olarak düşey dağılımı.

*: Kıyı istasyonu sığ olduğu için δ_T yerine derinlik kullanıldı.



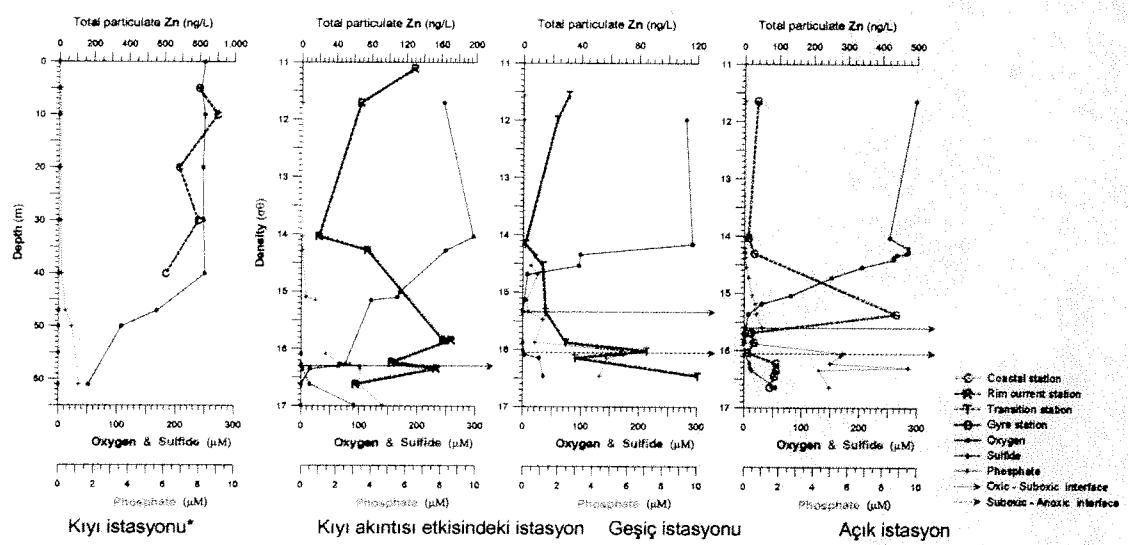
Şekil 13. Partiküler Ba, O₂-H₂S ve PO₄-fosfatın δ_t'ye bağlı olarak düşey dağılımı.

*: Kıyı istasyonu sıç olduğu için δ_t yerine derinlik kullanıldı.



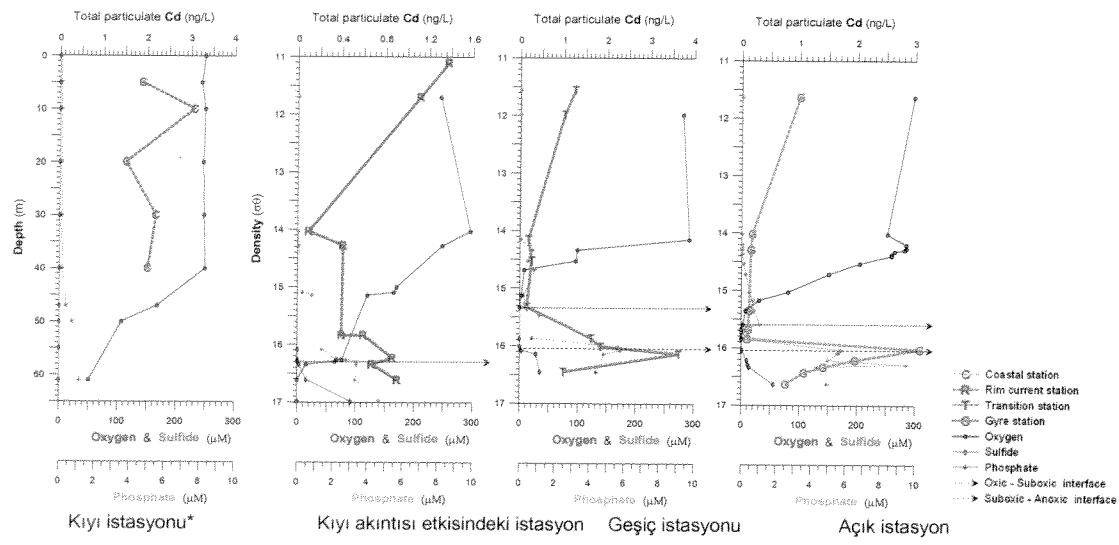
Şekil 14. Partiküler Cu, O₂-H₂S ve PO₄-fosfatın δ_i'ye bağlı olarak düşey dağılımı.

*: Kıyı istasyonu siğ olduğu için δ_i yerine derinlik kullanıldı



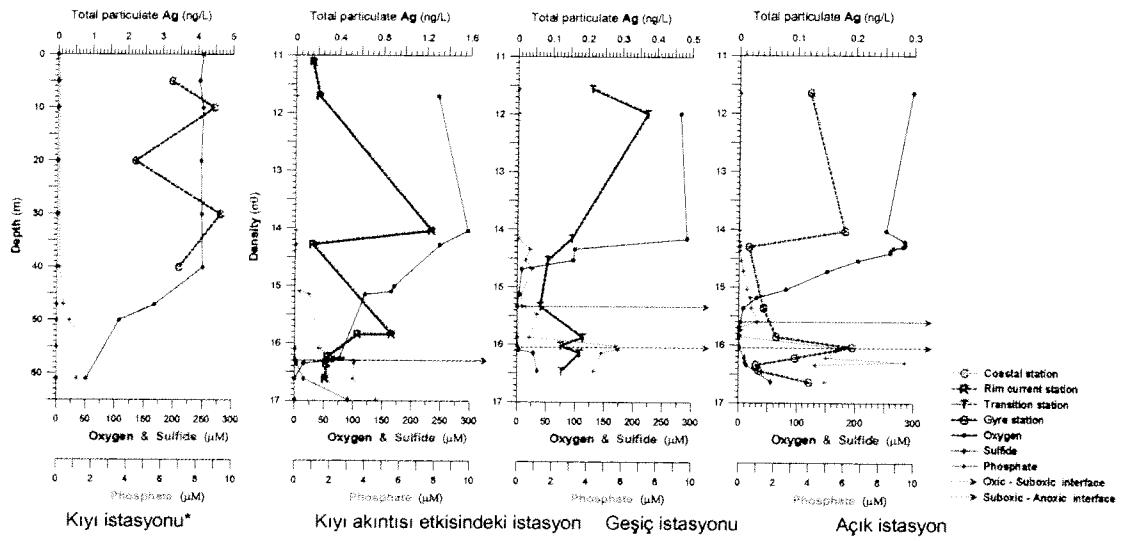
Şekil 15. Partiküler Zn, O₂-H₂S ve PO₄-fosfatın δ_i'ye bağlı olarak düşey dağılımı.

*: Kıyı istasyonu sığ olduğu için δ_i yerine derinlik kullanıldı.



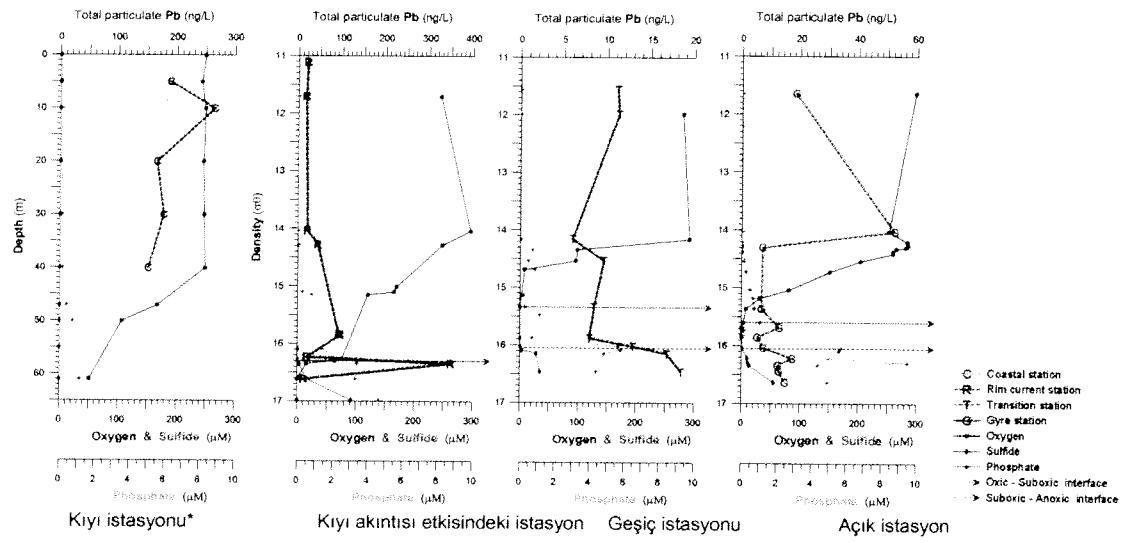
Şekil 16. Partiküler Cd, O_2 -H₂S ve PO₄-fosfatın δ_t'ye bağlı olarak düşey dağılımı.

*: Kıyı istasyonu sığ olduğu için δ_t yerine derinlik kullanıldı.



Şekil 17. Partiküler Ag, O₂-H₂S ve PO₄-fosfatın δ'ye bağlı olarak düşey dağılımı.

*: Kıyı istasyonu siğ olduğu için δ_i yerine derinlik kullanıldı.



Şekil 18. Partiküler Pb, O_2 -H₂S ve PO₄-fosfatın δ_i'ye bağlı olarak düşey dağılımı.

*: Kıyı istasyonu siğ olduğu için δ_i yerine derinlik kullanıldı.

Çizelge 1. MESS1 referans maddesinde ölçülen ve kabul edilen metal derişimleri

Element	1. ölçüm	2. ölçüm	3. ölçüm	4. ölçüm	Ortalama	Önerilen
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Mn	552	534	565	535	546±15	513 ± 25
Ti	4624	4295	4996	4247	4541±347	5430± 168
Ba	325	352	336	342	339±11	No data -
Mo	2.50	2.68	2.35	2.37	2.48±0.15	(2.2)*
V	81.0	88.6	83.5	79.8	83.2±3.9	72.4 ± 5.3
Cr	52.9	57.2	52.5	50.7	53.4±2.7	71 ± 11
Cu	24.5	28.8	25.2	23.4	25.5±2.4	25.1 ± 3.8
Co	12.1	13.4	12.2	11.7	12.4±0.8	10.8 ± 1.9
Pb	34.9	36.9	33.0	31.8	34.2±2.2	34.0 ± 6.1
Zn	218	248	204	202	218±21	191 ± 17
Ni	188	185	108	193	168.5±40.5	29.5 ± 2.7
Cd	0.75	1.16	0.69	0.59	0.68±0.08	0.59 ± 0.10
Ag	0.92	0.74	0.89	0.57	0.78±0.16	No data
U	3.2	10.8	3.8	3.4	3.4±0.3	No data

*: Bu değer tek bir metod kullanılarak verildiği için kesin değil. Bilgi amaçlıdır.

Çizelge 2. Kara Deniz referans sedimnında ölçülen elementlerin derişimleri.

Element	1. ölçüm ppm	2. ölçüm ppm	3. ölçüm ppm	4. ölçüm ppm	Ortalama ppm	s	Tekrarlanabilirlik* %
Mn	546	601	578	509	559	40	7.2
Ti	2331	2304	2398	2137	2293	111	4.8
Ba	365	435	405	378	396	31	7.8
Mo	31.3	35.7	31.5	31.3	32.47	2.18	6.7
V	95.2	107	106	99	102.0	5.7	5.6
Cr	55.5	63.1	58.0	54.1	57.7	4.0	6.9
Cu	59.1	64.1	57.8	55.1	59.0	3.8	6.4
Co	22.5	25.4	23.3	22.3	23.4	1.4	6.1
Pb	25.8	27.4	26.2	24.4	26.0	1.2	4.8
Zn	97.3	111.6	86.4	105.4	100	11	10.9
Ni	200	237	125	219	195	49	25.1
Cd	1.17	1.49	1.35	1.37	1.34	0.13	9.5
Ag	0.39	0.35	0.34	0.23	0.33	0.07	20.1
U	14.8	15.0	14.2	13.5	14.4	0.7	4.6

*: Tekrarlanabilirlik [= (Standart sapma /Ortalama) x 100] formülü kullanılarak hesaplanmıştır.

Çizelge 3. Supor 800 filtreleri ile (polyethersulfone membrane, 142 mm, 0.8 µm) toplanan askı yük örneklerinin istasyon konumları.

Örnek no	İst. no	Derinlik m	σ_{θ}	Süzülen hacim L	Koordinat
1	3	12.1	13.50	161.8	41° 34' 8" N 29° 09' 9" E
2	3	42.1	14.09	197.3	41° 34' 8" N 29° 09' 9" E
3	5	36.0	14.53	169.1	41° 34' 8" N 29° 09' 9" E
4	5	56.0	15.39	406.9	42° 29' 95" N 31° 06' 6" E
5	5	76.0	15.99	213.7	42° 29' 95" N 31° 06' 6" E
6	5	53.0	15.15	299.1	42° 29' 91" N 30° 59' 83" E
7	5	65.0	15.55	192.3	42° 29' 91" N 30° 59' 83" E
8	5	79.0	15.92	148.4	42° 29' 91" N 30° 59' 83" E
9	7	180.5	16.00	293.7	41° 25' 92" N 29° 35' 09" E
10	7	199.5	16.30	112.3	41° 25' 92" N 29° 35' 09" E
11	7	211.0	16.39	238.9	41° 25' 92" N 29° 35' 09" E
12	8	5.5	13.97	115.0	41° 22' 09" N 29° 30' 85" E
13	8	18.4	13.98	127.3	41° 22' 09" N 29° 30' 85" E
14	8	30.5	14.02	163.9	41° 22' 09" N 29° 30' 85" E
15	10	177.0	16.11	102.7	41° 28' 62" N 30° 15' 06" E
16	10	188.0	16.28	191.4	41° 28' 62" N 30° 15' 06" E
17	10	198.8	16.33	242.5	41° 28' 62" N 30° 15' 06" E
18	12	1000.0	17.21	326.0	42° 30' 83" N 30° 57' 83" E
19	12	1500.0	17.23	248.2	42° 30' 83" N 30° 57' 83" E
20	12	2000.0	17.24	186.8	42° 30' 83" N 30° 57' 83" E
21	14	169.0	16.23	102.3	41° 28' 45" N 30° 31' 85" E
22	14	180.0	16.33	272.5	41° 28' 45" N 30° 31' 85" E
23	14	190.0	16.39	287.1	41° 28' 45" N 30° 31' 85" E
24	14	153.0	16.01	226.6	41° 29' 31" N 30° 34' 51" E
25	14	164.0	16.28	317.3	41° 29' 31" N 30° 34' 51" E
26	14	175.0	16.35	226.6	41° 29' 31" N 30° 34' 51" E
27	20	109.0	14.90	402.8	41° 25' 11" N 29° 34' 90" E
28	20	126.0	15.27	438.2	41° 25' 11" N 29° 34' 90" E
29	20	144.0	15.74	430.3	41° 25' 11" N 29° 34' 90" E

Çizelge 4. İstasyon L27 – L18'de (Kıyı İstasyonu) askı yükteki Me/Al oranları

Örnek No	Derinlik (m)	Yoğunluk (g/g)	Ti / Al	V / Al	Cr / Al	Mn / Al	Fe / Al	Ni / Al	Co / Al
J - 8	20		0.064	0.0037	0.0231	0.045	0.69	0.0067	0.00077
J - 9	35	11.704	0.061	0.0024	0.0263	0.034	0.66	0.0037	0.00048
J - 1	50	14.037	0.058	0.0022	0.0555	0.122	0.66	0.0045	0.00133
J - 2	75	14.283	0.051	0.0039	0.0081	0.119	1.13	0.0016	0.00054
J - 3	115	15.843	0.057	0.0020	0.0093	0.125	0.61	0.0084	0.00044
J - 4	118	15.843	0.069	0.0054	0.0145	3.163	0.88	0.0075	0.00359
J - 5	125 ?	16.233	0.074	0.0318	0.0156	35.711	1.39	0.0206	0.03296
J - 6	150	—	0.065	0.0064	0.0602	75.284	4.07	0.0274	0.05795
J - 7	200	—	0.056	0.0037	0.0456	0.043	0.86	0.0089	0.00258

Örnek No	Derinlik (m)	Yoğunluk (g/g)	Ca/Al	Zn/Al	Mn/Al	Ag/Al	Cd/Al	Ba/Al	Pb/Al	U/Al
J - 8	20		0.0094	0.0464	0.00131	0.000056	0.00049	0.4789	0.0075	0.000039
J - 9	35	11.704	0.0044	0.0261	0.00126	0.000083	0.00043	0.3806	0.0070	0.000063
J - 1	50	14.037	0.0060	0.0159	0.00071	0.000990	0.00008	0.0331	0.0175	0.000023
J - 2	75	14.283	0.0019	0.0092	0.00007	0.000019	0.00005	0.0090	0.0055	0.000036
J - 3	115	15.843	0.0153	0.0087	0.00019	0.000047	0.00002	0.0118	0.0051	0.000032
J - 4	118	15.843	0.0174	0.0166	0.00127	0.000055	0.00006	0.0141	0.0095	0.000047
J - 5	125 ?	16.233	0.0157	0.0354	0.00699	0.000102	0.000030	0.0664	0.0074	0.000110
J - 6	150	—	0.0271	0.0815	0.01757	0.000152	0.00036	0.1802	0.1840	0.000200
J - 7	200	—	0.0251	0.0507	0.00521	0.000226	0.00074	0.0237	0.0117	0.000059

Çizeğe 5. İstasyon L50 – L20'de (Geçiş istasyon) askı yükteki Me/Al oranları

Örnek No	Derinlik (m)	Yoğunluk (σθ)	T/Al	V/Al	Cr/Al	Mn/Al	Fe/Al	Ni/Al	Co/Al
H - 7	10	11.558	0.053	0.0252	0.14	0.24	0.98	0.045	0.0020
H - 8	23	11.985	0.075	0.0132	0.16	0.16	1.11	0.053	0.0015
H - 9	50	14.155	0.267	0.0032	0.11	0.40	1.15	0.016	0.0026
I - 1	80	14.533	0.017	0.0061	0.14	1.05	1.23	0.022	0.0050
I - 2	110	15.335	0.002	0.0540	0.31	38.54	7.85	0.044	0.0482
I - 3	120	15.876	0.074	0.0174	0.25	3.09	2.87	0.021	0.0069
I - 4	130	16.020	0.055	0.0087	0.14	0.10	0.92	0.016	0.0035
I - 5	140	16.147	0.061	0.0066	0.09	0.32	1.10	0.009	0.0018
I - 6	180	16.459	0.076	0.0090	0.11	0.04	0.94	0.016	0.0073

Çizelge 5 devam

Örnek No	Dereqlik	Yoğunluk	Cu/Al	Zn/Al	Mo/Al	Ag/Al	Cd/Al	Ba/Al	Pb/Al	U/Al
	(m)	(g)								
H - 7	10	11.558	0.055	0.112	0.0168	0.00076	0.0045	2.83	0.040	0.00036
H - 8	23	11.985	0.054	0.046	0.0048	0.00074	0.0020	1.78	0.023	0.00012
H - 9	50	14.155	0.028	0.004	0.0008	0.00040	0.0005	0.06	0.015	0.00009
I - 1	80	14.533	0.024	0.041	0.0020	0.00026	0.0008	0.16	0.029	0.00005
I - 2	110	15.335	0.049	0.080	0.0149	0.00034	0.0008	0.26	0.043	0.00015
I - 3	120	15.876	0.355	0.126	0.0063	0.00081	0.0070	1.13	0.034	0.00015
I - 4	130	16.020	0.096	0.193	0.0189	0.00028	0.0042	0.11	0.029	0.00011
I - 5	140	16.147	0.096	0.062	0.0075	0.00031	0.0063	0.29	0.029	0.00010
I - 6	180	16.459	0.102	0.268	0.0179	0.00028	0.0022	0.06	0.041	0.00012

Çizelge 6. İstasyon M10 – L41 (Açık İstasyon) askı yükteki Me/Al oranları

Örnek No	Derinlik (m)	Yoğunluk (grf)	Tl / Al	V / Al	Cr / Al	Mn / Al	Fe / Al	Ni / Al	Co / Al
J - 8	10	11.641	0.067	0.0063	0.31	0.107	1.387	0.086	0.0036
J - 9	30	14.027	0.123	0.0031	0.80	1.336	3.402	0.082	0.0157
K - 1	50	14.303	0.106	0.0160	5.48	2.916	17.490	6.486	0.0382
K - 2	80	15.361	0.004	0.0055	0.58	3.880	1.882	0.050	0.0091
K - 3	90	15.688	0.121	0.0339	1.18	28.934	8.085	0.158	0.0464
K - 4	98	15.856	0.104	0.0361	0.56	31.608	5.084	0.097	0.0444
K - 5	110	16.035	0.071	0.0123	0.21	1.363	1.796	0.025	0.0037
K - 6	120	16.223	0.049	0.0142	0.20	0.076	1.102	0.037	0.0046
K - 7	135	16.343	0.048	0.0109	0.14	0.079	0.728	0.020	0.0063
K - 8	150	16.442	0.057	0.0090	0.16	0.033	0.834	0.024	0.0074
K - 9	200	16.639	0.056	0.0085	0.86	0.082	4.093	0.612	0.0146

Örnek No	Derinlik (m)	Yoğunluk (grf)	Zn/Al	Cu/Al	Ag/Al	Mo/Al	Ca/Al	Ba/Al	Pb/Al	U / Al
J - 8	10	11.641	0.038	0.094	0.033	0.00030	0.00225	3.69	0.046	0.00016
J - 9	30	14.027	0.142	0.126	0.009	0.00193	0.00119	0.25	0.558	0.00011
K - 1	50	14.303	0.108	0.281	0.659	0.00016	0.00116	0.45	0.070	0.00012
K - 2	80	15.361	0.075	5.209	0.008	0.00050	0.00116	0.21	0.081	0.00065
K - 3	90	15.688	0.168	0.510	0.028	—	0.0031	0.98	0.331	0.00089
K - 4	98	15.856	0.154	0.322	0.021	0.00074	0.00112	0.62	0.062	0.00055
K - 5	110	16.035	0.259	0.048	0.010	0.00087	0.0138	0.68	0.033	0.00020
K - 6	120	16.223	0.115	0.280	0.022	0.00029	0.0060	0.20	0.053	0.00022
K - 7	135	16.343	0.092	0.295	0.022	0.00009	0.0045	0.07	0.039	0.00016
K - 8	150	16.442	0.069	0.244	0.021	0.00010	0.0030	0.40	0.036	0.00014
K - 9	200	16.639	0.057	0.174	0.124	0.00028	0.0018	0.05	0.035	0.00013

Çizelge 7. İstasyon B1 (Kıyı istasyon) askı yükteki Me/Al oranları

Örnek No	Derinlik (m)	Yoğunluk (g/t)	Ti/Al	V/Al	Cr/Al	Mn/Al	Fe/Al	Ni/Al	Co/Al
H - 1	0	10.914	0.045	0.0016	0.0018	0.0044	0.36	0.0018	0.00017
H - 2	10	10.914	0.045	0.0016	0.0017	0.0047	0.37	0.0018	0.00019
H - 3	20	10.915	0.044	0.0016	0.0017	0.0044	0.35	0.0021	0.00019
H - 4	30	10.913	0.048	0.0017	-	0.0065	0.38	0.0086	0.00022
H - 5	40	10.914	0.055	0.0019	0.0022	0.0052	0.41	0.0029	0.00022

Örnek No	Derinlik (m)	Yoğunluk (g/t)	Zn / Al	Cu / Al	Mo / Al	Ag / Al	Cd / Al	Ba / Al	Pb / Al	C / Al
H1	0	10.914	0.00056	0.0017	0.000025	0.000070	0.000041	0.0047	0.00041	0.00032
H2	10	10.914	0.00062	0.0017	0.000021	0.000086	0.000059	0.0043	0.00051	0.00032
H3	20	10.915	0.00062	0.0018	0.000018	0.000058	0.000040	0.0044	0.00043	0.00034
H4	30	10.913	0.00060	0.0016	0.000092	0.000033	0.000044	0.0038	0.00035	0.00033
H5	40	10.914	0.00067	0.0016	0.000034	0.000054	0.000054	0.0043	0.00041	0.00038

Çizelge 8. Karadeniz'den alınan sedimanda ölçülen metal derişimleri.

Örnek	Derinlik	Al	Tl	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Co
No	(cm)	(μg/g)	(μg/g)	(μg/g)	(μg/g)	(μg/g)	(μg/g)	(μg/g)	(μg/g)
1	0 to 1	77,737	4,362	122,3	112,4	739,6	47,899	136,6	18,69
2	1 to 2	84,930	4,650	130,0	119,4	822,9	49,073	144,5	19,30
3	2 to 3	86,039	4,726	131,0	120,9	809,0	48,907	151,1	19,48
4	3 to 4	84,330	4,058	133,4	123,1	786,8	48,994	146,2	19,36
5	4 to 5	84,694	4,601	134,2	122,8	796,3	48,857	150,5	19,51
6	5 to 6	83,945	4,581	134,1	123,5	759,9	48,956	148,9	19,41
7	6 to 7	87,477	4,204	134,3	122,6	731,7	48,524	148,8	17,39
8	7 to 8	86,041	4,249	134,7	124,9	707,8	47,910	145,6	17,35
9	8 to 9	87,637	4,691	136,8	127,0	748,9	49,313	146,3	17,84
10	9 to 10	88,543	4,825	134,9	125,4	741,3	48,435	142,6	17,63
11	10 to 12	89,460	4,824	149,6	138,9	749,3	48,193	173,1	18,15
12	12 to 14	90,288	4,846	147,5	137,3	746,2	48,313	172,2	18,55
13	14 to 16	88,737	4,692	145,0	134,2	734,9	48,722	166,8	18,44
14	16 to 18	86,994	4,717	144,6	135,2	726,9	49,648	163,9	18,41
15	18 to 20	88,210	4,895	134,1	125,9	728,8	49,400	168,3	18,67
16	20 to 25	89,928	4,722	134,3	126,8	722,7	50,322	171,7	18,61

Çizelge 8 devam

Örnek No	Derinlik (cm)	Cu ($\mu\text{g/g}$)	Zn ($\mu\text{g/g}$)	Mo ($\mu\text{g/g}$)	Ag ($\mu\text{g/g}$)	Cd ($\mu\text{g/g}$)	Ba ($\mu\text{g/g}$)	Pb ($\mu\text{g/g}$)	U ($\mu\text{g/g}$)
1	0 to 1	48.18	198.8	19.12	417.3	458.7	390.1	36.04	5.03
2	1 to 2	42.63	127.5	14.08	452.4	255.7	375.8	29.79	3.73
3	2 to 3	42.77	128.9	11.61	469.2	197.4	375.8	28.42	3.23
4	3 to 4	42.26	127.3	10.90	453.5	190.6	366.3	27.71	2.94
5	4 to 5	42.45	126.6	10.49	452.5	187.2	369.8	26.93	2.75
6	5 to 6	42.26	127.9	10.30	464.6	188.0	364.6	26.17	2.70
7	6 to 7	37.64	126.0	9.53	445.0	184.2	358.9	26.89	2.82
8	7 to 8	38.07	123.9	9.43	448.4	176.9	352.7	26.70	2.76
9	8 to 9	39.23	126.6	9.51	475.6	176.0	366.2	26.98	2.81
10	9 to 10	39.12	126.7	9.44	473.2	168.6	360.1	26.65	2.84
11	10 to 12	39.01	131.1	9.83	500.5	182.1	386.5	27.70	2.84
12	12 to 14	39.57	145.2	9.64	502.9	191.7	383.0	27.74	2.82
13	14 to 16	39.45	132.2	9.65	516.8	183.2	376.9	27.41	2.77
14	16 to 18	39.84	135.2	9.56	500.6	188.7	376.5	26.75	2.77
15	18 to 20	40.56	135.7	9.49	516.2	197.3	378.8	26.60	2.76
16	20 to 25	40.12	136.0	9.35	515.8	189.3	374.3	25.86	2.72

Gizelge 9. Karadenizden alınan sedimandaki Me/Al oranları.

Örnek No	Derinlik (cm)	Tl / Al	V / Al	Cr / Al	Mn / Al	Fe / Al	Ni / Al	Co / Al
1	0 to 1	0.056	0.0016	0.0014	0.0095	0.62	0.0018	0.00024
2	1 to 2	0.055	0.0015	0.0014	0.0097	0.58	0.0017	0.00023
3	2 to 3	0.055	0.0015	0.0014	0.0094	0.57	0.0018	0.00023
4	3 to 4	0.048	0.0016	0.0015	0.0093	0.57	0.0017	0.00023
5	4 to 5	0.054	0.0016	0.0014	0.0094	0.58	0.0018	0.00023
6	5 to 6	0.055	0.0016	0.0015	0.0091	0.58	0.0018	0.00023
7	6 to 7	0.048	0.0015	0.0014	0.0084	0.55	0.0017	0.00020
8	7 to 8	0.049	0.0016	0.0015	0.0082	0.56	0.0017	0.00020
9	8 to 9	0.054	0.0016	0.0014	0.0085	0.56	0.0017	0.00020
10	9 to 10	0.054	0.0015	0.0014	0.0084	0.55	0.0016	0.00020
11	10 to 12	0.054	0.0017	0.0016	0.0084	0.54	0.0019	0.00020
12	12 to 14	0.054	0.0016	0.0015	0.0083	0.54	0.0019	0.00021
13	14 to 16	0.053	0.0016	0.0015	0.0083	0.55	0.0019	0.00021
14	16 to 18	0.054	0.0017	0.0016	0.0084	0.57	0.0019	0.00021
15	18 to 20	0.055	0.0015	0.0014	0.0083	0.56	0.0019	0.00021
16	20 to 25	0.053	0.0015	0.0014	0.0080	0.56	0.0019	0.00021

Çizelge 9 devam

Örnek No	Derinlik (cm)	Cu / Al	Zn / Al	Mo / Al	Ag / Al	Cd / Al	Ba / Al	Pb / Al	U / Al
1	0 to 1	0.00062	0.0026	0.00025	0.000054	0.0000059	0.0050	0.00046	0.000065
2	1 to 2	0.00050	0.0015	0.00017	0.000053	0.0000030	0.0044	0.00035	0.000044
3	2 to 3	0.00050	0.0015	0.00013	0.000055	0.0000023	0.0044	0.00033	0.000038
4	3 to 4	0.00050	0.0015	0.00013	0.000054	0.0000023	0.0043	0.00033	0.000035
5	4 to 5	0.00050	0.0015	0.00012	0.000053	0.0000022	0.0044	0.00032	0.000033
6	5 to 6	0.00050	0.0015	0.00012	0.000055	0.0000022	0.0043	0.00031	0.000032
7	6 to 7	0.00043	0.0014	0.00011	0.000051	0.0000021	0.0041	0.00031	0.000032
8	7 to 8	0.00044	0.0014	0.00011	0.000052	0.0000021	0.0041	0.00031	0.000032
9	8 to 9	0.00045	0.0014	0.00011	0.000054	0.0000020	0.0042	0.00031	0.000032
10	9 to 10	0.00044	0.0014	0.00011	0.000053	0.0000019	0.0041	0.00030	0.000032
11	10 to 12	0.00044	0.0015	0.00011	0.000056	0.0000021	0.0043	0.00031	0.000032
12	12 to 14	0.00044	0.0016	0.00011	0.000056	0.0000021	0.0042	0.00031	0.000031
13	14 to 16	0.00044	0.0015	0.00011	0.000058	0.0000022	0.0042	0.00031	0.000031
14	16 to 18	0.00046	0.0016	0.00011	0.000058	0.0000022	0.0043	0.00031	0.000032
15	18 to 20	0.00046	0.0015	0.00011	0.000059	0.0000022	0.0043	0.00030	0.000031
16	20 to 25	0.00045	0.0015	0.00010	0.000057	0.0000021	0.0042	0.00029	0.000030

Çizelge 10. Tuna Nehri deltasından alınan sedimanlardaki ağır metal derişimleri.

Örnek	Al	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Co
No	($\mu\text{g/g}$)	($\mu\text{g/g}$)	($\mu\text{g/g}$)	($\mu\text{g/g}$)	($\mu\text{g/g}$)	($\mu\text{g/g}$)	($\mu\text{g/g}$)	($\mu\text{g/g}$)
17	84.124	4.812	111.8	110.0	829.0	42.589	112.0	16.05
18	84.780	4.737	116.7	111.2	837.4	43.178	117.4	16.10
19	81.491	4.573	113.2	111.0	824.6	42.746	116.2	15.80
Ortalama derişim	83.465	4.707	113.9	110.7	830.4	42.838	115.2	15.98
Standard Sapma	1.741	123	2.5	0.7	6.5	305	2.8	0.16
Örnek	Cu	Zn	Mo	Ag	Cd	Ba	Pb	U
No	($\mu\text{g/g}$)	($\mu\text{g/g}$)	($\mu\text{g/g}$)	($\mu\text{g/g}$)	($\mu\text{g/g}$)	($\mu\text{g/g}$)	($\mu\text{g/g}$)	($\mu\text{g/g}$)
17	65.43	167.8	781.9	719.3	605.2	436.0	41.13	2.55
18	62.08	171.6	703.0	711.7	589.0	429.7	41.69	2.60
19	64.30	171.6	709.1	711.4	604.8	429.8	41.99	2.51
Ortalama derişim	63.94	170.3	731.3	714.1	589.7	431.8	41.60	2.55
Standard Sapma	1.71	2.2	43.9	4.5	9.2	3.6	0.44	0.05

Çizelge 11. *Nuclepore* membran filtrelerde (142 mm çaplı, 1.0 µm göz açıklığı) ölçülen metal değerleri (Filtreler analiz öncesi seyreltik HCl ile yıkılmıştır).

Metal	Derişim (µg/filter)	Std. Sapma	Analiz edilen filtre sayısı
Al	0.098	0.071	5
Ti	0.009	0.008	7
V	0.006	0.004	9
Cr	0.397	0.035	9
Mn	0.006	0.002	10
Fe	0.363	0.100	9
Ni	0.116	0.011	9
Co	0.001	0.000	9
Cu	0.049	0.008	9
Zn	0.134	0.088	5
Mo	0.004	0.004	10
Ag	0.000	0.000	10
Cd	0.000	0.000	10
Ba	0.007	0.003	6
Pb	0.016	0.001	9
U	0.000	0.000	8

Çizelge 12. *Nuclepore* membran filtrelerde (142 mm çaplı, 1.0 µm göz açıklığı) ölçülen metal değerleri (Filtreler analiz öncesi hiçbir ön işleme tabi tutulmadı).

Metal	Derişim (µg/filter)	Std. Sapma	Analiz edilen filtre sayısı
Al	0.314	0.188	3
Ti	—	—	—
V	0.003	0.001	3
Cr	0.889	0.174	3
Mn	0.014	0.007	3
Fe	0.575	0.243	3
Ni	—	—	—
Co	0.001	0.000	3
Cu	0.025	0.004	3
Zn	0.011	0.009	2
Mo	0.004	0.002	3
Ag	—	—	—
Cd	—	—	—
Ba	0.002	0.002	3
Pb	0.008	0.003	3
U	—	—	—

Çizelge 13. *Millipore* membran filtrelerde (142 mm çaplı, 1.0 µm göz açıklığı) ölçülen metal değerleri (Filtreler analiz öncesi seyreltik HCl ile yıkılmıştır).

Metal	Concentration (µg/filter)	Std. Dev.	# filters
Al	0.614	0.001	5
Ti	0.197	0.182	6
V	0.004	0.003	5
Cr	0.449	0.013	3
Mn	0.035	0.001	3
Fe	0.396	0.207	6
Ni	0.016	0.000	3
Co	0.001	0.000	3
Cu	0.007	0.001	3
Zn	0.110	0.000	1
Mo	0.003	0.000	3
Ag	0.000	0.000	6
Cd	0.000	0.000	1
Ba	0.040	0.002	3
Pb	0.003	0.001	3
U	0.001	0.000	6

Çizelge 14. SUPOR membran filtrelerde (142 mm çaplı, 0.8 µm göz açıklığı) ölçülen metal değerleri (Filtreler analiz öncesi seyreltik HCl ile yıkılmıştır).

Metal	Derişim (µg/filter)	Std. Sapma	Analiz edilen filtre sayısı
Al	0.212	0.085	6
Ti	0.090	0.071	3
V	0.001	0.000	6
Cr	0.468	0.033	6
Mn	0.001	0.001	5
Fe	—	—	—
Ni	—	—	—
Co	0.000	0.000	5
Cu	0.002	0.001	6
Zn	0.094	0.041	6
Mo	0.002	0.001	6
Ag	—	—	—
Cd	—	—	—
Ba	0.001	0.000	5
Pb	0.000	0.000	4
U	—	—	—

Çizelge 15. *NITEX* naylon filtrelerde (142 mm çaplı, 53 µm göz açılığı) ölçülen metal değerleri (Filtreler analiz öncesi ön işleme tabi tutulmamıştır).

Metal	Derişim (µg/filter)	Std. Sapma	Analiz edilen filtre sayısı
Al	1.958	0.203	4
Ti	883.344	48.285	6
V	0.024	0.005	5
Cr	1.565	0.121	5
Mn	3.705	0.096	6
Fe	2.226	0.627	5
Ni	0.301	0.085	5
Co	0.011	0.004	5
Cu	0.498	0.068	5
Zn	5.948	0.394	5
Mo	0.020	0.013	6
Ag	—	—	—
Cd	—	—	—
Ba	0.133	0.009	3
Pb	0.024	0.018	5
U	—	—	—

Çizelge 16. QMA quartz micro fiber filtreler (142 mm çaplı, 1.0 µm göz açıklığı) ölçülen metal değerleri (Filtreler analiz öncesi ön işleme tabi tutulmamıştır).

Metal	Derişim(µg/filter)	Std. Sapma	Analiz edilen filtre sayısı
Al	16.327	2.704	5
Ti	0.212	0.078	5
V	0.003	0.001	3
Cr	—	—	—
Mn	0.209	0.064	5
Fe	8.042	1.142	4
Ni	0.565	0.228	4
Co	0.028	0.004	4
Cu	0.177	0.133	5
Zn	0.814	0.202	5
Mo	0.420	0.188	5
Ag	0.003	0.001	3
Cd	0.000	0.000	3
Ba	11.175	0.388	5
Pb	0.080	0.029	5
U	0.012	0.000	5

Çizelge 17. QMA quartz micro fiber filtrelerde (142 mm çaplı, 1.0 µm göz açıklığı) ölçülen metal değerleri (Filtreler analiz öncesi ön işleme tabi tutulmamıştır).

Metal	Derişim ($\mu\text{g}/\text{filter}$)	Std. Sapma	Analiz edilen filtre sayısı
Al	2384	35	6
Ti	7.310	0.044	6
V	0.200	0.004	6
Cr	5.380	0.244	6
Mn	2.950	0.013	9
Fe	67.730	0.924	6
Ni	2.210	0.150	6
Co	0.040	0.007	9
Cu	0.460	0.028	6
Zn	7.670	0.262	6
Mo	28.690	1.123	6
Ag	0.110	0.001	6
Cd	0.036	0.001	6
Ba	208.970	0.570	3
Pb	1.1100	0.0065	9
U	0.480	0.001	9

Çizelge 18. *Nuclepore* membran filtrelerde (25 mm çaplı, 1.0 µm göz açığı) ölçülen metal değerleri (Filtreler analiz öncesi ön işleme tabi tutulmamıştır).

Metal	Derişim (µg/filter)	Std. Sapma	Analiz edilen filtre sayısı
Al	0.051	0.039	13
Ti	—	—	—
V	0.000	0.000	9
Cr	0.038	0.011	13
Mn	0.001	0.000	7
Fe	0.062	0.000	7
Ni	—	—	—
Co	0.000	0.000	13
Cu	0.001	0.002	13
Zn	0.002	0.000	11
Mo	0.001	0.001	9
Ag	0.000	0.000	13
Cd	—	—	—
Ba	0.002	0.001	9
Pb	0.001	0.000	11
U	0.0000	0.0000	13

Çizelge 19. QMA quartz micro fiber filtrelerde (25 mm çaplı, 1.0 μm göz açıklığı) ölçülen metal değerleri (Filtreler analiz öncesi ön işleme tabi tutulmamıştır).

Metal	Derişim ($\mu\text{g/filter}$)	Std. Sapma	Analiz edilen
			filtre sayısı
Al	73.060	0.659	6
Ti	0.170	0.027	6
V	0.007	0.000	6
Cr	0.145	0.013	6
Mn	0.091	0.005	6
Fe	2.026	0.129	6
Ni	0.061	0.004	6
Co	0.001	0.000	6
Cu	0.014	0.001	6
Zn	0.227	0.009	6
Mo	0.845	0.011	6
Ag	0.004	0.000	6
Cd	0.001	0.000	6
Ba	6.445	0.087	6
Pb	0.040	0.001	6
U	0.016	0.000	6

Çizelge 20. Yer kabuğunda ölçülen elementlerin derişimleri (White W. M., 1998).

Elements	unit	T& M	Wedepohl
Al	%	8.04	7.74
Ti	ppm	3000	3117
V	ppm	60	53
Cr	ppm	35	35
Mn	ppm	600	527
Fe	%	3.5	3.09
Co	ppm	10	11.6
Ni	ppm	20	18.6
Cu	ppm	25	14.3
Zn	ppm	71	52
Mo	ppm	1.5	1.4
Ag	ppb	50	55
Cd	ppb	98	102
Ba	ppm	550	668
Pb	ppm	20	17
U	ppm	2.8	2.5

T&M: Taylor and McLennan (1985, 1995), Wedepohl: Wedepohl (1995).

7. REFERANSLAR

- Emerson S., Jacobs L. and Tebo B. (1983) The behavior of trace metals in marine anoxic waters: Solubilities at the oxygen-hydrogen sulfide interface. In *Trace Metals in Sea Water* (eds. C.S. Wong, E. Boyle, K.W. Bruland, J.D. Burton and E.D. Goldberg). Plenum Press, New York. pp. 579-608.
- Emerson S. and Huested S. (1991) Ocean anoxia and the concentrations of molybdenum and vanadium in seawater. *Mar. Chem.* **34**, 177-196.
- Helz G. R., Miller C. V., Charnock J. M., Mosselmans J. F. W., Patrick R. A. D., Garner C. G. and Vaughan D. J. (1996) Mechanism of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales: EXFAS evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 3631-3642.
- Hulsemann, K., 1991. *Calanus euxinus*, new name, a replacement name for *Calanus ponticus* Karavajev, (Copepoda: Calanoida). -*Proc. Biol. Soc. Wash.*, 104 (3): 620-621..
- Lewis B.L. and W.M. Landing (1991) The biogeochemistry of manganese and iron in the Black Sea. *Deep-Sea Research*, 38, 773-S804.
- Murray J. W., (1975a). The interaction of metal ions at the manganese dioxide-solution interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 39, 505-519.
- Murray J. W. (1975b). The interaction of cobalt with hydrous manganese dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 39, 635-647.
- Murray J. W., Spell B., and Paul B. (1983) The contrasting geochemistry of manganese and chromium in the eastern tropical Pacific Ocean. In, *Trace Metals in Sea Water*. (eds. C. S. Wong, E. Boyle, K. W. Bruland, J. D. Burton and E. D. Goldberg), pp. 643- 669. Plenum Press.
- Stumm W.S. and Morgan J.J. 1981. *Aquatic Chemistry* by John Wiley& Sons, Inc., New York, p. 460.
- Taylor, S.R. and McLennan, S.M., 1985. In *The Continental Crust: Its Composition and evolution*. Blackwell. Blackwell (Oxford) 312 p.

- Taylor, S.R. and McLennan, S.M., 1995. The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews in Geophysics*, 33: 241-265.
- Ünal, E., W. B. Frost, V. Armbrust, A. E. Kideys, 2002. Genetic Differentiation of *Calanus euxinus* (copepoda) in the southern Black Sea, Turkey. Second International Conference on Oceanography of the Eastern Mediterranean and Black Sea; Similarities and Differences of two Interconnected Basins. 14-18 October 2002, Ankara-TURKEY.
- Wedepohl, K. H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59: 1217-1239.

White, W. M., 1998. Geochemistry of the Solid Earth II: The Crust, In: *Geochemistry*, Chap. 12, 512-554.

PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Kodu: 101Y105
Proje Başlığı: US –Turkish – Ukraine Collaborative Research in the Black Sea
Proje Yürüttüsü ve Yardımcı Araştırmacılar: Doç. Dr. Semal Yemenicioğlu Araştırmacılar: Prof. Dr. Temel Oğuz, Prof. Dr. Ahmet Erkan Kideyş, Oğuz Yiğiterhan (Doktora Öğrencisi) Ebru Ünal (Y.Lisans öğrencisi)
Projenin Yürüttüğü Kuruluş ve Adresi: ODTÜ-Deniz Bil. Enst. P.K. 28, 33731, Erdemli – Mersin
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: TÜBİTAK-NSF
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 1 Ocak 2002 – 31-Aralık 2003
Öz (en çok 70 kelime) <p>Bu çalışmada batı Kara Deniz'in su kolonundan alınan askı yükteki ve sedimandaki redoks değişimlerine duyarlı toplam 16 elementin (redoks elementlerin) dağılımları ve derişimleri ölçülmüştür. Örneklerle birlikte referans maddelerin de analizleri yapılmış ve yapılan ölçümlerin tekrarlanabilirliği (relative precision) çoğu metal için %5-7 arasında hesaplanmıştır. Derişimleri diğer elementlere kıyasla oldukça düşük olan Ag ve Cd için ölçümlerin tekrarlanabilirliği (relative precision) %10 olarak hesaplanmıştır.</p> <p>Askı yük örnekleri R/V Bilim ve R/V Knorr gemilerinin Karadenize yaptığı araştırma seferlerinde toplanmıştır. Örneklemeye yapılan istasyonların konumları Şekil 1 ve Şekil 2a-2b'de gösterilmiştir. Örneklerin büyük bir kısmı yerinde filtreleme yapan özel dalgaç pompalarla toplanmış, bazıları ise rozet örnekleme cihazları ile alınıp geminin laboratuvarında vakum uygulanarak filtrelerden süzülmüştür. Nehir örnekleri nehir kıyısından alınmış ve filtrelerden süzülmüştür. Sediman "örnekleri ise box-corer" ile alındı. Bu çalışmada toplanan verilerin değerlendirilmesi için Me/Al (metal/aluminyum) oranları hesaplanıp (Çizelge 4-Çizelge 7) yer kabuğuun ve Türkiye'de Karadenize dökülen nehirlerden elde edilen oranlarıyla karşılaştırılmıştır. Ölçülen metallerin birçoğunun sudaki partiküler derişimi Türkiye'den Karadenize akan nehirlerdekinden daha yüksektir. Yani bu elementler deniz suyunda zenginleşmişlerdir. Ölçülen elementler arasında Ni, Co ve V Türkiye nehirleriyle aynı seviyededir. Öte yandan Cu, Zn, Ag ve Cd gibi elementlerin derişimleri daha çok Tuna nehrindekiyle aynıdır.</p>
Anahtar Kelimeler: Redoks elementler, ağır metal, Karadeniz, askı yük, sediman.
Projeden Kaynaklanan Yayınlar:
<ul style="list-style-type: none"> - The trace metal composition of particulate matter in the water column and sediments of the Blacksea and regional rivers. Oğuz Yiğiterhan (doktora tezi) - Ünal, E., W. B. Frost, V. Armbrust, A. E. Kideyş, 2002. Genetic Differentiation of <i>Calanus euxinus</i> (copepoda) in the southern Black Sea, Turkey. Second International Conference on Oceanography of the Eastern Mediterranean and Black Sea; Similarities and Differences of two Interconnected Basins. 14-18 October 2002, Ankara-TURKEY - Yiğiterhan O., S. Yemenicioğlu and J. Murray, 2002. Controls on Distributions of Redox Metals in the Black Sea. 2'nd international conference Oceanography of the Eastern Mediterranean and Black Sea. Similarities and Differences of two Interconnected Basins. 14-18 October 2002, Ankara, Turkey
Yemenicioğlu, S., S. Erdogan, S. Tugrul, 2006. Distribution of dissolved forms of iron and manganese in the Black Sea. Deep-Sea Research II, 53: 1842-1855.
Bilim Dalı: Deniz Bilimleri ve Mühendisliği
Doçentlik B. Dalı Kodu: 904