



TÜRKİYE BİLİMSEL VE
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY

ORTA DOĞU TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

DENİZ BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Erdemli/İÇEL

YDABSAG-168

1997-1314

Hazırlayanlar
Y.Doç.Dr. Vedat EDİGER
Prof.Dr. Alec F. GAINES

Yer Deniz Atmosfer Bilimleri ve
Çevre Araştırma Grubu

Earth Marine Atmospheric Sciences and
Environmental Researches Grant Group

YDABÇAG 168

**KARADENİZ SAPROPELLERİ KİMYASAL
YAPILARININ ARAŞTIRILMASI**

Projesi

SONUÇ RAPORU

Sunan

**ORTA DOĞU TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
DENİZ BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Erdemli/İÇEL

YDABÇAG - 168

1997-1314

Hazırlayanlar
Y.Doç.Dr. Vedat EDİGER
Prof.Dr. Alec F. GAINES
Y.Doç.Dr. Ali İhsan KARAYİĞİT
Prof. Guido GALLETTI
Dr. Colin SNAPE

Proje Yürüttücsü

Prof.Dr. İlkay SALİHOĞLU

S - 102

R - 96

7 Ocak 1998

İÇİNDEKİLER	SAYFA
İÇİNDEKİLER	I
ŞEKİLLER LİSTESİ	III
TABLOLAR LİSTESİ	VI
FOTOĞRAFLAR LİSTESİ	VI
TEŞEKKÜR	VII
1. GİRİŞ	1
1.1. Karadeniz'in ortam özellikleri	1
1.2. Sapropel	3
2. ARAŞTIRMANIN AMACI	6
3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	8
4. ARAŞTIRMA YÖNTEMLERİ	9
4.1. Karot örnekleri	9
4.2. Tane-boyu analizleri	9
4.3. Toplam karbonat ölçümleri	13
4.4. Toplam karbon, hidrojen ve azot (CHN) analizleri	13
4.5. Sapropellerin hazırlanması	13
4.6. Py-GC/MS analizleri	16
4.7. Sapropellerin floresanslarının araştırılması	16
4.7.1. Petrografik floresans	17
4.7.2. Tozların floresansları	18
4.8. Nükleer manyetik rezonans çalışmaları	18
4.9. Sülfür bileşimlerinin, sıcaklık programlı azaltımı (TPR)	19
5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMALAR	19
5.1. Karadeniz çökellerinin sedimentolojisi	19
5.1.1. Tane-boyu özellikleri	20
5.2. Karadeniz çökellerinin jeokimyası	23
5.2.1. Toplam karbonat	23
5.2.2. Organik karbon	24

5.2.3. Toplam karbon, azot, ve hidrojen	25
5.3. Geçmiş-ortam Özelliklerinin araştırılması	27
5.3.1. Birim 1 ve 2 nin yaşı ve sediman depolanma hızları	27
5.3.2. Oksik/anoksik arakesitinin tarihçesi	30
5.3.3. Tuzluluk dağılımlarının tarihçesi	31
5.3.4. Deniz yüzeyi geçmiş ilksel-üretimi	36
5.4. Karadeniz birimlerinin ortam özellikleri	38
5.4.1. Türbiditik depolanmalar	38
5.4.2. Birim 2	40
5.4.3. Geçiş Zonu	42
5.4.4. Birim 1	43
5.5. Yansıtmalı mikroskop	45
5.6. ^{13}C nmr spektroskopisi	46
5.7. Piroliz-gaz kromatografisi/kütle spektroskopisi	51
5.8. Sülfür bileşiklerinin sıcaklık programlı indirgenmesi	62
5.9. Floresans petrografisi	65
5.10. Toz haline getirilmiş sapropelin floresansı	75
6. SONUÇLAR	84
7. KAYNAKALAR	92

ŞEKİLLER LİSTESİ

SAYFA

Şekil 1: ALF 004 ve GIR 014 karotlarının konumlarını gösteren Karadeniz'in derinlik haritası.	2
(a) Tip 1 karotlar (il-çeyrek)	
Şekil 2: Karadeniz'e ait Holosen sedimanlarının litostratigrafik sınırları ve birimlere ait bazı sedimentolojik bilgiler.	10
(b) m/z=42 değerinin koridoru	
Şekil 3: Litostratigrafik sınırlar ve ALF 004 karotu boyunca alınan örneklerin konumları (S1-S90). Şekil 11: Kokolit-varv (C1-C15), turbidit (T1-T38), sapropel-varv (S1-S12), ve inorganik aragonit (A1) tabakalarının karot boyunca konumları. (sM): kumlu çamur,(Z): silt,(zM): siltli çamur, ve (M): çamur.	11
(a) (toplam (yukarı eklenen))	
Şekil 4: Toplam kum, silt, kil, karbon, azot ve hidrojen fraksiyonlarının ALF 004 karotu boyunca yüzde dağılımları.	12
(a) (il-çeyrek (0-0) ALF 004 (0-0))	
Şekil 5: Toplam CaCO ₃ , C _{org} , yüzdelerinin geçmiş-ilksel üretim miktarlarının ve deniz seviyesi değişimlerinin ALF 004 karotu boyunca dağılımları.	14
(a) (il-çeyrek (0-0) ALF 004 (0-0))	
Şekil 6: C/N, H/C _{org} , ve H/N oranlarının ALF 004 karotu boyunca dağılımları.	15
(a) (derinlik) Derinlikler, seviye	
Şekil 7: Tabakalanmış Karadeniz Holosen sedimanlarının yaşları arasındaki ilişkiler.	28
Şekil 8: Karadeniz ortamının son 5660 yıl içerisinde günümüze kadar geçen zaman içerisindeki iki tabakalı yapısının (oksik/anoksik) derinliğinin değişim grafiği.	32
Şekil 9: Karadeniz oksik ve anoksik su kütlelerinin 5660 yıl öncesinden günümüze kadar geçen zaman aralığında sahip oldukları tuzluluk miktarlarının değişim grafiği.	33

Şekil 10: ^{13}C CPMAS nmr spektrasi. a) ALF 004 karotuna ait sapropeller. b) GIR 014 karotuna ait sapropeller. c) Tip I kerojen oil-şeyl.

47

Şekil 11: Karadeniz sapropellerine ait tipik pyrogramlar.

- a) $m/z=71$ değerinin korunmasıyla elde edilen.
- b) $m/z=92$ değerinin korunmasıyla elde edilen.

54

Şekil 12: Tetrametil amonyum hidroksit'li ortamda,

Karadeniz sapropellerinin tipik pyrogramları.

- a) toplam iyon akımından elde edilen.
- b) $m/z=74$ değerinin korunmasıyla elde edilen.

57

Şekil 13: Tip I kerojen oil-şeyline ait tipik pyrogramlar
(toplam iyon akımı).

60

Şekil 14: GIR 014-82 Karadeniz sedimanının tipik yüksek
basınç TPR evrim profili.

64

Şekil 15: Karadeniz sapropellerinin imersiyon yağı içindeki
petrografisini gösteren floresan mikroskopisi.

- (a) GIR-014 18cm+1945m derinlik; (b) Tip I kerojen oil-şeyl; (c-f) ALF-004 (337cm+2195m derinlik);
(g) GIR-014 18cm+1945m derinlik; (h) GIR-014 (14cm+1945m) derinlik, (i-j) ALF-004 (370cm+2195m derinlik). Derinlikler, sedimanın karot içerisindeki
derinliği (cm)+su kolonunun derinliği (m) olarak verilmiştir.

66

Şekil 16: Soma subbitümlü kömürün (orta Miyosen) parlatılmış
yüzeylerindeki liptinit maserallerin yayılım
spektrasi (civa lambasının yarattığı ekzitasyon)
(Karayigit ve Whateley (1996)'den adapte edilmiştir).

72

- Şekil 17: (a) ve (b), Tip I kerojen oil-şeylinin parlatılmış yüzeyinden elde edilmiş olan Alginit'in yayılım spektrasi göstermektedir (Şekil 16 ile aynı koşullarda).
 (c) Kuveyt ham petrolü yayılım spektrisinin Alginit'in yayılım spektrاسına benzerliğini göstermektedir.**

Table 17: (a) ve (b), Tip I kerojen oil-şeylinin parlatılmış yüzeyinden elde edilmiş olan Alginit'in yayılım spektrasi göstermektedir (Şekil 16 ile aynı koşullarda).

- Şekil 18: Karadeniz sapropellerindeki maserallerin yayılım spektrasi (Şekil 16 ile aynı koşullarda).**

Table 18: Karadeniz sapropellerindeki maserallerin yayılım spektrasi (Şekil 16 ile aynı koşullarda).

- (a) Telalginit (4 örnek); (b) Lamalginit (3 örnek);

Table 18: Karadeniz sapropellerindeki maserallerin yayılım spektrasi (Şekil 16 ile aynı koşullarda).

- (c) Sporinit (3 örnek); (d) Resinit (1 örnek)

- Şekil 19: (a) Mineralerinden arındırılmış örneklerin sulu karışımının düzeltilmiş yayılım spektrasi.**

Düz çizgi: Karot GIR-014; Kesik çizgi: Karot ALF-004.

- Şekil 19: (b) Mineralerden arındırılmış GIR-014 sapropelinin sulu karışımının düzeltilmiş yayılım spektrasi.**

Table 19: (b) Mineralerden arındırılmış GIR-014 sapropelinin sulu karışımının düzeltilmiş ekzitasyon spektrasinin tipik bir örneği. (d) Üst ve orta kısımda sapropellerin ve alt kısımda Tip I kerojen oil-şeylinin mineralerden arındırılmış sulu karışımlarının düzeltilmiş ekzitasyon spektralarının tipik örnekleri. (e) Mineralerden arındırılmış sapropelin sulu karışımının düzeltilmiş ekzitasyon

spektrasinin tipik bir örneği. (f) Kuveyt ham petrolünün seyreltilmiş hekzan çözeltileriyle ~362nm lik ışık uygulandığı zaman ortaya çıkarılan 550nm deki düzeltilmiş geniş yayılımı ve mineralerden arındırılmış Tip I kerojen oil-şeylinin 365nm de geniş yayılımı.

Table 19: (b) Mineralerden arındırılmış GIR-014 sapropelinin sulu karışımının düzeltilmiş ekzitasyon spektrasinin tipik bir örneği. (d) Üst ve orta kısımda sapropellerin ve alt kısımda Tip I kerojen oil-şeylinin mineralerden arındırılmış sulu karışımlarının düzeltilmiş ekzitasyon spektralarının tipik örnekleri. (e) Mineralerden arındırılmış sapropelin sulu karışımının düzeltilmiş ekzitasyon

spektrasinin tipik bir örneği. (f) Kuveyt ham petrolünün seyreltilmiş hekzan çözeltileriyle ~362nm lik ışık uygulandığı zaman ortaya çıkarılan 550nm deki düzeltilmiş geniş yayılımı ve mineralerden arındırılmış Tip I kerojen oil-şeylinin 365nm de geniş yayılımı.

Table 19: (b) Mineralerden arındırılmış GIR-014 sapropelinin sulu karışımının düzeltilmiş ekzitasyon spektrasinin tipik bir örneği. (d) Üst ve orta kısımda sapropellerin ve alt kısımda Tip I kerojen oil-şeylinin mineralerden arındırılmış sulu karışımlarının düzeltilmiş ekzitasyon spektralarının tipik örnekleri. (e) Mineralerden arındırılmış sapropelin sulu karışımının düzeltilmiş ekzitasyon

spektrasinin tipik bir örneği. (f) Kuveyt ham petrolünün seyreltilmiş hekzan çözeltileriyle ~362nm lik ışık uygulandığı zaman ortaya çıkarılan 550nm deki düzeltilmiş geniş yayılımı ve mineralerden arındırılmış Tip I kerojen oil-şeylinin 365nm de geniş yayılımı.

Table 19: (b) Mineralerden arındırılmış GIR-014 sapropelinin sulu karışımının düzeltilmiş ekzitasyon spektrasinin tipik bir örneği. (d) Üst ve orta kısımda sapropellerin ve alt kısımda Tip I kerojen oil-şeylinin mineralerden arındırılmış sulu karışımlarının düzeltilmiş ekzitasyon spektralarının tipik örnekleri. (e) Mineralerden arındırılmış sapropelin sulu karışımının düzeltilmiş ekzitasyon

spektrasinin tipik bir örneği. (f) Kuveyt ham petrolünün seyreltilmiş hekzan çözeltileriyle ~362nm lik ışık uygulandığı zaman ortaya çıkarılan 550nm deki düzeltilmiş geniş yayılımı ve mineralerden arındırılmış Tip I kerojen oil-şeylinin 365nm de geniş yayılımı.

Table 19: (b) Mineralerden arındırılmış GIR-014 sapropelinin sulu karışımının düzeltilmiş ekzitasyon spektrasinin tipik bir örneği. (d) Üst ve orta kısımda sapropellerin ve alt kısımda Tip I kerojen oil-şeylinin mineralerden arındırılmış sulu karışımlarının düzeltilmiş ekzitasyon spektralarının tipik örnekleri. (e) Mineralerden arındırılmış sapropelin sulu karışımının düzeltilmiş ekzitasyon

spektrasinin tipik bir örneği. (f) Kuveyt ham petrolünün seyreltilmiş hekzan çözeltileriyle ~362nm lik ışık uygulandığı zaman ortaya çıkarılan 550nm deki düzeltilmiş geniş yayılımı ve mineralerden arındırılmış Tip I kerojen oil-şeylinin 365nm de geniş yayılımı.

TABLOLAR LİSTESİ

SAYFA

Tablo 1: Her bir birimde yer alan türbiditlerin ve Birim 1
de yer alan kokolitli birimlerin kum, silt ve kil
miktarlarının değişim aralığı ve ortalama değerleri. 21

Tablo 2: Her bir litostratigrafik birimdeki $\text{CaCO}_3\%$, $\text{C}_{\text{org}}\%$,
Toplam Azot%, Toplam hidrojen% ve C/N, H/ C_{org} ,
ve H/N oranlarının ortalama değerleri. 24

Tablo 3: Turbidit, kokolit-varv, ve sapropel-varv
tabakalarının $\text{CaCO}_3\%$, $\text{C}_{\text{org}}\%$, toplam azot%, toplam
hidrojen%, C/N, H/ C_{org} , ve H/N değerlerinin yayılım
aralığı ve ortalama değerleri. 41

Tablo 4: ^{13}C CPMAS spektrum özetleri. 50

Tablo 5: Py-GC/MS ile gözlenen bileşikler. Ortalama değerler,
toplum pik alanının yüzdesi olarak ifade edilmiştir. 52

FOTOĞRAFLAR LİSTESİ

Levhâ 1: SEM fotoğrafları; (a) *Emiliania huxleyi*,
(c ve d) *Braarudosphaera bigelowi* ve (b) aragonit tabakası. 22

TEŞEKKÜR

Öncelikle bu türden bir çalışmayı oluşturan, ulusal ve uluslararası bir çok kuruluşu bu çalışma içerisinde bir araya getiren, birimler arasındaki koordinasyonu sağlayan ve karşılaştığımız her türlü soruna pozitif yaklaşımı ile çözümler üreten Prof.Dr. Alec Gaines'e ve enstitümüzün tüm imkanlarının bu proje kapsamında kullanılmasına olanak sağlayan Prof.Dr. Ümit Ünlüata'ya teşekkürlerimizi sunuyoruz.

Bu çalışma, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Deniz Bilimleri Enstitüsü (O.D.T.Ü.-D.B.E.), Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu (TUBİTAK) ve İtalya Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu (CNR) tarafından desteklenmiştir.

Araştırmamanın amacına uygun karot örnekleri, Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklılığı (TPAO) arşivlerinden sağlanmıştır. Bu karotların temin edilmesinde, ve gerekli iznin verilmesindeki katkılarından dolayı Doç.Dr. Volkan, Ş. Ediger'e (TPAO), Mehmet Araç'a (TPAO) ve diğer TPAO yetkililerine, karotlardan alt-örneklemenin yapılmasındaki katkılarından dolayı Doç.Dr. Mustafa Ergin'e (Ankara Üniversitesi) teşekkür ederiz.

Bu çalışma kapsamındaki elektron mikroskop çalışmalarına, Mehmet Bülbül (TPAO) ve ODTÜ Metallurji Mühendisliği Bölümü ve çekilen fotoğrafların baskılarının yapılmasına Ali Şan (TPAO) büyük katkılarda bulunmuşlardır.

Karl Ottenjann, (Geologisches Landesamt Nordrhein-Westfalen, Krefeld, Almanya) yapıcı eleştiri ve kritiklerde bulunarak bizleri desteklemiştir. Ayrıca, Araş.Gör. Selin Eda Tekiroğlu'da bu projenin sonuç raporunun hazırlanması aşamasında büyük katkılarda bulunmuştur.

1. GİRİŞ

1.1. Karadeniz'in ortam özelliklerı

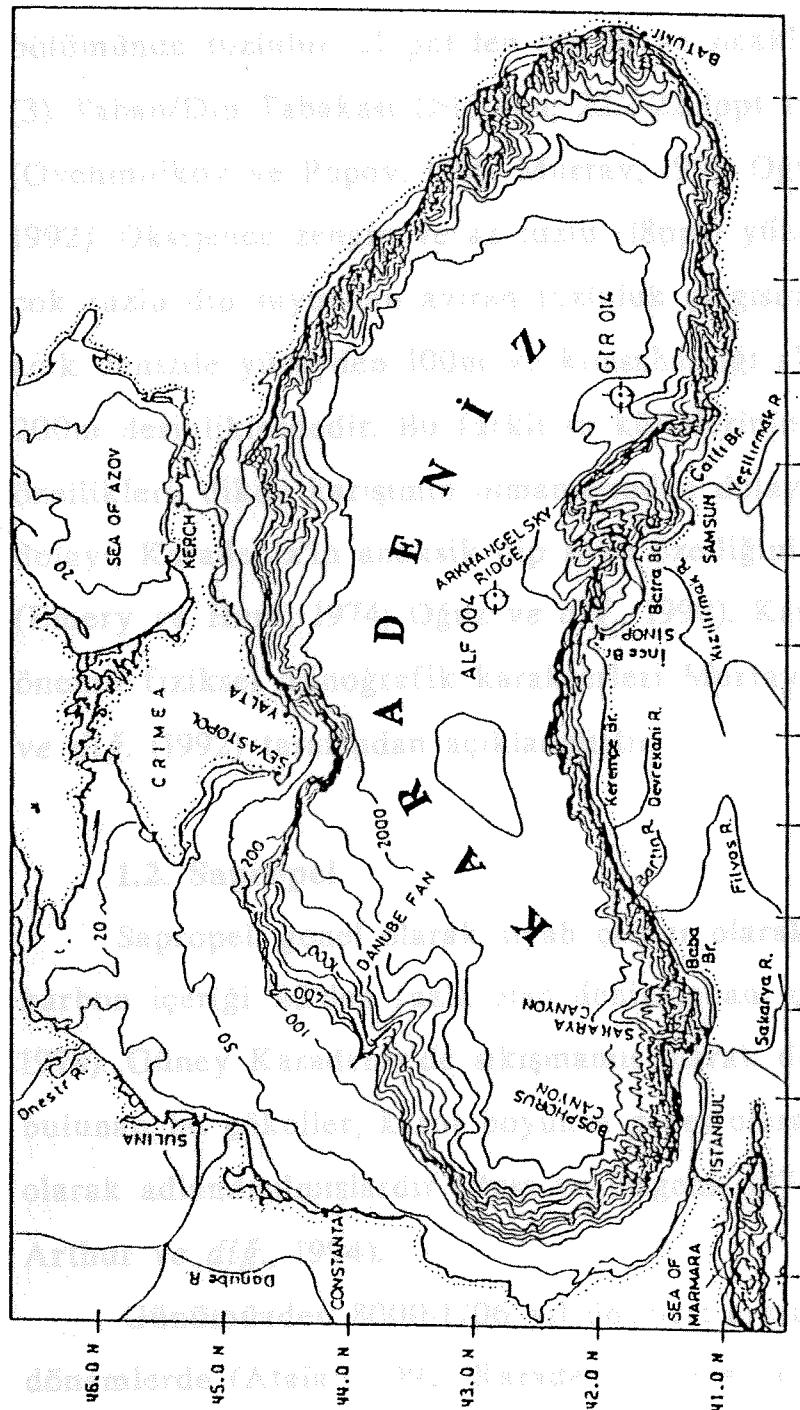
Kuzey ve kuzey doğu da Alp uzanımına ait olan Kafkas ve Kırım Dağları ve güneyde Kuzey Anadolu Dağları'yla sınırlanmış olan Karadeniz havzası, Dünya'da bilinen anoksik güncel basenlerden en önemlididir. Karadeniz'in yüzey alanı $423,000 \text{ km}^2$ ve hacmi $534,000 \text{ km}^3$ dür (Ross ve Degens, 1974). Karadeniz, güney ve güney batısında yer alan İstanbul Boğazı yardımıyla Marmara Denizi'ne ve Çanakkale Boğazı yardımı ilede Ege Denizi ve Akdenize açılmaktadır (Şekil 1).

Karadeniz'in kuzey kıtasahanlıkları oldukça yumuşak bir eğimle kıyından yaklaşık 200 km mesafede 120 metre su derinliğine ulaşmaktadır. Buna karşılık, Türkiye kıyılarında kıtasahanlığı oldukça dik bir yapıya sahiptir ve yaklaşık kıyidan 20 km uzaklıkta 100 metre suderinliğine ulaşır (Ross ve Degens, 1974 ve Yücesoy ve Ergin, 1992).

Karadeniz basenine, kıysisal akarsulardan yılda yaklaşık $188.6 \times 10^6 \text{ t/yıl}$ sediman girdisi vardır (Hay, 1994). Türkiye kıyılarının diğer kıyılara göre daha fazla aşınma etkisi altında olduğu, toplam nehir girdilerinin %11'inin ve toplam sediman girdilerinin %38'inin Türkiye kıyılarından kaynaklandığı göz önüne alındığında açıkça görülebilmektedir.

Genel olarak iki temel siklon döngüsü ve çok sayıda orta ölçekli antisiklon döngüsü Karadeniz'in temel akıntı şemasını oluşturmaktadır (Shimkus ve Trimonis, 1974; Oğuz ve dig., 1992 ve 1993). Özellikle topografyanın çok dik olduğu kıtasahanlığı bölgelerinde siklonik döngülerin hızları 40cm/s ye kadar ulaşmaktadır (Shimkus ve Trimonis, 1974).

Sekil 1: ALF 004 ve GIR 014 karottlarının konumunu gösteren Karadeniz'in derinlik haritası.



Karadeniz su kolonunun tuzluluk ve sıcaklık değerleri göz önüne alındığında, üç farklı tabakanın varlığı gözlenmektedir: (1) Üst Tabaka (0-150m, 17-18.5 ppt tuzluluk); (2) Soğuk Ara Tabaka (100-200m, 6.5-8.0°C) (Ara Tabaka'nın 200 ve 1000m derinlikler arasında bulunan geniş bölümünde tuzluluk 21 ppt'den büyük ve sıcaklık 8.5°C civarındadır); (3) Taban/Dip Tabakası (>1000m; 22.2-22.3ppt tuzluluk; 9-9.2°C) (Ovchinnikov ve Popov, 1986; Murray, 1991; Oğuz ve *diğ.*, 1990 ve 1992). Oksijence zengin ve az tuzlu (18ppt) yüzey suyunu anoksik ve çok tuzlu dip suyundan ayıran tuzluluk çizgisinin (haloklin) derinliği, açık denizde yüzeyden 100m ve kıtasahanlığı alanlarında ise yüzeyden 200m derinliklerdedir. Bu farklı su kütlelerinin konumları ve özellikleri, dikey karışımın olmamasından dolayı korunur. Bu nedenden dolayı, Karadeniz'in anoksik dip suyu özelliğini sürdürbilmektedir (Emery ve Hunt, 1974; Oğuz ve *diğ.*, 1990). Karadeniz'in diğer bazı önemli fiziksel oşinoğrafik karakterleri Murray ve *diğ.* (1991) ve Oğuz ve *diğ.* (1992) tarafından açıklanmıştır.

1.2. Sapropel

Sapropel, genel olarak siyah çamur olarak tanımlanan ve organik karbon içeriği %2'den fazla olan deniz tabanı çökelidir (Kidd ve *diğ.*, 1978). Güney Karadeniz'de sıkışmamış olarak deniz tabanında fazlaca bulunan bu çökeller, karot boyunca genel olarak Birim 2 sedimanı olarak adlandırılmışlardır (Ross ve Degens, 1974; Degens ve *diğ.*, 1980; Arthur ve *diğ.*, 1994).

Günümüzden 8000-1706 yıl önceleri arasında yaşanan sıcak dönemlerde (Atalay, 1992) Karadeniz drenaj alanında gelişen bitki örtüsü, bu dönemler arasında daha fazla organik madde depolanmasının önemli nedenlerinden birisi olarak düşünülmektedir. Öte yandan,

sapropel oluşumu, Akdeniz suyunun Karadeniz'e girmesi sonucu basenin alt kısımlarında anoksik ortam oluşturmasıyla birlikte başladığı bilinmektedir. Bu koşullarda, hem karasal hem de denizsel organik maddelerin deniz tabanına büyük ölçüde bozulmadan çökmesi sonucunda sapropel oluşumu meydana geldiği kabul edilmektedir.

Kardeniz sapropelleri heterojen bir yapıya sahiptirler ve kısmen fosilleşmiş maddeler içerirler (Pilskaln, 1991). Bu güne dekin, sapropellerde gaz kromatoğrafisi/kütle spektroskopisi (GC/MS) ile çözülebilir maddelerin (bitumen) analizleri yapılmış (Simoneit, 1974, 1978; Wakeham ve *diğ.*, 1991; Wakeham ve Beier, 1992) ve çok az miktarda maddenin çözünebildiği gözlenmiş ve bunun sebebi olarak Karadeniz sapropellerinin kerojen yapıda olması gösterilmiştir.

Kızıl ötesi analizleri (IR) (Huc ve *diğ.*, 1978; KBr disk tekniği), sapropellerin baskın olarak alifatik olduğunu göstermiştir. Analizlerin, piroliz-gaz kromatoografisi/kütle spektroskopisi (Py-GC/MS) (Didyk ve *diğ.*, 1978; van de Meent ve *diğ.*, 1980) deneyleriyle de desteklenmiş olması, piroliz ürünlerindeki alkan ve alkenlerin önemini bir kez daha vurgulamaktadır. Yukarıda bahsedilen çalışmalara rağmen, Karadeniz sapropellerinin ne kimyasal yapıları ne de kerojen olarak jeokimyasal karakterleri bugüne dekin bir halinde tanımlanamamıştır.

Bu çalışmamın raporunda, güney Karadeniz ait ağırlıklı karotlardan alınan sapropel örneklerine ait analitik sonuçlar verilmektedir. Organik maddeler üzerinde, petrografik çalışmalar, sülfür fraksiyonlarıyla ilgili çalışmalar, katı ^{13}C nükleer magnetik resonans spektrometric çalışmalar ve Py-GC/MS çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Daha önce uygulanan teknikler (Ergin ve *diğ.*, 1996), çökeller üzerinde yaptığımz analizlerin tamamlanması ve desteklenmesi amacıyla kullanılmıştır.

Karadeniz sedimanlarına ait Birim 2 sapropelleri önceki çalışmalarında tanımlanmış ve organik maddelerinin kimyasal yapılarının oil-seylle benzerlik gösterdiği ve Tip I kerojen yapısında olduğu sonucuna varılmıştır (Chiavari ve dig., 1996). Sapropeller mikroskop altında farklı iki rengin ardalanmasıyla oluşan laminalar halinde görülmekte, ve farklı renklere sahip olan her bir lamina çiftinin sapropel-varv olduğu sonucuna varılmıştır. Sapropeller kahverengi-siyah bir çamur görünümünde olmasına karşın, mikroskop incelemesi sırasında heterojen bir yapıya sahip oldukları ve diajeneze uğramış maddeler ihtiva ettileri bilinmektedir. Sapropeller, Birim 1'de bulunandan daha az miktarda olmasına karşın, yinede kokolit ve spor içermektedir. Sapropellerin ihtiva ettiği organik bileşikleri floresans verme özelliğine sahiptirler. Bu çalışmada floresans gözlemleri iki farklı teknik kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Parlatılmış sapropel yüzeylerinin yayılım spektrasi ve floresansları, üstten aydınlatmalı mikroskop yardımı ile standart pertografik yöntemler kullanılarak tanımlanmıştır. Bu tip floresans ile liptinit maseraller en iyi şekilde ayırt edilebilmekte ve tanımlanabilmektedir. Spektrumun, yaklaşık 365nm lik dalga boyuna sahip geniş bir bant ile sınırlı olması nedeniyle, petrografik araştırmalarımızda, sapropel örneklerini temsil edebilecek nitelikte olan ve toz haline getirilmiş örnekler su içerisinde süspansiyon haline getirilmişlerdir. Daha sonra hazırlanan bu süspansiyonların floresans özellikleri araştırılmıştır. Karadeniz sapropellerinin oil-seyller ile karşılaştırılması sonucunda, bu çökellerin, ihtiva ettileri organik maddelerin kökenleri göz önüne alınarak sınıflandırılabileceklerini ve hem kömür hem de karbonat şeylleri ile ilgili olabileceklerini akla getirmektedir. Sapropelik kömürler genel olarak liptinit'le birlikte çok miktarda minerallerden oluşmaktadır. Bunlar, gözle görülebilir nitelikte

tabaka yapılanmasına sahip olmayan, mat bir görünüme sahip olan ve sakin aynı zamanda oksijence yetersiz sig sularda ince taneli çamur olarak depolanmış bir yapı sergilemektedirler (Potoni, 1910). Oil-şeylleri, ihtiva ettikleri liptinit'lerin yüksek bitkilerden veya alglerden türeyip türememesine göre gruplandırılabilirler. Telalginitin (alginit A) ve lamalginitin (alginit B) tanımlanması, kukersit, torbanit, tasmanit ve lamosit oil-şeyllerinin ayırt edilmesine imkan sağlar (Cook ve dig., 1981). Telalginit, Hutton ve dig. (1980), Cook ve dig. (1981) ve Hutton (1987) tarafından, eliptik veya disk şeklindeki tek hücreli alglerden oluşmuşlardır ki bunlar, torbanit, kukersit ve tasmanit gibi alglerin karakteristik parçalarını içermektedirler. Aynı yazarlar tarafından, lamalginit "ince lamelli alginit" olarak tanımlanmıştır. Lamositler, tabakalanmış (makro ve mikro düzeyde) oil-şeyllerinin içinde minerallerle sıkı sıkıya ara tabaklı olarak gözükürler. Bunların, ya yeşil alg'lerden (Chlorophyceae) ya da siyanobakterilerden (mavi-yeşil alg) olduğu tahmin edilmektedir. Bitüminitler, yüksek bitkiler ve/veya alg'lerin anaerobik bozunmasından meydana gelirler. Bunların sadece alg'lerden olduğunu düşünülürse lamalginitlerle aynı özellikte oldukları sonucuna ulaşılır (Cook ve dig., 1981; Stach ve dig., 1982).

çabukça kapatılmıştır. Vakumda sıkıştırılmış olduğunda

2. ARAŞTIRMANIN AMACI

Bilindiği gibi Karadeniz bu günde koşullarına erişinceye kadar üç temel evreden geçmiştir. Üzerinde çalıştığımız ALF 004 ve GIR 014 karotları boyunca bu evrelere ait önemli izler bulunmaktadır. Bu çalışmada öncelikle sapropel depolanmaları (Birim 2) hakkında bu güne kadar elde edilen bilgilere ek olarak yeni bilgiler elde etmek ve bu bilgilerin işliğinde sapropel depolanmalarının kaynakları hakkında yorumlar yapmaya çalışmak temel amaçlarımız arasındadır. Diğer iki

birim (**Birim 1 ve 3**) üzerinde gerçekleştirilecek çalışmalarla birlikte Karadeniz depolanmalarının bir bütün olarak yorumlanabilmesi mümkün olabilecektir. İstanbul Boğazı'nın açılma ve kapanma evrelerince, kıyı bölgelerdeki iklimsel salınımlarıyla, karasal kökenli malzemelerdeki ve bu malzemeleri ortama taşıyan akarsu rejimlerindeki değişimlerce kontrol edilen Karadeniz çökellerinin bu kapsamda araştırılması, Karadeniz'in geçirdiği bu evreler hakkında daha güncel yorumların yapılmasına yardımcı olacaktır.

Karadeniz sapropellerindeki organik maddelerin önemli fraksiyonlarının kimyasal özelliklerinin saptanması ve elde edilecek olan veriler ışığında organik maddelerin kökenleri ve aynı zamanda basenin çökel özelliklerini hakkında yorumlar yapılabilmesi, bu projenin başarısını ortaya koyacaktır.⁽⁹⁴⁾

Bu çalışmanın temel amacı, Karadeniz sedimanlarının kökenlerinin, jeokimyasal özelliklerinin, petrografik özelliklerinin, ve bu özellikleri kontrol eden geçmiş ortam yapılarının araştırılmasıdır. Ayrıca tartışmalı olduğunu kabul ettiğimiz, Karadeniz sedimanlarının yaş tayinleriyle ilgili ve geç Kuvaterner çökellerinin ortamsal özellikleriyle ilgili bilgilerin elde edilebilmeside başarımızı belirleyecektir. Ayrıca, bu çalışma kapsamında varv-sayma yöntemiyle elde ettiğimiz sediman yaş değerlerinin, bundan önceki çalışmalararda ^{14}C yöntemiyle elde edilmiş bulunan yaş değerleriyle karşılaştırılması ve elde edilen sonuçların tartışmaya açılması amaçlarımız arasındadır (Calvert ve *dīg.*, 1987 ve Jones ve Gagnon, 1994). Karadeniz sedimanları üzerinde bu proje kapsamındaki çalışmamızda, sedimanların sedimentolojik, petrografik, jeokimyasal özellikleri kullanılmıştır.

3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Karadeniz sedimanlarının petrografisi, jeokimyası ve yaş tayinleri ile ilgili veriler, bundan önceki bazı çalışmalarla ortaya konulmaya çalışılmıştır ki bunlardan en çok bilinenleri; Ross ve Degens (1974), Degens ve *diğ.*(1980), Calvert ve *diğ.*(1987), Jones (1990), Neff ve *diğ.*(1991), Duman (1992 ve 1994), Arthur ve *diğ.*(1994), ve Jones ve Gagnon (1994) dur. Bununla birlikte, sedimanların kökeni ve geçmiş ortam özellikleri hakkında çok daha az çalışma bulunmaktadır (Degens ve Stoffers, 1980 ve Calvert, 1990).

Sapropel'lerin sınıflandırılması Kidd ve *diğ.* (1978) tarafından yapılmıştır. Bu sapropellerin Karadeniz sedimanları içerisindeki varlığı ve birimlendirilmesi Ross ve Degens (1974), Degens ve *diğ.*(1980), ve Arthur ve *diğ.*(1994) tarafından öncelikle yapılmıştır.

Bölgelinin iklim özelliklerine bağlı olarak geçmiş zamanlardaki bitki örtüsü üzerindeki çalışmalar Atalay (1992) tarafından gerçekleştirilmiştir. Karadeniz sapropellerinin kimyasal yapıları ve içerikleri, Pilskaln (1991), Simoneit (1974, 1978), Wakeham ve *diğ.* (1991), ve Wakeham ve Beier (1992) tarafından çalışılmıştır.

Sapropeller üzerinde kızıl ötesi deneyleri Huc ve *diğ.* (1978) tarafından ve piroliz-gaz kromotografisi/kütle spektroskopisi (Py-GC/MS) deneyleri ise Didyk ve *diğ.* (1978) ve van de Meent ve *diğ.* (1980) tarafından gerçekleştirilmiştir. Daha önce uygulanan bazı teknikler (Ergin ve *diğ.*, 1996), çökeller üzerinde yaptığımız analizlerin tamamlanması ve desteklenmesi amacı ile bu çalışmada kullanılmıştır. Karadeniz sapropellerinin kimyasal yapısı açısından oil-şeylini andirdiği ve Tip I kerojen olduğu Chiavari ve *diğ.* (1996) tarafından ortaya konulmuştur. Sapropelic kömürlerin mineral yapıları Potoni (1910) tarafından çalışılmıştır. Karadeniz sapropellerinin petrografik özellikleri

ve yapıları Cook ve diğ. (1981), Hutton ve diğ. (1980), Cook ve diğ. (1981) ve Hutton (1987) tarafından çalışılmıştır. Bitüminit'ler hakkında da Cook ve diğ. (1981) ve Stach ve diğ. (1982) tarafından bazı çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

4. ARAŞTIRMA YÖNTEMLERİ

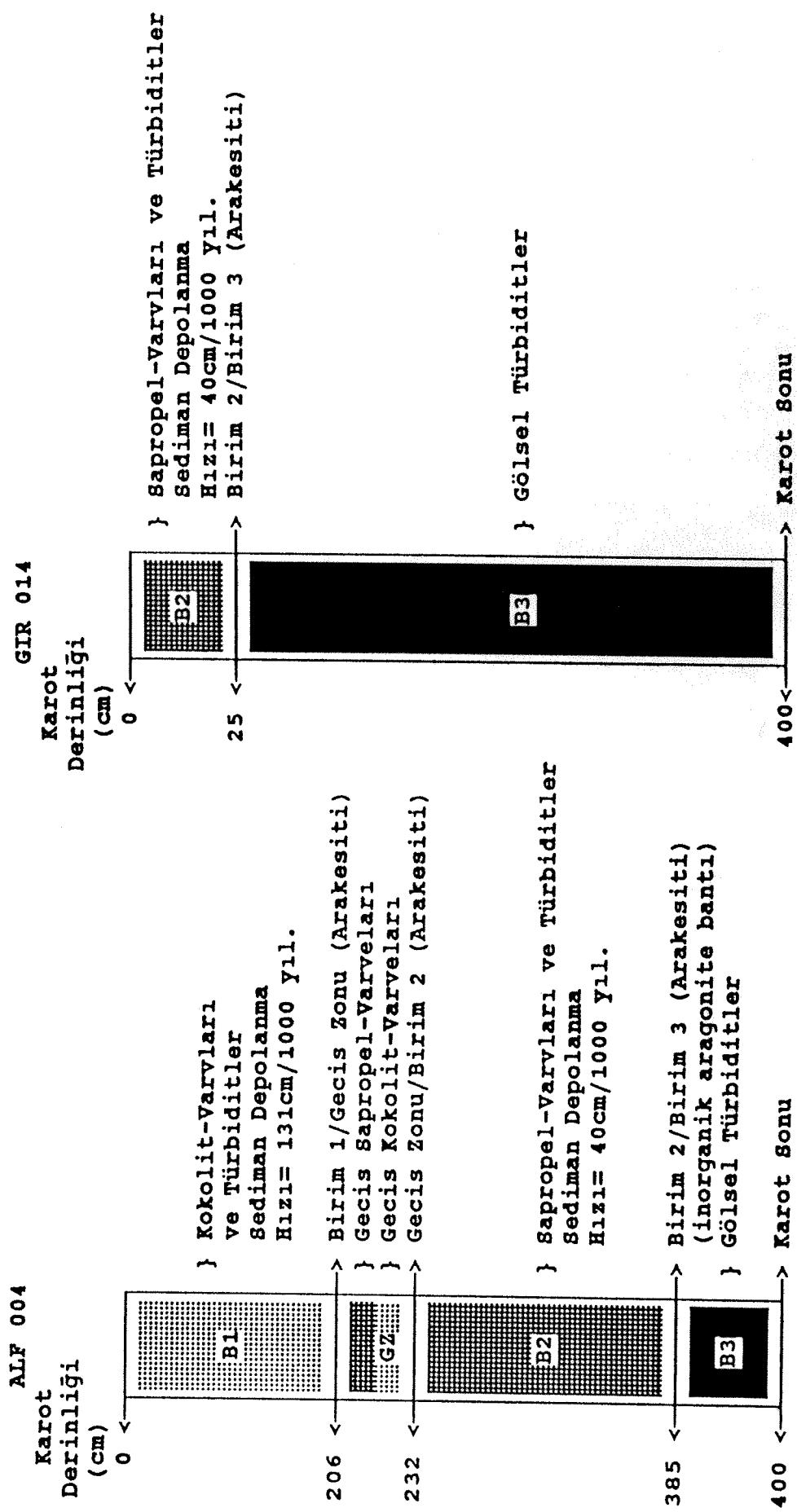
4.1. Karot örnekleri

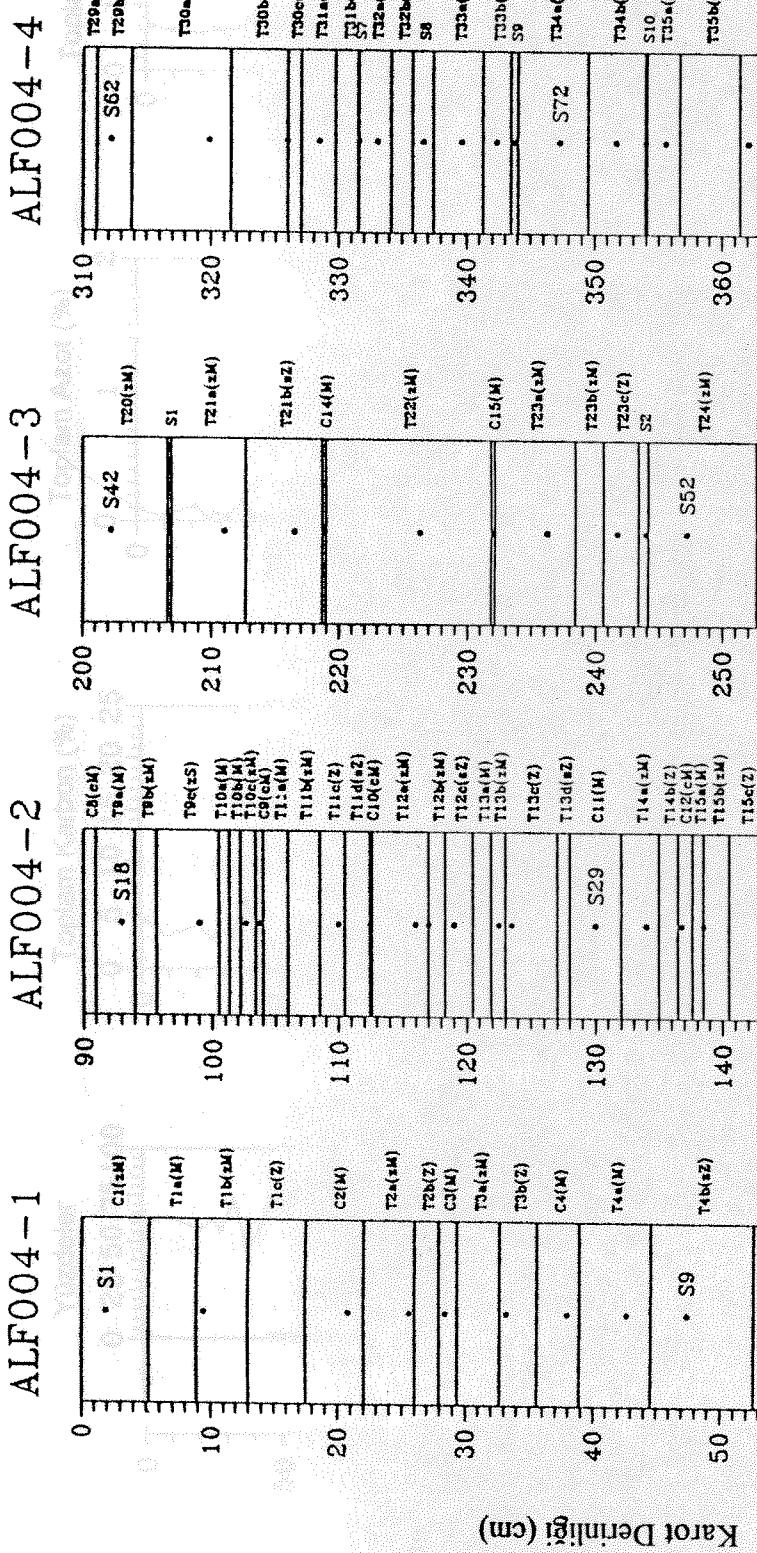
Sapropel alt-örnekleri, güney Kardeniz'den, tam olarak $42^{\circ}51'01''N$, $35^{\circ}56'23''E$ ve $41^{\circ}52'25''N$, $37^{\circ}44'05''E$ (enlem, boylam) noktalarından alınan sırasıyla ALF 004 ve GIR 014 diye adlandırılmış olan iki adet ağırlıklı karottan elde edilmiş ve Şekil 1'de bu karotların konumları göstermiştir. Tüm sapropel alt-örnekleri ALF 004 ve GIR 014 karotlarının Birim 2'sinden alınmıştır (Şekil 2).

90 Adet farklı alt örneğin elde edildiği, 4 metre boyunda ve 15 cm çapında olan ALF 004 karotu 2195 metre GIR 014 karotu ise 2100 metre su derinliklerinden, 1992 yılında R/V Gelincik gemisinin yaptığı seferde elde edilmiştir. 1250 kg ağırlığında ve 7 metre boyunda olan ağırlıklı karotiyer kullanılarak toplanan bu karotlar, çalışmalarımızda kullanılmıştır (Şekil 1).

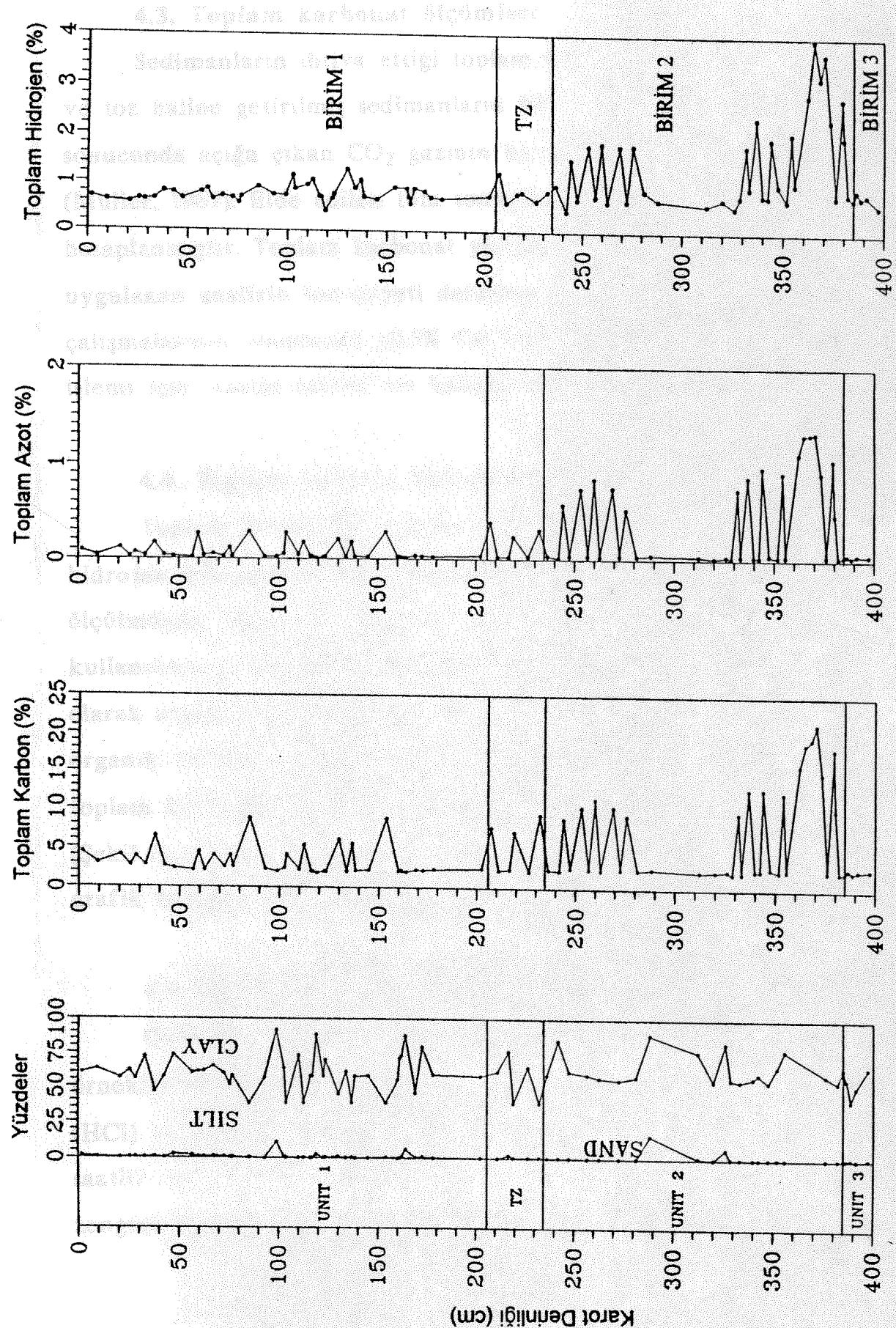
4.2. Tane-boyu analizleri

Doksan alt örnek alınan ALF 004 karotunun, sadece 73 alt örneğine (sapropel örnekleri hariç) standart tane-boyu analizleri uygunlanmıştır. Bu analizler sonucunda, sedimanların ihtiva ettikleri kum, (0.063-2.0mm) silt (0.004-0.063mm) ve kil ($<0.004mm$) fraksiyonları ayırt edilerek, tane-boyuna (Folk, 1974) ve kapsamlarına bağlı olarak (Lisitzin, 1986) sınıflandırmaları yapılmıştır (Şekil 3 ve 4).





Sekil 3: Litostratigrafik sınırlar ve ALF 004 karotu boyunca alınan örneklerin konumları (S1-S90). Kokolit-var (C1-C15), turbidit (T1-T29), karot (K) ve tuz (T) konumları (z) ile gösterilmiştir.



Şekil 4: Toplam kum, silt, kıl, karbon, azot ve hidrojen fraksiyonlarının ALF 004 karotu boyunca yüzde dağılımları.

4.3. Toplam karbonat ölçümleri

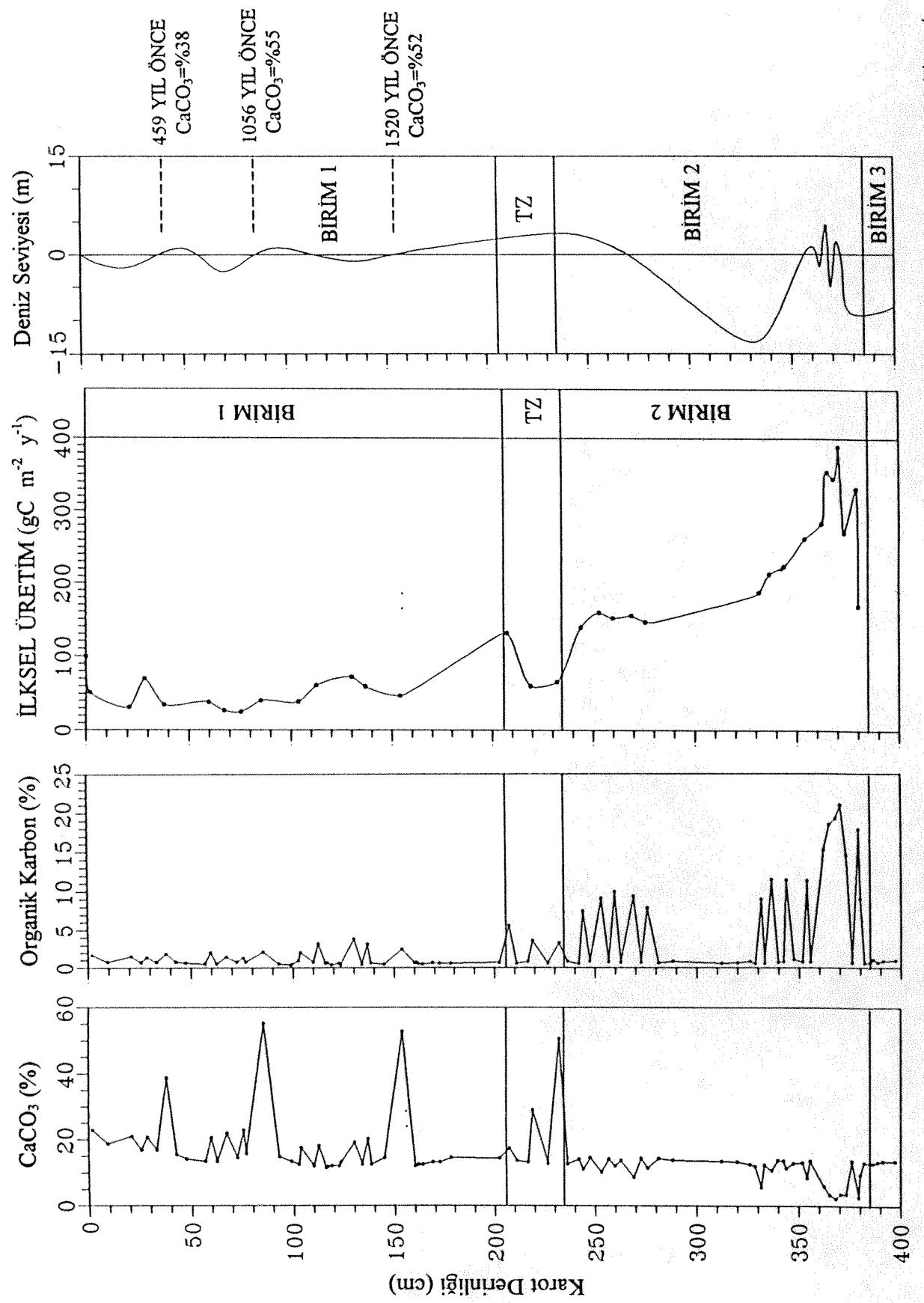
Sedimanların ihtiva ettiği toplam karbonat miktarları, kurutulmuş ve toz haline getirilmiş sedimanların %10'luk HCl ile reaksiyona girmesi sonucunda açığa çıkan CO_2 gazının hacmi ölçülerek hesaplanmıştır (Muller, 1967). Elde edilen tüm sonuçlar yüzde ($\text{CaCO}_3\%$) olarak hesaplanmıştır. Toplam karbonat yüzdesinin hesaplanabilmesi için uygulanan analizin hassasiyeti defalarca yapılan kalibrasyon çalışmalarının sonucunda $\pm 0.5\%$ CaCO_3 olarak bulunmuştur. Kalibrasyon işlemi için Analar marka toz halinde saf CaCO_3 kullanılmıştır.

4.4. Toplam karbon, hidrojen ve azot (CHN) analizleri

Toplam 89 adet sedimanda toplam karbon, toplam azot ve toplam hidrojen miktarları Carlo Erba EA-1108 CHN-analizörü kullanılarak ölçülmüştür (Şekil 4). Sistemin kalibrasyonu için acetanilide kullanılmıştır. Standart sedimanlar ve kalibrasyon malzemeleri rutin olarak analiz edilerek sistem kontrol altında tutulmuştur. Toplam organik karbon miktarları, ölçülen toplam karbon miktarlarından toplam karbonat karbon miktarlarının çıkartılması ile elde edilmiştir (Şekil 5). $\text{C}_{\text{org}}/\text{N}$, $\text{H}/\text{C}_{\text{org}}$, ve H/N oranlarında hesap edilmiş ve değerler grafik halinde Şekil 6 da gösterilmiştir.

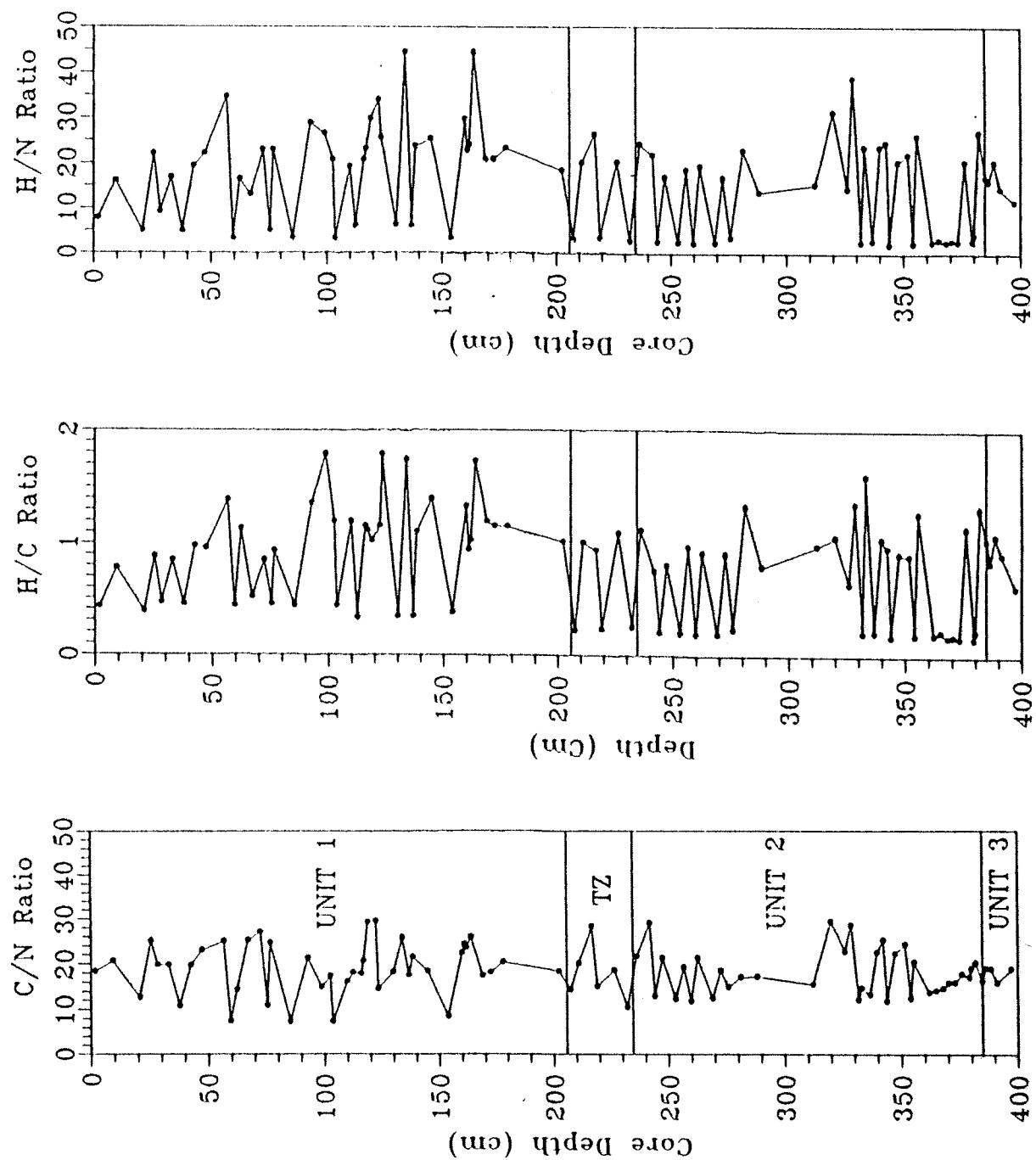
4.5. Sapropellerin hazırlanması

Örnekler 60°C ve düşük basınçta dikkatlice kurutulmuştur. Bazı örnekler 60°C 'de 1:1 oranında hazırlanmış olan konsantre hidroklorik (HCl) ve hidroflorik (HF) asit karışımıyla, 48 saat süreyle ve her 24 saatlik periyotlarda yeniden asit karışımı eklenmek suretiyle zenginleştirimişlerdir.



Şekil 5: Toplam CaCO_3 , C_{org} , yüzdelerinin geçmiş-ilkisel üretim miktarlarının ve deniz seviyesi değişimi boyunca dağılımları.

Şekil 6: C/N, H/C_{org}, ve H/N oranlarının ALF 004 karotu boyunca dağılımları.



Acholla ve Orr (1993)'un yöntemi kullanılarak örnekler kromos klorid ile yıkamış ve böylece örneklerde bulunan piritler ortamdan uzaklaştırılmıştır.

4.6. Py-GC/MS analizleri

Bu analizler, birbirleriyle entegre durumda olan, CDC pyroprob 1000 ısıtılmış filament pirolizi, Varian 3400 gaz kromatografisi ve Saturn II iyon-tutucu kütle spektroskopisi yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Analiz yöntemleri, daha önceki çalışmalarında güncel sedimanların yapısal özelliklerinin araştırılmasında kullanılan yöntemlerle benzerlik göstermektedir (Ergin *ve dig.*, 1996). Şöyled ki, piroliz sıcaklığı 10 saniye boyunca 700^0C 'de sabit tutulmuş ve gaz kromatograf ara yüzeyi sıcaklığının 250^0C olması sağlanmıştır. Bu sırada taşıyıcı gaz 2ml/dakika ile akarken split-oranı 1:30 olmuştur. Beş farklı sapropel örneği, ortamdaki tetrametilamonyum hidroksit'in varlığında piroliz edilmiştir (Fabbri *ve dig.*, 1996).

4.7. Sapropellerin floresanslarının araştırılması

Sapropel örnekleri epoksi-reçine içeresine soğuk yöntemle gömülümsüz, kurutulmuş ve daha sonra yüzeyi parlatılarak petrografik amaçlı çalışmalaraya uygun biriketler hazırlanmıştır. Liptinit maserallerin tanımlanabilmesi için, yüzeyi parlatılmış örnekler yansıtmalı mikroskop'ta (Leitz MPV II), 20X, 32X ve 50X'lik objektiflerle birlikte, kırılma katsayısı 1.518 olan imersiyon yağı ve yüksek basınçlı civa lambası kullanılarak incelenmişlerdir. Aynı zamanda bu çalışmalar sırasında bir adet BG38 filtresi, iki adet BG12 filtesi ve bir adet K510 engel-filtresi de kullanılmıştır.

Chiavari ve diğ. (1996) tarafından yapılan örneklerde benzer özelliklerde olan ve tüm ayrıntıları tanımlanmış olan ALF 004 karotu bu çalışmada kullanılmıştır. Ancak, her iki karottaki sapopellerin kimyasal yapılarının çok benzer olduğu bilinmektedir (*Chiavari ve diğ.*, 1996).

4.7.1. Petrografik floresans

Soğuk-işlemle, epoksi reçinesi içerisinde sapropel örneklerinin konması ile petrographic biriketler hazırlanmış ve daha sonra ağırlıklı sondanın eksene paralel ve/veya dik olan yüzeyleri parlatılmıştır.

Öncelikle parlatılmış yüzeyler çalışılmış ve liptinit maserallerin tanımlanabilmesi için örnekler Yansımalı Mikroskop yardımı ile fotoğraflandırılmıştır. Bunun için 32X ve 50X lik imersiyon yağlı ($n=1.518$) objektifler, yüksek basınçlı civa ışığı, bir adet BG38, iki adet BG12 filtreleri ve bir adet K510 engelleyici filtre kullanılmıştır.

Daha sonra, floresans değerleri, parlatılmış liptinit maserallerin, 100W lik civalı ışık kaynağına uyumlu hale getirilmiş komputirize Leitz MPV-SP mikroskopunda, BG38 ve BG3 filtreleri ve K460 engelleyici filtre ve bir de imersiyon yağlı 125X'lik objektif kullanılarak incelenmesi ile elde edilmiştir. Spektral yoğunluklar 460-700nm aralığında ölçülmüş ve sisteme bağlı bir bilgisayar aracılığıyla ana merkezde depolanmıştır. Göreceli yoğunluklar düzeltilmiş yoğunluklardan türetilmiştir. Jeolojik örneklerde uygulanan floresans ölçümünün temel prensipleri, kalibrasyon teknikleri ve bazı uygulamaları *Ottenjann ve diğ.* (1975), *Teichmüller ve Ottenjann* (1977), *Teichmüller ve Wolf* (1977), *Robert* (1981) ve *Teerman ve diğ.* (1987)'nin çalışmalarında detaylı bir şekilde anlatılmıştır.

4.7.2. Tozların floresansları

Daha önceki çalışmalarında dephinildiği gibi $1\mu\text{m}$ den küçük yarıçaplı kömür parçacıklarının sulu süspansiyonlarından floresans spektrum üretilebilmektedir (Aigbehinmua, Darwent ve Gaines, 1987). Buna göre, sapropel alt-örnekleri 60°C 'de 1:1 oranında karıştırılmış olan HCl ve HF asitlerinin karışımı içerisinde 48 saat zenginleştirilmeye bırakılmış ve asit karışımı her 24 saat sonra yenilenmiştir. Kalan malzemeler tamamen asitten arıtılıncaya kadar saf su ile yıkanmış ve düşük basınçlı ortamda 60°C 'de kurutulmuştur. Kuru ve minerallerinden arındırılmış sapropeller $1\mu\text{m}$ 'den daha küçük olacak şekilde toz hale ve daha sonra damıtılmış su ile süspansiyon hale getirilmiştir. Karışımı denelemek için, çok az miktarda floresans olmayan surfaktant eklenmiştir. Saf su içerisindeki bu karışım, floresans spektrumu elde edebilmesine imkan sağlayacak derecede hareketsizdir. Karışımın floresansı bir Hitachi model F3000 spektroflorometre'ye kayıt edilmiş ve üretici firmannın önerileri doğrultusunda gerekli düzeltmeler yapılmıştır (Hittachi, 1992).

4.8. Nükleer manyetik rezonans çalışmaları

Sapropel örneklerinin ^{13}C nmr spektrumları, kros-polarizasyon, CPMAS (magic angle spinning) teklerinin, kontak zamanı 1ms ve ardışık kontaklar arasındaki geçikmesi 1.5s ve 25 MHz de olan bir Burker MSL 100'ün kullanılması ile elde edilmiştir. Örnekler (250mg; <250mikron) 7mm çaplı zircon-rotor içine konularak paketlenmiştir. Tipik olarak, 1000 tarama toplanmış ve spektrum genişleme faktör çizgisi 30 Hz de tutularak işlenmiştir.

4.9. Sülfür bileşimlerinin, sıcaklık programlı azaltımı (TPR)

Yüksek basınçlı TPR sisteminin çalışma yöntemleri Mitchell ve dig. (1994) tarafından tanımlanmıştır. Sabitleştirilmiş yataktaki voidage'ı artırmak için 50mg toz haline getirilmiş sapropel örnekleri, ağırlık olarak 1:10 oranında asitle yıkamış kum (250-75 mesh) kullanılarak seyreltilmiştir. Örnekler, dakikada 5°C artan sıcaklık ve hidrojen akış oranı dakikada 5dm^3 olan ortamda tüm dış yüzeylerinden 600°C ye kadar ısıtılmıştır (çevre koşullarına göre reaktör içerisinde meydana gelen gaz hızı 0.5m/saniye iken ölçülmüştür). Sıvı ürünler, bir soğuk buz kapanında toplanmış ve her çalışmanın sonunda diklorometan ile kaplanmıştır. Reaktörden yayılan hidrojen sülfat, VG Quadrupole 0-300 amu kütle spektrometresi yardımı ile tespit edilmiştir.

5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMALAR

5.1. Karadeniz çökellerinin sedimentolojisi

Güney Karadeniz ortamından elde edilmiş bulunan karot örneklerinin incelenmesi sonucunda üç farklı yumuşak çökel biriminin ve bu birimlerin çökeldiği üç farklı ortam özelliklerinin varlığı saptanmıştır. Bu üç birim şunlardır: Karasal depolanmalar (turbiditik tabakaları) (**Birim 3**), organikce zengin depolanmalar (sapropel-varv tabakaları) (**Birim 2**), ve karbonatca zengin depolanmalar (kokolit-varv tabakaları) (**Birim 1**) (Şekil 2). Bir tanesi kahverengi (geçiş sapropel-varv tabakası) ve iki tanesi beyaz (geçiş kokolit-varv tabakaları) olan üç adet geçiş tabakası **Birim 1** ve **Birim 2** arasında tespit edilmiş ve bu tabakaların meydana getirdiği zona **Geçiş Zonu** adı verilmiştir. Bunlara ilaveten bir adet beyaz renkli bant halindeki depolanma, **Birim 2** ve **Birim 3** arasında tespit edilmiş ve genellikle **Aragonit Bant** olarak adlandırılan bu bantın **Birim 2** ve **Birim 3** arasında sınır olduğu

kabül edilmiştir (Levha. 1). Ayrıca, Birim 1 ve Birim 2 tabakalarıyla iç içe geçmiş 38 farklı türbiditik depolanmanın (TD) varlığı karot boyunca yapılan araştırmalarda tespit edilmiştir. Bunlardan üç tanesi Birim 3'e ait olduğu saptanmıştır (Şekil 3).

5.1.1. Tane-boyu özelliklerı

Çakıl ihtiva etmeyen Karadeniz sedimanları üzerinde yapılan incelemeler sonucunda, dört farklı yapısal sınıfı yansitan gruplamalar meydana getirilmiştir (kC: kumlu çamur, Z: silt, zC: siltli çamur, ve Ç: çamur) (Şekil 3 ve 4). Genel olarak yeşilimsi ve kahverengimsi renkte olan türbiditler sapropel ve kokkolit tabakalarıyla girişim halindedir. Türbiditler arasındaki renk farklılıklarının kaynağı olarak, bu tabakaların ihtiva ettikleri organik maddelerin ve piritlerin bollukları ve kimyasal yapılarındaki farklılıklar olduğu ve ayrıca sedimanların etkisi altında kaldığı diyajenez olaylarının farklılığından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir (De Lange ve dig., 1989).

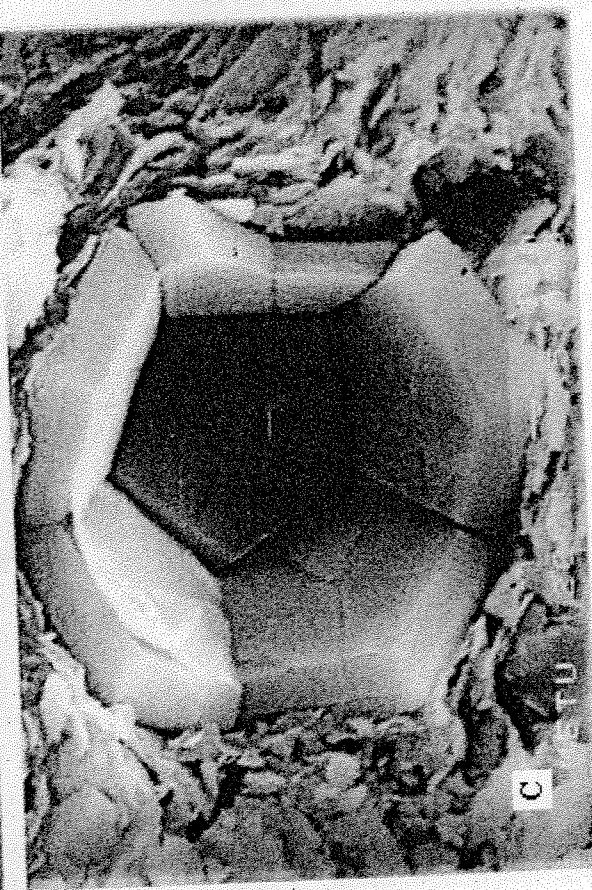
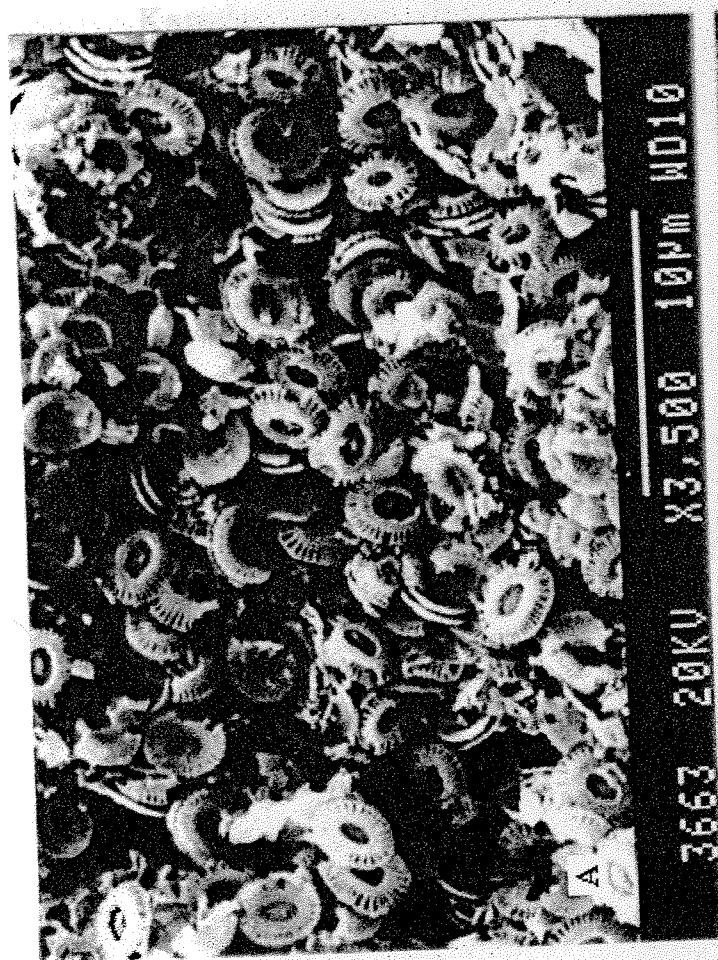
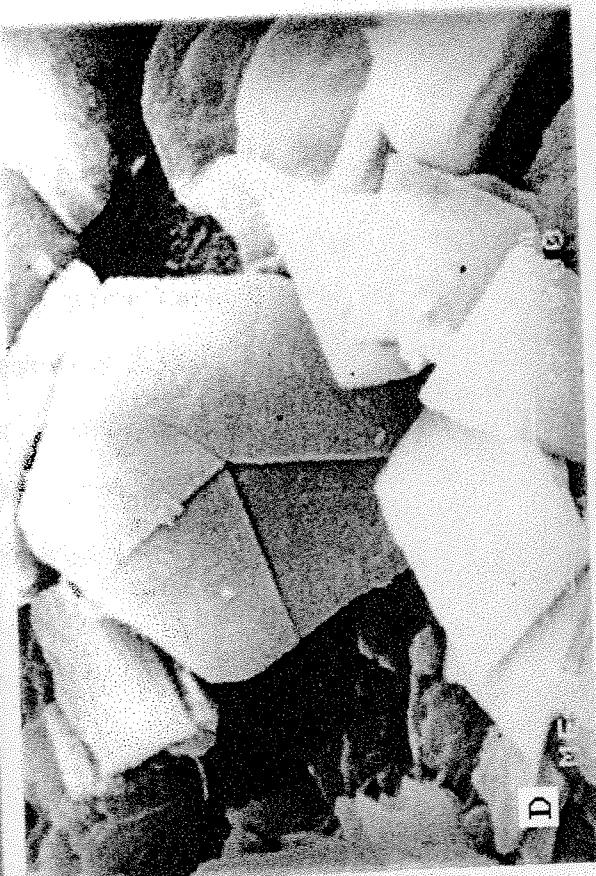
Çakılsız Karadeniz sedimanları üzerinde yapılan tane boyu analizleri sonucunda bu sedimanların aynı zamanda kum fraksiyonunda çok fakir oldukları saptanmıştır. En yüksek kum boyutundaki malzemeler türbiditler boyunca saptanmıştır (15.9% (S16), 10.8% (S19), 6.9% (S64), ve 6.1% (S38)) (Şekil 3 ve 4). Diğer sedimanların tümünde ölçülen kum miktarları, karotlar boyunca 0% ila 2.7% arasında değişmektedir. Genel olarak karotlar boyunca tespit edilen türbiditik sedimanlarda silt boyutundaki malzemelerin ve buna karşın kokkolitli tabakalarda kil boyutundaki malzemelerin baskın olduğu saptanmıştır (Tablo 1).

Tablo 1: Her bir birimde yer alan türbiditlerin ve Birim 1 de yer alan kokolitli birimlerin kum, silt ve kil miktarlarının aralığı ve ortalama değerleri (*).

	Kokolit Birim 1	Türbidit Birim 1	Türbidit Birim 2	Türbidit Birim 3
KUM %	0.26-1.52 *0.75	0.00-10.77 *1.19	0.07-15.90 *1.39	0.12-0.69 *0.47
Silt %	37.41-63.66 *47.81	44.81-85.81 *63.86	54.39-77.77 *61.68	40.79-64.52 *53.16
Kil %	35.10-62.16 *51.44	8.31-54.53 *34.94	10.92-45.53 *36.92	34.82-58.50 *46.36
Silt/Kil	*0.92 (<1)	*1.83 (>1)	*1.67 (>1)	*1.15 (>1)

Kokolitli tabakaların kil boyutundaki malzemelerce zengin olması kokolitlerin bu tabakalarda bol olmasından kaynaklandığı sonucunu vermektedir.

Kum boyutundaki sedimanlarda binoküler ve çamur boyutundaki sedimanlarda elektromikroskopu (SEM) ile yapılan petrografik araştırmalar, karasal ve denizsel kökenli malzemelerin varlığını göstermiştir. Kokolitler (*Emiliania huxleyi* ve *Braarudosphaera bigelowi*) (Levha 1), gastropotlar, foraminiferler, pelesipotlar, diatomlar, ostrakotlar, ve balık kalıntılarının sedimanların biyojenik kökenli kısımlarını oluşturuğu saptanmıştır. Karadeniz sedimanlarında bulunan kokolitlerin ve foraminiferlerin Akdeniz orijinli olduğu ve daha sonra Karadeniz'e boğazlar yardımıyla gelerek düşük tuzluluğa sahip bu ortama uyum sağladığı genel olarak bilinmektedir. Mika, pirit, polenler (genel olarak coniferous bisaccate polen), sporlar, başkalaşım kaya parçacıkları ve odun kalıntılarının, Karadeniz sedimanlarının temel karasal kökenli malzemelerini oluşturuğu yapılan mikroskobik incelemeler sonucunda saptanmıştır. Farklı miktarlardaki karbonat, volkanik, başkalaşım ve silisli kaya parçacıklarının, mika ve pirit minerallerinin kum boyutundaki malzemeleri oluşturduğu saptanmıştır.



Şekil 6. Çanakkale'deki koral topraklarında bulunan foramsifalar: (a) *Emiliania huxleyi*, (c ve d) *Braarudosphaera bigelowii* ve (b) aragonit tabakası.

5.2. Karadeniz çökellerinin jeokimyası

5.2.1. Toplam karbonat

Arthur ve dig. (1994)'nin Doğu Karadeniz karotunda yaptığı araştırmada karot boyunca toplam karbonat (CaCO_3) miktarlarının 7.8% ve 72.6% arasında değiştiği saptanmış buna karşın bizim yaptığımız bu araştırma sonucunda ise bu parametrenin 2.3% ila 55.3% arasında değişmekte olduğu tespit edilmiştir. *Emiliania huxleyi* ve *Braarudosphaera bigelowi* (Levha 1) nin, sırasıyla kokolit-varv (Birim 1) ve sapropel-varv (Birim 2) tabakalarındaki temel biyojenik kökenli karbonatlar olduğu saptanmıştır.

Sırasıyla ortalama toplam karbonat miktarının turbidit, kokolit-varv, ve sapropel-varv tabakalarındaki değişimleri 13.6% (n=57), 27% (n=15), ve 7.6% (n=17) dır (Tablo 2). Yüksek tuzluluğa sahip olan Akdeniz sularının fazla miktarlarda Karadeniz'e girdiği dönemler , Karadeniz'de *Emiliania huxleyi*'lerin yüksek miktarlarda çoğalmasına sebeb olmuştur ve bunun sonucu olarakta bu dönemlerde depolanan dip sedimanları (Birim 1) yüksek miktarlarda karbonat ihtiyacı etmektedir. Sapropel depolanmaları içerisinde düşük karbonat miktarlarına rastlanması ise, anoksik ortam özelliklerine, *Braarudosphaera bigelowi*'nin üretiminin çok az olmasına, düşük tuzluluk koşullarına ve az miktarlarda karasal karbonat girdisine dayandırılmıştır. Tüm elde edilen veriler ve yapılan yorumlar ışığında, kokolit-varv depolanmaları (Birim 1) sırasında karbonat üretiminin sapropel-varv depolanmaları (Birim 2) sırasında üretilen karbonat miktarlarının üç katı civarında olduğu sonucunu vermektedir.

Tablo 2: Her bir litostratigrafik birimdeki CaCO₃%, C_{org}%, toplam azot%, toplam hidrojen% ve C/N, H/C_{org}, ve H/N oranlarının ortalama değerleri (*).

	Türbidity Karot Boyunca	Kokolit-Varv Birim 1	Sapropel-Varv Birim 2
CaCO ₃ %	11.6-18.7 *13.6	17.4-55.2 *27.0	2.3-12.1 *7.6
C _{org} %	0.41-1.11 *0.52	1.30-3.79 *2.14	7.48-21.03 *12.68
Toplam N%	0.01-0.06 *0.03	0.05-0.29 *0.18	0.48-1.33 *0.91
Toplam H%	0.42-1.15 *0.49	0.58-1.28 *0.84	1.5-3.95 *2.35
C/N	14.3-29.4 *21	7.3-25.2 *14	11.8-18.9 *14
H/C	0.6-1.8 *1.09	0.2-0.5 *2.48	0.1-0.2 *0.19
H/N	11.4-44.5 *22.86	2.7-12.8 *5.37	2.0-4.1 *2.65

5.2.2. Organik karbon

Arthur ve diğ. (1994)'nin Doğu Karadeniz karotunda yaptığı araştırmada karot boyunca toplam organik karbon (C_{org}) miktarlarının 3.4% ve 15.4% arasında değiştiği saptanmış buna karşın bizim yaptığıımız çalışmada ise bu parametrenin 0.4% ile 21% arasında değişmekte olduğu saptanmıştır. Türbidityk, kokolit-varv, ve sapropel-varv tabaklarında organik karbon miktarlarının ortalama değerlerinin sırasıyla 0.5% (n=57), 2.1% (n=15), ve 12.7% (n=17) olduğu saptanmıştır (Tablo 2).

Sapropel depolanmalarının ihtiya ettiği yüksek organik madde miktarlarının az miktarda karasal kökenli organik maddelerden ve fazla miktarda deniz kaynaklı organik maddelerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Elde edilen bu sonuçlar ışığında, sapropel-varv

tabakalarındaki (**Birim 2**) organik madde miktarlarının kokolit-varv tabakalarındaki (**Birim 1**) organik madde miktarlarından yaklaşık sekiz kat daha fazla olduğu sonucuna varılmıştır.

5.2.3. Toplam karbon, azot, ve hidrojen

Karot boyunca toplam azot ve hidrojen miktarlarının sırasıyla 1-1.33% ve 0.41-3.95% arasında değişmekte olduğu saptanmıştır (Şekil 4 ve Tablo 2). Türbiditik depolanmalar, kokolit-varv depolanmaları ve sapropel-varv depolanmaları boyunca saptanan toplam azot ve hidrojen yüzdeslerinin değişimleri, bu tabakalar arasında belirgin bir farklılığın varlığını ortaya koymaktadır (Şekil 4). Bu tabakaların sedimetolojik ve jeokimyasal özellikleri arasındaki keskin farklılıklar, bir birimden diğer birime geçerken, gerek sedimanların kaynağı ve gerekse depolanma ortamlarının özelliklerinde keskin değişimlerin yaşandığını vurgulamaktadır.

Organik madde miktarının ihtiva ettiği azot miktarına oranı (C_{org}/N), diyazenezin var olan etkisi göz önüne alınmadığı taktirde, organik maddenin kökeninin denizelmi yoksa karasalmış olduğu hakkında çok net bir bilgi verebilmektedir. Premuzic ve dig. (1982)'nin yaptığı çalışma, şayet bu oran (C_{org}/N) 8 den küçükse modern sedimanın ihtiva ettiği organik maddenin büyük bir kısmının denizel kökenli olduğu veya bu oran 15-30 arasında bir değere sahip ise modern sedimanda depolanmış organik maddenin büyük bir kısmının karasal kökenli olduğu sonucunu vermektedir (Müller, 1977). Modern sedimanların depolanmalarının üzerinden geçen zaman arttıkça diyajenezin sediman üzerindeki etkiside artmakta ve bunun sonusunda organik maddeye ait C_{org}/N oranında, organik maddenin diyajenez etkisiyle nitrojen kaybetmesi sonucunda yükselmektedir (Gordon, 1971).

Genel olarak iyi korunmuş organik maddelerin C_{org}/N oranı modern sedimanlar içerisinde yüksektir (Meyers ve diğ., 1984).

C_{org}/N, H/C_{org}, ve H/N oranlarının karot boyunca değişimleri sırasıyla 7.31-29.40, 0.16-1.79, ve 2.01-44.50 dir. (Şekil 6 ve Tablo 2).

Kokolit-varv tabakalarının ve sapropel-varv tabakalarının sahip olduğu ortalama C_{org}/N oranı değerleri benzer ve yaklaşık ~13.9 civarındadır. Buna karşın, bu değer türbidit tabakalarının sahip olduğu 21 lik değerden küçüktür (Tablo 2). Türbidit, kokolit-varv, ve sapropel-varv tabakalarının sahip olduğu H/C_{org} oranı değerleri sırasıyla 0.6-1.8, 0.2-0.5, 0.1-0.2 arasında değişmektedir. Türbidit, kokolit-varv, ve sapropel-varv tabakalarının sahip olduğu H/N oranı değerleri sırasıyla 11-45, 2-13 ve 2-4 arasındadır (Şekil 6 ve Tablo 2).

Karotlar boyunca türbidit depolanmaları en düşük H/C_{org} oranına ve en yüksek C_{org}/N, H/N oranlarına sahiptir (Şekil 6). Bu değerler ise bize türbidit tabakalarının yüksek diyajeneze maruz kaldığını ve bunun sonunda azot kaybettiğini vurgulamaktadır. Ayrıca bu sonuçlara dayanılarak türbidit depolanmalarının aynı kökenli olduğu ve aynı ortam özelliklerinde depolandığı sonucuna varılmıştır. Yukarıda dephinilen oranların tabakalar arasında göstermiş olduğu farklılıklar göz önüne alındığında, kokolit-varv ve sapropel-varv tabakalarıyla iç içe bulunan türbidit depolanmalarının bu tabakalarla aynı zamanlı olmadığını göstermektedir. Tüm sonuçlar, türbiditik depolanmaların basende depolanmış olan daha önceki sedimanlardan kaynaklandığını ve bu tabakaların arasında yer aldığı kuvvetle vurgulamaktadır. **Birim 1** ve **Birim 2** tabakaları arasında farklı salınımlar gösteren C_{org}/N ve H/N oranları, bize bu tabakalar arasındaki kesin sınırı ve kapsadıkları organik maddenin kaynağını açıkça gösterememektedir. Buna karşın, H/C_{org} oranının türbidit, kokolit-varv ve sapropel-varv tabakaları

arasındaki farklı salınımları bizlere bu tabakalar arasında var olan açık farklılığı vurgulamaktadır. Karadeniz karotları boyunca C_{org}/N (Gordon, 1971), H/C_{org}, ve H/N oranlarının değişimleri, bize diyajenetik alterasyon ve azot kaybı konularında açık bilgiler verebilmiştir.

5.3. Geçmiş-ortam Özelliklerinin araştırılması

5.3.1. Birim 1 ve 2 nin yaşı ve sediman depolanma hızları

Birim 1 depolanması, karotun üst kısmında yaklaşık 206 cm lik bölümü kapsamakta ve Geçiş Zonu (GZ) üzerinde yer almaktadır.

Birim 1 boyunca 13 adet kokolit-varv tabakası (C1-C13; Şekil 3) bulunmakta ve bu tabakaların toplam kalınlığı ise 35cm'ye ulaşmaktadır. Buna karşın, 20 adet farklı türbidit tabakası (T1-T20; Şekil 3), **Birim 1** içerisinde yer almaktır ve bunlar ise toplam olarak 171 cm kalınlığa erişmektedir. Mikroskopla yapılan sayımlar sonucunda, bir yılda depolandığı bilinen bir koyu ve bir açık renkli bant ihtiyacı eden ve varv olarak adlandırılan tabakacıkların 1 cm lik kokolit-varv tabakası içinde ki ortalama sayısının 46 adet (Arthur ve dig. (1994) bu sayıyı 50 olarak vermektedir) olduğu bulunmuştur. Tabaka sayma yöntemiyle yapılan yaş tayininde **Birim 1**'in yaşı 1610 (46x35) yıl olarak hesaplanmıştır (Şekil 7). **Birim 1**'in karot içindeki kalınlığı, **Birim 1** içindeki kokolith tabakalarının toplam kalınlığı ve **Birim 1**'in hesaplanan yaşı kullanılarak, **Birim 1**'in toplam sedimentasyon hızı yaklaşık 131cm/1000 yıl olduğu ve **Birim 1** içindeki kokolit tabakalarının toplam sedimentasyon hızının 22cm/1000 yıl olduğu bulunmuştur (hesap edilen bu değer, Degens ve dig, (1978) ve Hay (1988) tarafından 25-30cm/1000 yıl olarak bulunmuştur).

Birim	*MSV	14C Yöntemi					Varve-Sayımlı Yöntemi					(cm)
B1												0
GZ	2000	3090 ±140	1600	1635 ±60			998	1256		1250	1610	206
B2		3450 ±120		2720 ±160	3200		1633	1000	1633	1706		232
B3	7700	7090 ±180	6600	7540 ±130	7450	5083		3650		5660		385
Ref.:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		400

- 1: Arthur *et al.*, 1994 2: Ross and Degens, 1974 3: Calvert *et al.*, 1987
 4: Jones and Gagnon, 1994 5: Jones, 1990 6: Degens *et al.*, 1980a
 7: Neff *et al.*, 1991 8: Duman, 1992 and 1994 9: Arthur *et al.*, 1994
 10: Bu Çalışma; *MSV: Magnetic Secular Variation.

Şekil 7: Tabakalanmış Karadeniz Holosen sedimanlarının yaşları arasındaki ilişkiler.

Birim 1 boyunca yapılan karbonat ölçümleri sonucunda üç farklı noktada kokolitce zengin zonların varlığı tespit edilmiş (C4, C8, ve C15; Şekil 3 ve 5) ve bu noktalarda karbonat değerlerinin en yüksek değere ulaştığı saptanmıştır. Bu üç yüksek değere sahip olan noktalarda, sedimanların depolanması sırasında *E.huxleyi* üremesinin ve depolanmasının yüksek olduğu, soğuk ve kurak bir iklim yaşandığı sonucu kuvvetle muhtemeldir. Bir çok araştırmacı (Hay ve *diğ.*, 1991; Hay ve Honjo, 1989) yaptıkları çalışmalarında bu üç dönemin izlerine rastlamış ve benzer yorumlar yapmışlardır. Erinç (1978), günümüze en yakın olan bu soğuk dönemde ilgili yaptığı çalışmada, bu dönemi Küçük Buzul Çağı (**KBÇ**) olarak adlandırmıştır. Tabaka sayma yöntemiyle yapılan yaş tayininde bu üç farklı soğuk/kurak dönemin yaşı 459, 1056, ve 1520 yıl önce olarak bulunmuştur. Hay ve *diğ.* (1991) yaptığı çalışmalar sonucunda buldukları yaş değerleri bizim sonuçlarımıza yakın ve 300, 900, ve 1600 yıl öncesidir.

Karbonat karbonları kullanılarak radyokarbon yöntemiyle Calvert *ve diğ.* (1987)'nin ve Jones ve Gagnon (1994)'nun yaptıkları çalışmalar sonucunda, **Birim 1** in yaşı sırasıyla 1600 ve 1635 olarak bulunmuştur (Şekil 7). Deniz ortamında kokolit üretim zamanıyla üretilen bu malzemenin depolanması arasında bir zaman boşluğu bulunmadığından dolayı, ^{14}C yöntemiyle bulunan bu yaş değerleriyle tabaka sayarak bu çalışmada bulunan yaş değerleri arasında önemseneyecek bir fark bulunmamaktadır. **Geçiş Zonu**'nun toplam kalınlığı yaklaşık 26 cm dir ve bu birim yaklaşık 1706 ve 1610 yıl öncesi dönemde depolanmıştır.

Birim 2, **Geçiş Zonu** ve **Birim 3** arasında uzanmaktadır ve toplam kalınlığı yaklaşık 153cm'dir. **Birim 2** boyunca 11 adet sapropel-varv tabakası (S2-S12; Şekil 3) bulunmaktadır ve bu tabakaların toplam kalınlığı ise 19cm'ye ulaşmaktadır. Buna karşın, **Birim 2** içerisinde 15

adet farklı türbiditik tabaka (T23-T37; Şekil 3) bulunmakta ve bu tabakaların toplam kalınlığı ise 134cm'yi bulmaktadır. Mikroskopla yapılan sayımlara göre, bir yılda depolandığı bilinen bir koyu ve bir açık renkli bant ihtiva eden ve varv olarak adlandırılan tabakacıkların 1cm'lik sapropel-varv tabakası içindeki sayısının ortalaması olarak 200 olduğu bulunmuştur (Arthur *ve dig.*, 1994). Tabaka sayma yöntemiyle yapılan yaş tayininde **Birim 2** in yaşı 3950 (200x19.75) yıl olarak bulunmuştur (Şekil 7). Yapılan bu yaş tayinleri sonucunda **Birim 2** nin karot boyunca depolanmasının 1706 ila 5660 yıl önceleri arasında olduğu hesaplanmıştır. **Birim 2**'in karot içindeki toplam kalınlığı, **Birim 2** içindeki sapropel tabakalarının toplam kalınlığı ve **Birim 2**'in yaşı kullanılarak, **Birim 2** in toplam sedimentasyon hızı yaklaşık 40cm/1000 yıl olarak ve **Birim 2** içindeki sapropel tabakalarının toplam sedimentasyon hızında 5cm/1000yıl olduğu bulunmuştur.

~~depolanma~~ Organik karbonlar üzerinde radyo karbon ölçme tekniğiyle Calvert *ve dig.* (1987) ve Jones ve Gagnon (1994) tarafından yapılan çalışmalar sonucunda **Birim 2** nin yaşı sırasıyla 6600 ve 7540 yıl öncesi olarak bulunmuştur. Tabaka sayma ve radyo karbon ölçme teknikleriyle yapılan bu farklı yaş tayinleri arasında 940 ila 1880 yıllık farklılıkların olduğu saptanmıştır. Bu farklılıkların sebebinin, organik maddenin üretim zamanı ile depolanma zamanı arasındaki farklılıklardan kaynaklanabileceği ve bu organik maddenin kökeninin karasal olabileceği sonucuna varılmıştır.

Tümcey

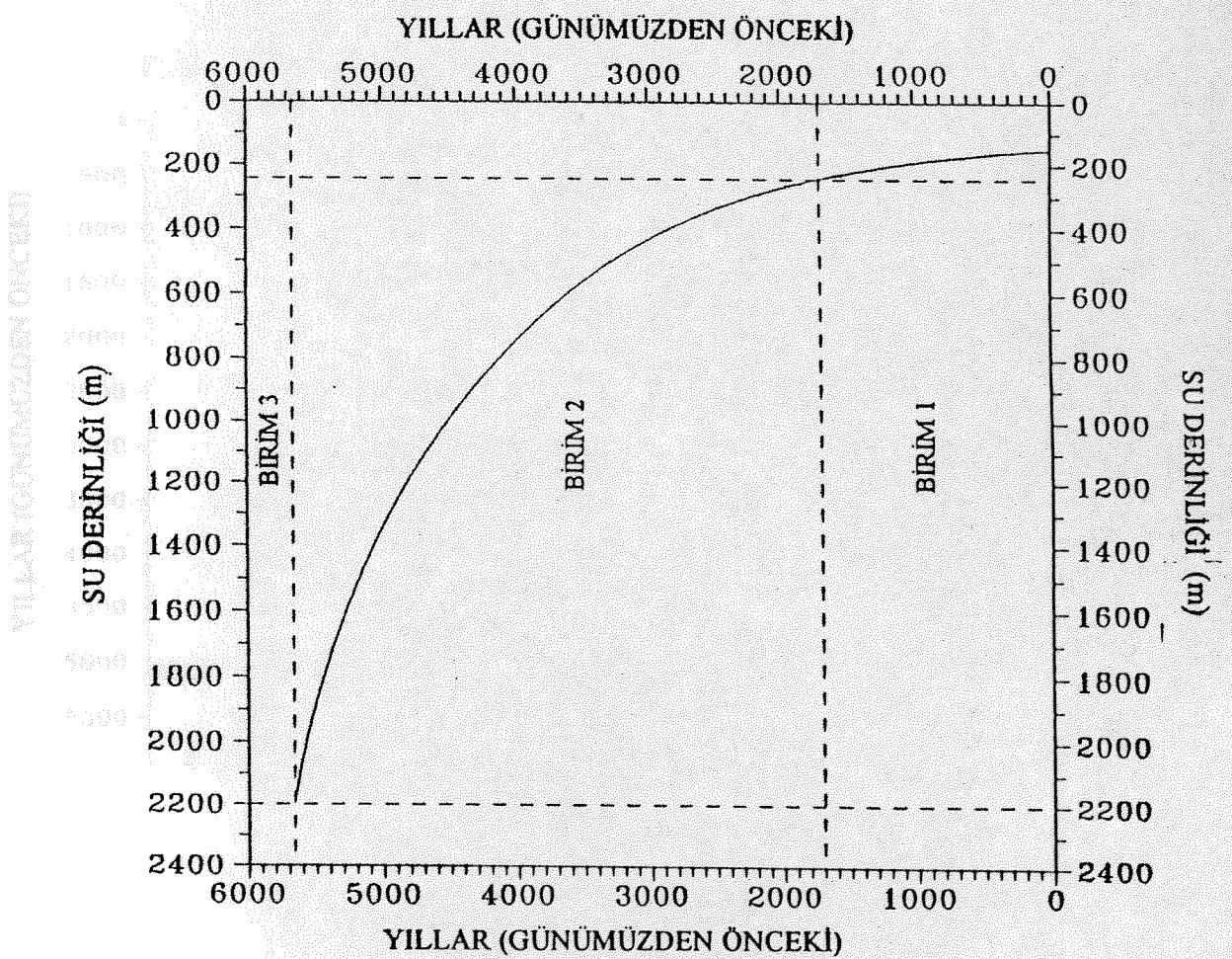
5.3.2. Oksik/anoksik arakesitinin tarihçesi

~~yükse~~ Karadeniz'de oksijenin azalmaya başlamasının, **Birim 2** nin depolanmaya başladığı 5660 yıl öncesinde Boğazların açılması ile tuzlu ve sıcak olan Akdeniz suyunun Karadeniz'e girmesi sonucunda

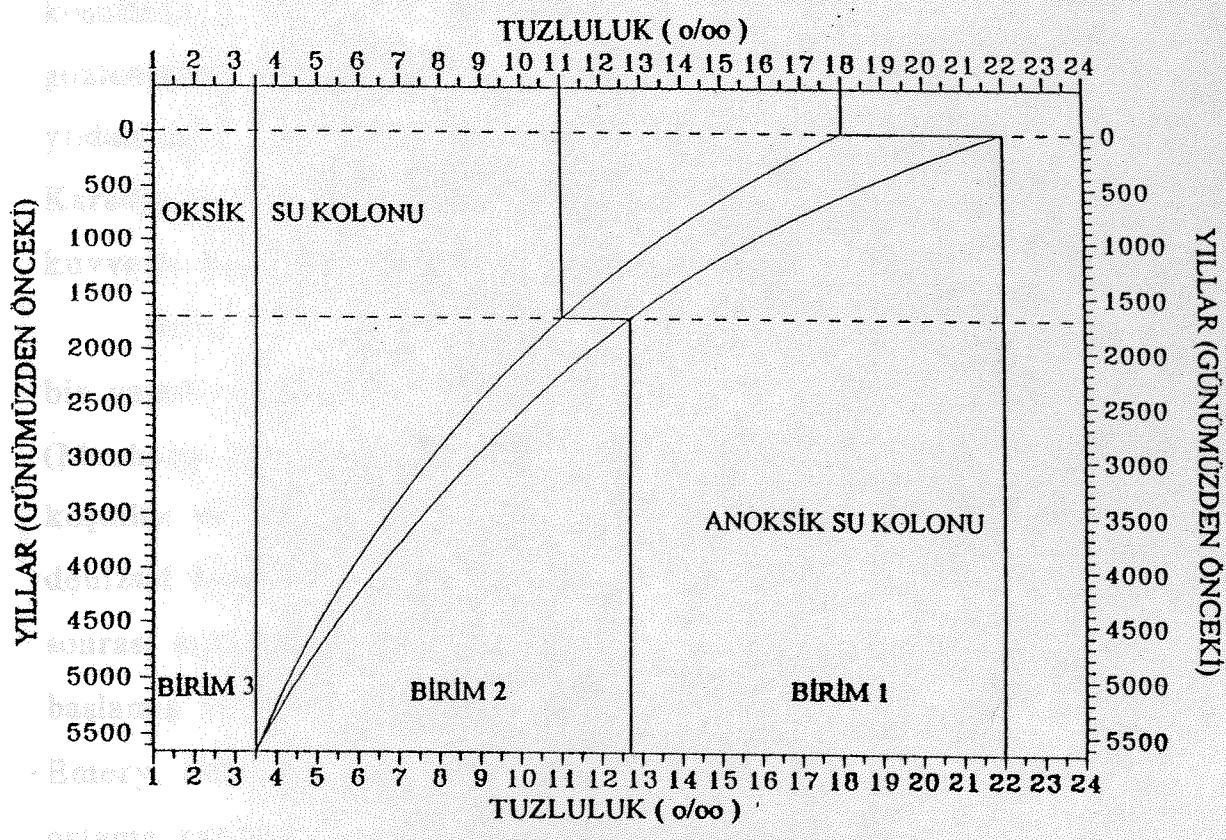
yoğunluk tabakalanmasının oluşması sonucunda meydana geldiği bilinmektedir. Sapropel depolanmalarının Karadeniz'de anoksik taban yapısının oluşmasıyla başladığı bilindiginden dolayı, O_2/H_2S ara tabakasının oluşumunun 5660 yıl öncesine dayandığı kabul edilmiştir. Karadeniz'in en derin baseninde yani yaklaşık 2200m derinliğinde ilk anoksik ortamın oluşması 5660 yıl öncesine dayanmaktadır. Karadenizde oksik/anoksik aratabakasının yukarı doğru yükselmesinin modeli, Glenn ve Arthur (1985) ve Deuser (1974) tarafından Karadeniz dip suyunun oksijen stoğunun yarılanma yılı hesap edilerek şekillendirilmiştir. Tüketilen oksijenin azalma oranının logaritmik olduğu varsayıldığında, stoktaki oksijenin tüketilme katsayısının $6 \times 10^{-4}/\text{yıl}$ ve yarılanma yılının 1155 yıl olduğu hesap edilmiştir. 5660 yıl önce başlayan anoksik ortamın arakesitinin günümüze kadar devamlı ve yavaş bir hızla yükseldiği kabul edilmektedir (Şekil 8). Böylece sapropel depolanmalarının Karadeniz'de 5660 yıl önce başlayarak 1706 yıl öncesine kadar devam ettiğine inanılmaktadır. 1706 yıl öncesinden günümüze kadar geçen zaman içerisinde Birim 2'den sonra bir Geçiş Tabası'yla birlikte Birim 1'in depolanması devam etmektedir. Birim 2'nin depolanması sürecinde O_2/H_2S arakesitinin derinliği 2200 metreden 245 metreye kadar yükselmiştir, bu derinlik günümüzde 245 metreden daha azdır.

5.3.3. Tuzluluk dağılımlarının tarihçesi

Yüzey ve derin deniz sularının tuzluluk değerlerinin, Akdeniz sularının boğazların açılması ile Karadeniz'e girmesi sonucunda yükselmesi, bilinen tuzluluk değerleri, hesaplanan yaş değerleri ve logaritmik çakıştırma yöntemi kullanılarak hesap edilmiş ve bir grafikle gösterilmiştir (Şekil 9).



Şekil 8: Karadeniz ortamının son 5660 yıl içerisinde günümüze kadar geçen zaman içerisindeki iki tabakalı yapısının (oksik/anoksik) derinliğinin değişim grafiği.



Şekil 9: Karadeniz oksik ve anoksik su kütelerinin 5660 yıl öncesinden günümüz'e kadar geçen zaman aralığında sahip oldukları tuzluluk miktarlarının değişim grafiği.

Sediman gözenek sularının yapıları ve sediman kayıtları incelendiğinde, Karadeniz sularının tuzlu (denizel) ve tatlı (gölsel) su koşullarının farklı ritimlerdeki değişim özelliklerini yansıttığı gözlenmiştir (Manheim ve Chan, 1974). Tüm bunların yanı sıra, 5660 yıldan daha eski Birim 3 karasal sedimanlarının çökeldiği koşullarda, Karadeniz sularının tatlı veya çok az tuzlu (açısı yapısında) olduğu kuvvetle muhtemeldir.

5660 yıl öncesinde, Karadeniz sularının tuzluluk olarak homojen bir yapıda olduğu, önceki yapılan çalışmalarla ortaya konulmuştur (Manheim ve Chan, 1974). Karadeniz sularının sahip olduğu bu az tuzlu koşullar ve homojen yapılar, Akdeniz sularının basene girmesi ve farklı denizsel koşulların yaşanması ile değiştmeye başlamıştır. Buzul çağının sonrası kıyısal buzulların erimesi ile Karadeniz'e bol tatlı su girdisi başlamış ve Karadeniz'in seviyesi iyice yükseldikten (Milliman ve Emery, 1968) sonra boğazlar yardımını ile yükselen Akdeniz sularında ortama katılmaya başlamıştır. Bu olaylar sırasında Karadeniz boğazlar yardımını ile tatlı su kaybetmeye ve buna karşın bol tuzlu su kazanmaya başlamış ve sonrasında ortamın yüzey ve derin sularının tuzluluk değerleri giderek yükselmiştir. Bir çok Karadeniz karotunda yapılan araştırmalar sonucunda, Karadeniz sularının tuzluluk miktarlarının zamanla (5660 yıl önceden günümüze kadar) doğru orantılı olarak yükselmeye başladığı saptanmıştır (Manheim ve Chan, 1974).

Emiliania huxleyi'nin Karadeniz de görülebilmesi 1706 yıl öncesinden daha eski değildir, çünkü bu tarihe kadar Karadeniz'in tuzluluğu bu organizmanın yaşamamasına elverişli düzeye ulaşamamıştır. *Emiliania huxleyi*'nin Holosen sedimanlarında görülebilmesi için ortamın tuzluluğunun bu organizmalar için gerekli olan en az 11ppt'lik bir değere ulaşması gerekmektedir (Boudreau ve Leblond, 1989;

Manheim ve Chan, 1974; Bukry, 1974) ki bu koşullar Karadeniz'de 1706 yıl önce sağlanabilmiştir.

Bol oksijenli ve az tuzlu (18ppt) yüzey sularıyla az oksijenli ve bol tuzlu (22ppt) dip suları arasında güçlü bir tuzluluk arakesitinin oluşması ve bu arakesitin dikey karışımlara kapalı olması, Karadeniz'de anoksik derin deniz koşullarının korunmasının en önemli nedenidir (Emery ve Hunt, 1974; Oğuz ve dig., 1990).

Geçmiş tuzluluk grafiğinin hazırlanması aşamasında, bilinen deniz yüzeyi tuzluluk değerleri [11ppt (1706 yıl önce), ve 18ppt (güncel)], derin deniz tuzluluk degeri [22ppt (güncel)] ve logaritmik çakıştırma tekniği kullanılmıştır (Şekil 9). 5660 yıl önceden günümüze kadar, oksik/anoksik arakesitinin logaritmik olarak değişmesi göz önüne alınarak, tuzluluğunda logaritmik olarak değiştiği, bu model çalışmalarında varsayılmış olarak kabul edilmiştir.

5660 yıl önceki tuzluluğun homojen olduğu gölsel koşullardaki tuzluluğun 3.5ppt olması gereği, logaritmik eğrinin bilinen 11ppt'lik (1706 yıl önce) ve 18ppt'lik (günümüz) tuzluluk değerlerinden geçecek şekilde çakıştırılması ile elde edilmiştir. Yüzey tuzluluğunun 11ppt olduğu 1706 yıl önceki koşullarda derin suyun tuzluluğunun 12.7ppt (1706 yıl önce) olduğu, bilinen 3.5ppt'lik (5660 yıl öncesi) ve 22ppt'lik (güncel) tuzluluk değerlerinin logaritmik eyriyle çakıştırılması sonucunda elde edilmiştir.

Birim 2'nin depolanmasını tamamlaması sonucunda yüzey suları 11ppt'lik tuzluluk değerine ulaşmış ve bundan sonra Karadeniz sedimanlarının **Birim 1 olarak adlandırılan ve *Emiliania huxleyi*'ce zengin olan biriminin (**Birim 1**) depolanması başlamış ve günümüze kadar devam etmiştir.**

Tuzluluğun zaman içerisindeki değişim nedenlerinin ve miktarlarının biliniyor olmasının, bu dönemlerde depolanan organikce ve kokolitce zengin birimlerin depolanma koşullarıyla ilgili yapılacak olan yorumlara ve ortamın biyokimyasal yapısının bilinmesindeki araştırmalara önemli katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

5.3.4. Deniz yüzeyi geçmiş ilksel-üretimi

5660 yıl önceden günümüze kadar geçen zaman aralığında deniz yüzeyinin ilksel üretim değerlerinin araştırılması sırasında, Müller ve Süess (1979) tarafından formülize edilen eşitlik, karotlar boyunca yapılan yaş tayini sonuçları ve karotlar boyunca saptanın organik madde miktarları kullanılmıştır (Şekil 5).

Karadeniz yüzey suyunun ilksel-üretitim miktarına bağlı olarak üretilen organik maddenin taban sedimanında depolanma miktarıyla karşılaştırılması sonucunda, ilksel-üretimle üretilen organik maddenin sediman içerisinde bulunma oranı hesaplanabilmekte ve bulunan bu oranında genel olarak toplam sedimentasyon hızıyla ilişkili olduğu bilinmektedir. Betzer ve dig. (1984) yaptığı sediman kapanlaması çalışmaları sonrasında, organik maddenin depolanması sırasında oksik su kolonundan geçen devamlı ve hızlı bir şekilde organik maddenin bozulduğu saptanmıştır. Müller ve Suess (1979)'in yaptığı çalışmada, çökelmiş organik maddenin miktarının aşağıdaki formülle hesaplanıldığı ortaya konulmuştur.

$$(1) \text{ %Org-C} = \frac{0.0030 * R * S^{0.30}}{P_s * (1-Q)}$$

R= İlksel-üretim ($\text{gCm}^{-2}\text{y}^{-1}$)

S= Sediman depolanma hızı

P_s= Sediman yoğunluğu

Q= Gözeneklilik

Bu formülde, ilksel-üretim miktarının, sedimentasyon hızının, katı maddelerin kuru yoğunluklarının ve bu malzemelerin gözeneklilik değerlerinin kullanılması ile, ilksel-üretim sonucu üretilen organik maddenin sedimandaki depolanma miktarı tahmin edilebilmektedir. Ayrıca bu formül kullanılarak, ortamın geçmiş ilksel-üretimlerinin hesaplanması mümkün olabilmektedir (Müller ve Suess, 1979).

Yıllık fitoplankton üretimiyle gelen organik madde miktarının, akarsularla karadan taşınan organik madde miktarının 10 katı ve makrofitlerle (macrophytes) gelen organik madde miktarının ise 50 katı olduğu bilinmektedir (Shimkus ve Trimonis, 1974). Bu sonuçlara dayandırılarak, karotlar boyunca ölçülen toplam organik maddeden toplam ilksel-üretimle gelen organik madde miktarının hesap edilmesi için, tüm toplam organik madde miktarları 100/112 oraniyla çarpılmıştır. Böylece, ilksel-üretimle üretilmiş ve sedimanda depolanmış deniz kaynaklı organik maddelerin sedimandaki miktarları tahmin edilebilmiştir.

$$(2) \quad R = \% \text{Org-C} * \frac{p_s * (1-Q)}{0.0030 * S^{0.30}}$$

$$(3) \quad R = \% \text{Org-C} * A$$

R= İlksel-Üretim ($\text{gCm}^{-2}\text{y}^{-1}$)
S= Sedimentasyon hızı
p_s= Sediman yoğunluğu
Q= Gözeneklilik
A= sabit sayı

Kokolit-varv tabakaları boyunca, sedimentasyon hızı, gözeneklilik, ve sediman yoğunluğu sabit olarak kabul edilmiş ve tüm bu tabakalar için sırasıyla ölçülmüş bulunan $22\text{cm}/1000 \text{ yıl}$, 91 %, 1.79 gr/cm^3 değerleri kullanılmıştır. Aynı şekilde bu değerler sırasıyla sapropel-varv tabaları içinde ölçülmüş ve $5\text{cm}/1000 \text{ yıl}$, 95 %, 2 gr/cm^3 değerleri

Birimde A1 adlı birdeki sertlik sayfası ile skala hava量 bulunmuştur. Formülde bu değerler yerine konularak A1 katsayıları bulunmuştur. Birimde A1 adlı birdeki sertlik sayfası ile skala hava量 (Birim 1 için) 21.7 ve A2 katsayıları (Birim 2 için) 20.7 olarak hesaplanmıştır.

Sonuç olarak, yaşı tabaka-sayma yöntemiyle saptanmış olan her türbidoit tabakalarının türbidoit tabakalarının türbidoit depolanmaları, kırıltı bir organik madde değeri, Birim 1 boyunca A1 sabit sayısıyla çarpılarak ve Birim 2 boyunca A2 katsayıları ile çarpılarak (Formül (3)) zamana bağlı olarak değişen geçmiş ilksel-üretim değerleri hesaplanmış ve grafik olarak sunulmuştur (Şekil 5).

dezenzelliği gösteren çok yakından ilişkili oluyor. Bu

5.4. Karadeniz birimlerinin ortam özellikleri

5.4.1. Türbidoit depolanmalar

Türbidoit depolanmalarının ilk önceki sertlik sayfası ile skala hava量, bu Anoksik doğu Karadeniz sedimanları içinde bulunan kokolit ve sedimanları bölgedeki türbidoit tabakalarının türbidoit tabakalarıyla sapropel tabakalarıyla iç içe geçmiş olan grimsi-grimsi kahverengi olan depolanması farklı sedimanları oluşturmuş sonucunu vermektedir (Lyons, 1991), ve çok az kum ihtiva eden çamur ağırlıklı türbidoit depolanmalarının, içerdikleri pirit mineralleri ve organik carbon yüzdesleri incelemişinde, Karadeniz kıyıları boyunca güney Karadeniz dekklerinde farklı bir yerde önceden depolanmış olan eski sedimanların yeniden kışkırtılmış deltanın dik yamaclarında depolanmış olsa da, boyutta depolanmasıyla oluştuğu sonucuna varılmıştır (Şekil 2 ve 3) (Lyons, 1991). Bu türden depolanmış sedimanlara "Türbidoit depolanmaları" adı verilmektedir (Hay ve dig., 1991 ve Lyons, 1991). Ardışık gelen iki ayrı yamaçları, geçmiş döşenmişlik, silifat-institutusus eternit ve türbidoit depolanması koyu renkli bir tabaka ve düzensiz bir yüzeyle kolayca ayırt edilebilmektedir. Yirmi adet farklı türbidoit (T1-T20) tabakası Birim 1 boyunca, iki farklı türbidoit tabakasının (T21 ve T22) Geçiş Zonu boyunca, ondört farklı türbidoit tabakasının (T23-T36) Birim 2 boyunca, ve iki adet türbidoit tabakasının (T37 ve T38) Birim 3 boyunca depolandığı, karot boyunca yapılan incelemeler sonucunda saptanmıştır (Şekil 3). Bu sedimanların büyük olasılıkla, Yeşilirmak ve Kızılırmak tarafından beslenerek denize doğru ilerleyen delta Toplum 15 cm kabulünde yer almaktadır. Birim 3 boyunca karmasındaki malzemelerin dik bir eyime sahip olan kita sahanlığı

boyunca zaman zaman meydana gelen kayma ve akma olayları sonucunda depolandığı düşünülmektedir. Dip suyunda zaman zaman meydana gelen ve yoğunluk farklılıklarından kaynaklanan akıntılar sonucunda, bu sedimanların derin deniz ortamlarına taşınmış olabilecekleride diğer bir olasılıktır. Türbidit depolanmaları, kıyısal akarsuların yüksek debili dönemleriyle, önceki depolanmaların yeniden askı haline geçtiği ve depolandığı dönemlerle, yamaç eğimlerinin dikleştiği dönemlerle, ve eğimde meydana gelmiş olan çatlak ve düzensizlik dönemleriyle çok yakından ilişkilidirler (Lyons, 1991).

Genel olarak çok ince taneli olan türbidit depolanmaları içerisinde tane boyunun tabandan yüzeye doğru incelmesi açıkça gözlenmiştir. Türbidit depolanmalarının çok ince taneli sedimanlardan oluşması, bu sedimanların bölgesel bir depolanma olmasından daha çok yeniden depolanmış farklı sedimanlar olduğu sonucunu vermektedir (Lyons, 1991). Sedimanlar içerisinde bulunan kum boyutundaki malzemelerin, Karadeniz kıyıları boyunca uzanan Karadeniz dağlarından kaynaklanarak deltanın dik yamaçlarında depolanmış olan kum boyutlu malzemelerden kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 1). Derin deniz ortamına taşınmış olan ve genel olarak disk-şeklinde bulunan pirit yapılanmaları, geçmiş dönemlerdeki sülfat-indirgenme ortamlarına karşılık gelmektedir (Lyons, 1991).

Birim 1 ve **Birim 2** arasında, elektron-mikroskopuya yapılan araştırmalar sonunda ince bir aragonit tabakasının varlığı gözlenmiş ve bu tabakanın iki birim arasında geçiş tabakası olduğu kabul edilmiştir (Levha 1). Bu aragonit tabakasıyla karotun sonu arasında iki farklı türbidit tabakası ayrıt edilebilmiştir (T37 ve T38) (Şekil 2). Bu iki kabaka içerisinde çok belirgin tane boyu incelmesi gözlenmiştir. Toplam 15 cm kalınlığında olan (**Birim 3**) bu iki türbidit

depolanmalanmasının, tatlı su ortam özelliğinin yaşadığı dönemde depolandığı düşünülmektedir.

Ortamın tatlı su özelliğinden acı su özelligine geçtiği dönemin izleri, **Birim 2** içerisindeki bol miktarda *Braarudosphaera bigelowi*'nin varlığına dayandırılmaktadır (Levha 1) (Hay ve diğ., 1990). Son Buzul Çağının en etkin olduğu (Neoeuxinian), deniz seviyesinin en düşük değerine ulaştığı ve Karadeniz'in Akdeniz'le ilişkisinin kesildiği dönemde, Karadeniz su kolonu tuzluluğunun homojen olduğu ve 6ppt değerine ulaştığı bilinmektedir (Manheim ve Chan, 1974). Bu dönemden 5660 yıl öncesine kadar geçen dönemde Karadeniz su kolonunun tuzluluğu eriyen karsuları etkisiyle düşmüş ve 5660 yıl önceki dönemde 3.5ppt'lik bir değere ulaşmıştır (Şekil 9).

5.4.2. Birim 2

Sapropel-varv tabakaları, bir yılda depolanan jel yapısındaki koyu renkli (organik maddece zengin) ve daha açık renkli (karasak kökenli) tabakacık çiflerinin ardalanmasıyla meydana gelmiş tabakalardır. Bu tabakacıkların ardışık olarak depolanmasıyla meydana gelmiş olan sapropel-varv tabakaları bir birlerinden genel olarak silt, siltli çamur, ve çamur tabakalarından oluşmuş türbidit depolanmalarıyla ayrılmışlardır (Şekil 3).

Birim 2, karotun 232cm ve 385cm'leri arasında uzanmakta ve **Birim 3** üzerinde yer almaktadır (Şekil 7). **Birim 2** depolanmaları ortalama olarak, 7.6% lik toplam karbonat, 12.7% lik organik karbon, ve 79% luk karasal kökenli malzeme ihtiyacı etmektedir (Tablo 3). **Birim 2** boyunca depolanmış olan türbidit depolanmaları, 1.4% kum, 61.7% silt, ve 36.9% kil değeri ihtiyaci etmektedir (Tablo 1).

Tablo 3:Turbidit, kokolit-varv, ve sapropel-varv tabakalarının $\text{CaCO}_3\%$, $\text{C}_{\text{org}}\%$, toplam azot%, toplam hidrojen%, C/N, H/C_{org}, ve H/N değerlerinin yayılım aralığı ve ortalama değerleri.

	Birim 1		Geçis Zonu (GZ)			Birim 2		Birim 3
	Cc.	Tr.	Sp.	Cc.	Tr.	Sp.	Tr.	Tr.
$\text{CaCO}_3\%$	27.0	13.7	17.3	39.7	13.3	7.6	13.5	13.5
$\text{C}_{\text{org}}\%$	2.14	0.32	5.60	3.45	0.69	12.68	0.74	0.93
ToplamN%	0.18	0.01	0.39	0.28	0.03	0.90	0.04	0.05
ToplamH%	0.84	0.74	1.21	0.83	0.69	2.35	0.76	0.78
C/N	14	21.2	14.3	12.7	22.2	14	21.5	18.1
H/C	0.38	1.18	0.22	0.24	1.01	0.19	1.03	0.96
H/N	5.37	24.77	3.08	3.04	20.28	2.65	21.90	17.57

Cc.: Kokolit; Tr.: Turbidit; Sp.: Sapropel

Ayrıca, bu depolanmalar 13.5% lik karbonat ve 0.74% lük organik karbon değerine sahiptir (Tablo 3). Türbiditlerin **Birim 2** içerisindeki renk farklılıklarını, ihtiva ettikleri silt miktarıyla, organik madde miktarıyla ve pirit miktarıyla ilişkili olduğu saptanmıştır.

Birim 2 depolanmasının, Karadeniz'e son dönemlerde Akdeniz suyunun ilk girdiği zaman olan 5660 yıl öncesi ila 1706 yıl öncesi arasında olduğu hesaplanmıştır. **Birim 2** sapopellerinin depolanması sırasında, 5660 yıl öncesi 3.5ppt olan yüzey tuzluluk değeri 1706 yıl öncesi 11ppt'lik bir değere Akdeniz suyu giridisinin etkisiyle yükselmiştir (Şekil 9). **Birim 2** depolanmasının başladığı dönem ile bittiği dönemde, $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$ arakesitinin deniz yüzeyinden olan derinliği 2200 metreden 245 metreye kadar yükselmiştir ve deniz yüzeyi ilksel-üretim değeri bu dönemde $50-230 \text{ gCm}^{-2}\text{y}^{-1}$ arasındadır (Şekil 5 ve 8). **Birim 2** depolanması sonunda, yüzey suyu tuzluluğu

11ppt, derin deniz tuzluluğu 12.7ppt, deniz yüzeyi üretkenliği ise 50 gCm⁻²y⁻¹ değerine ulaşmıştır.

Birim 2 boyunca yapılan incelemeler sonucunda, sedimanlardaki organik madde miktarları arasındaki değişiklikler, deniz seviyesindeki değişiklikler, ve deniz yüzeyi ilksel-üretimindeki değişiklikler arasında çok yakın bir ilişkinin olduğu gözlenmiştir (Şekil 5). Deniz seviyesinin hızlıca yükseldiği dönemlerde, sediman içerisindeki organik madde depolanmasında ve deniz yüzeyi üretkenliğinde büyük bir artış gözlenmiştir. Deniz seviyesinin yükseldiği dönemlerde akarsularında girdi miktarı yükselmiş ve buna bağlı olarak yüzey üretkenliğini artıran besin maddeleri bol miktarda ortama girmiştir. Deniz seviyesinin Birim 2 boyunca gösterdiği düşük su seviyesi sırasında kalın türbiditik depolanmalara karotun 330-280 santimetreleri arasında rastlanmaktadır buda, kayma, akma, ve kıtasahanlığı aşınma etkilerinden kaynaklanmaktadır (Şekil 3 ve 5). Deniz yüzeyi üretkenliği ve organik madde depolanma miktarı deniz seviyesinin yüksek olduğu 380-330 santimetreleri arasında ve 280-240 santimetreleri arasında gözlenmiştir (Şekil 5).

5.4.3. Geçiş Zonu

Birim 2 ve Birim 1 arasında iki farklı türbiditik depolanmayı (T21 ve T22) kapsayan ve buna ilaveten bu zonun üst kısmında bir adet sapropel (S1; 0.3cm kalınlıkta) ve alt kısmında iki farklı kokolit tabakasını (C14 ve C15; her biri 0.3cm kalınlıkta) kapsayan zona **Geçiş Zonu (GZ)** adı verilmiştir (Şekil 2 ve 3).

Yoğun *E. huxleyi* içeren ve Birim 2'nin sonunda ve **Geçiş Zonu**'nun altında bulunan beyaz kokolit tabakaları, ani ortam değişikliğini temsil etmektedir. **Geçiş Zonu** içerisindeki bu üç farklı

tabakanın organik-karbon miktarı göreceli olarak altta yukarı doğru artmakta (3.3%, 3.6%, ve 5.6%) ve karbonat miktarı ise alttan yukarı doğru azalmaktadır (50.6%, 28.9%, ve 17.3%) (Şekil 3 ve 5). Karbonat miktarının azalması kokolit üretiminin alttan yukarı doğru azaldığını organik-karbon miktarının artışı ise bu zonun sonuna doğru deniz yüzeyinin ilksel-üretimi miktarının arttığını vurgulamaktadır (Şekil 5).

Kokolit tabakalarının bulunması (C14 ve C15), bu zonun başlangıcında deniz yüzeyi tuzluluğunun Akdeniz suyu etkisiyle ani bir artış gösterdiğini akla getirmiştir. Bu zonun sonunda S1 depolanması içerisindeki *B. Bigelowi* miktarının artması acı su ortam özelliklerine geçilmiş olduğunun bir kanıdır (Smayada, 1966).

5.4.4. Birim 1

Ardışık olarak gelen, bir adet biyojenik kökenli beyaz tabakanın (kokolit; genel olarak *Emiliania huxleyi*) ve bir adet koyu renkli karasal kökenli tabakanın oluşturduğu çifte kokolit-varv denmektedir (Hay, 1988; Hay ve diğ., 1990). Bir çok kokolit-varv çiftlerinin meydana getirdiği depolanmaya kokolit-varv tabakası denilmektedir. Bu tabakalar, sırasıyla silt, siltli çamur ve çamur ağırlıklı malzemeler ihtiyac eden tübidit depolanmalarıyla girişim halinde Birim 1 boyunca uzanmaktadır (Şekil 3). Varvin kapsadığı beyaz tabakalar yaz/sonbahar dönemlerindeki kokolit üretimini ve koyu renkli tabakalar ise kış/bahar aylarındaki yüksek akarsularla gelen karasal kökenli malzeme girdisini yansımaktadır (Hay, 1988). Bu mevsimsel farklılıklar gösteren depolanma çeşitliliğinin deniz tabanında bozulmadan aynen korunabilmesinin sebebi, anoksik ve durgun deniz tabanının biyolojik aktiviteye izin vermemesindendir (Hay ve Honjo, 1989).

Birim 1, karotun üst kısmından Geçiş Zonu'na kadar olan 206 santimetrelük yeri kapsamaktadır (Şekil 7). Ortalama olarak kokolit-varv tabakaları, 27% toplam karbonat (genel olarak biyojenik), 2.14% organik karbon ihtiva etmektedirler (Tablo 3). Kokolit-varv tabakaları içindeki koyu renkli tabakacıklar, genel olarak 70% karasal kökenli malzeme ve diğer açık renkli tabakacıklar ise kokolitce zengin malzemeler ihtiva etmektedir. **Birim 1** içerisindeki türbidit depolanmaları 13% karbonat ve 0.32% C_{org} ihtiva etmektedir (Tablo 3). **Birim 1** içerisinde, silt/kil oranı kokolit-varv tabakalarında 1 den küçük ve buna karşın türbidit tabakalarında 1 den büyuktur (Tablo 1).

Birim 1 içerisinde varlıkların ve varları oluşturan tabakacıkların kalınlıkları, yıl içerisinde karadan gelen malzemenin ve deniz üretkenliğinin miktarıyla yakından ilintilidir.

Birim 1 depolanmaları, günümüzden 1706 yıl öncesinde başlamış ve günümüzde hala devam etmektedir. **Birim 1** depolanmalarının ilk başladığı dönemdeki deniz yüzeyi tuzluluğu, günümüzde kadar Akdeniz suyunun etkisi ile yükselmiştir (Şekil 9). Aynı zamanda **Birim 1** sedimanlarının depolandığı dönemde, O₂/H₂S arakesiti 245 metreden daha düşük ve deniz yüzeyi ilksel-üretkenliği ise 100 gCm⁻²y⁻¹ den daha düşük durumdadır (Şekil 5).

Karadeniz'in geçirdiği son 1706 yıllık zaman içerisinde, yüzey suyu tuzluluğu 11-18ppt arasında, derin deniz tuzluluğu 12.7-22ppt arasında, oksik su kolonu kalınlığı 245-150 metre arasında, ve deniz yüzeyi ilksel-üretkenliği ise 40-100 gCm⁻²y⁻¹ arasında değişmektedir.

Birim 1 içerisinde ölçülen karbonat değerlerine dayandırılarak, kokolit üretimi çok fazla olan üç dönemin varlığı saptanmış ve dönemlerin depolanma zamanları ise 459, 1056, ve 1520 yıl önceleri olarak hesaplanmıştır (Şekil 5). Bilindiği gibi *Emiliania huxleyi*'n

üretimi genel olarak, deniz yüzey suyunun sıcaklığı, ışık yoğunluğu, ve var olan besin maddelerinin çeşitliliği ve miktarı ile yakından ilintilidir. Deniz seviyesinin yüksek olduğu dönemlerden alçalarak bugünkü durumuna gelmesi esnasında, tatlı su girdisinin azalmasından dolayı deniz yüzeyi tuzluluğu ani olarak yükselmektedir (Şekil 5). Bu kritik dönemlerde, deniz suyunun sahip olduğu ortalama tuzluluk ve besin maddelerinin miktarı oldukça yüksek olmaktadır. Yüksek akarsu girdisi sonucunda, fazla miktarda besin maddesi girdisi olur ve deniz seviyesi yükselir. Buna karşın, düşük akarsu girdisinin yaşadığı dönemlerde ise düşük deniz seviyesi gözlenmektedir. *Emiliania huxleyi*'n Karadeniz'e dönmesi ve üretkenliğinin artması, düşük akarsu girdisinin ve düşük yağış döneminin yaşadığı dönemlere karşılık gelmektedir. Fazla yağışlı dönemlerde ve akarsuyun fazla girdiği dönemlerde ise, Karadeniz suyunun yüzey tuzluluğu düşeceğinden dolayı, *Emiliania huxleyi* üretimde düşmektedir. Bundan dolayı, karbonat miktarının yüksek ölçüldüğü ve deniz seviyesinin yüksek konumdan düşük konuma geçtiği bu üç kritik dönemde *Emiliania huxleyi* üretiminde yüksek bir patlama gözlenmiştir. Karadeniz'in yüzey suyunun tuzluluğunda meydana gelen ani tuzluluk değişimlerine bağlı olarak, Karadeniz'in biyokimyasal özelliklerindede ani değişiklikler meydana gelebilmektedir.

klavye

5.5. Yansıtmalı mikroskop

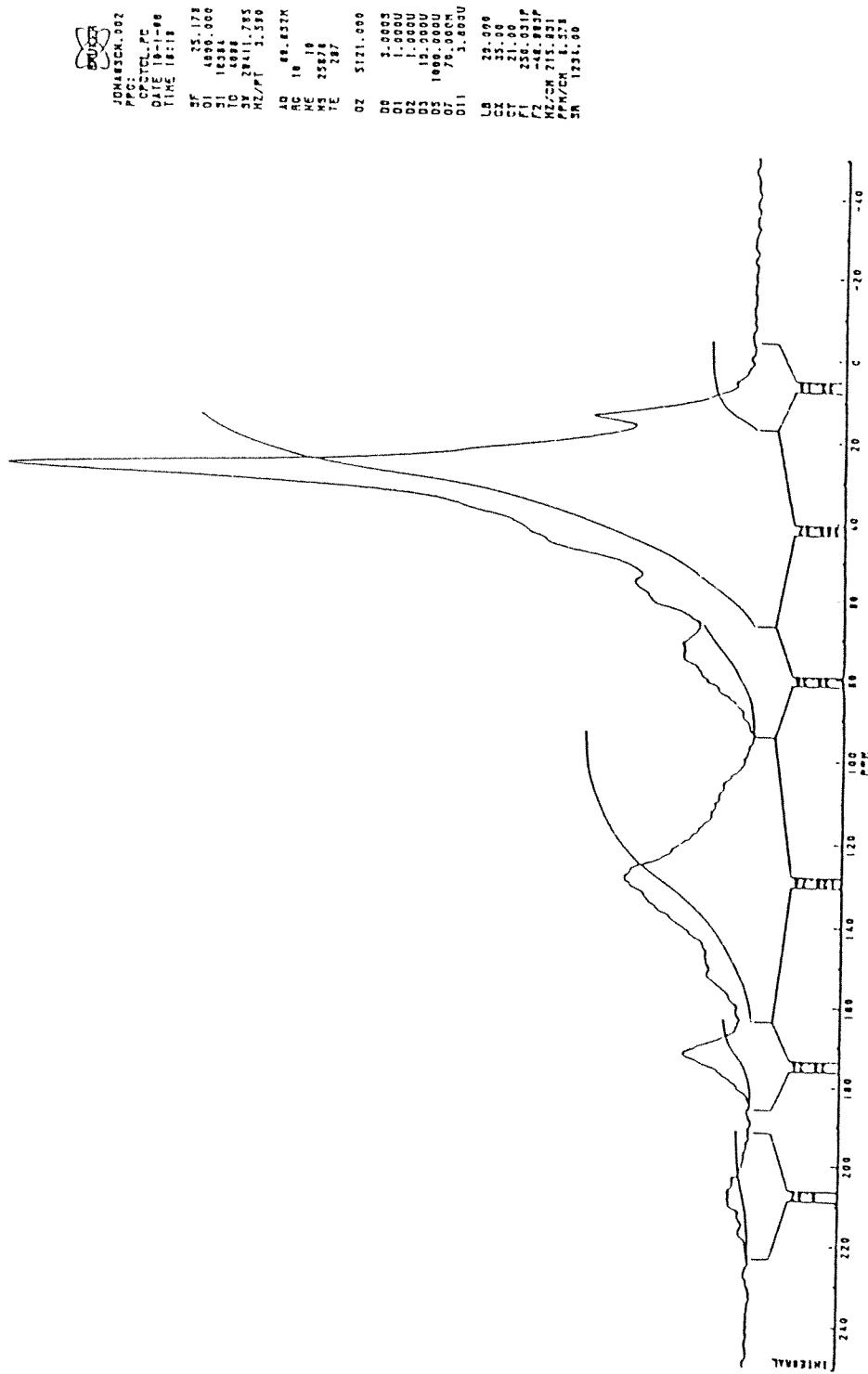
Bakır Birim 2 boyunca farklı aralıklarda depolanmış olan sapropel örnekleri, ALF 004 ve GIR 014 karotlarından elde edilmiş ve analizler süresince kullanılmıştır. Sapropeller heterojen bir yapıya sahiptirler ve azda olsa fosilleşmiş sporlar ve kokolitler ihtiva etmektedirler. Bu spor ve kokolitler bir birlerinden kolayca ayırt edilebilir nitelikte bulunmaktadır. Floresans Mikroskop ile yapılan araştırmalar

sonucunda, sapropeller içerisinde alginit B'nin çok baskın olduğu ve buna karşın az miktarda alginit A'nın varlığı tespit edilmiştir. Nadir olarak, sporinit, resinit, huminit ve inertinit maserallerin varlığında tespit edilmiştir.

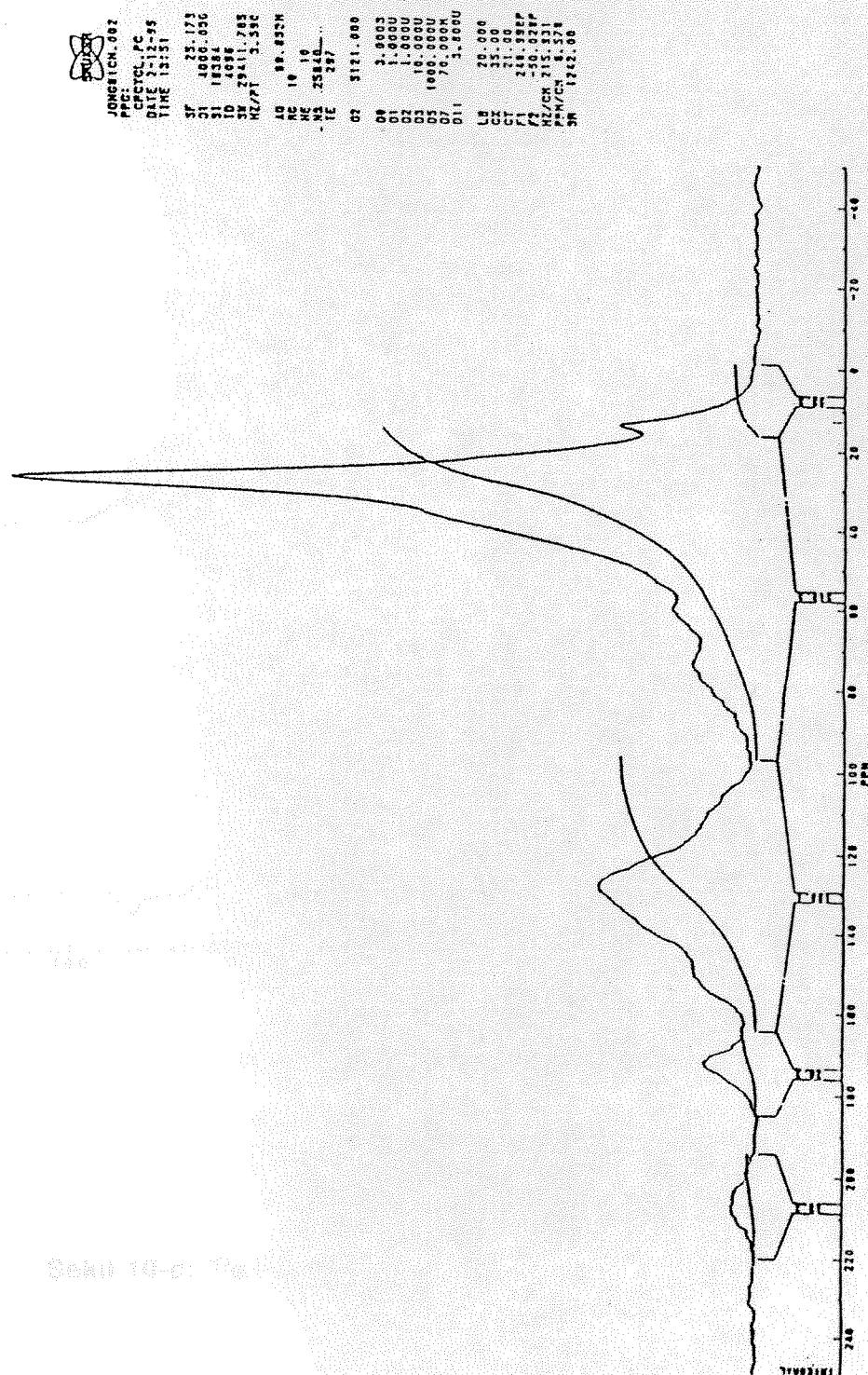
5.6. ^{13}C nmr spektroskopisi

Şekil 10, ^{13}C CPMAS nmr sapropel spektrumu ile araştırma süresince karşılaştırma amacıyla kullanılan Tip I kerojen içeren oil-şeyl spektrumunu göstermektedir (Putun ve *dīg.*, 1991). Bu iki örneğin kimyasal yapıları birbirlerine çok benzemektedirler. Her ikisi de 30 ppm bölgesinde, uzun alkil zincirlerinin belirgin özelliği olan çıktınlı ve sıvri uçlu emilim vermişlerdir. Bu pik, aromatik halkalardaki metilen ve metil maddelerinin üst üste bindirilmesiyle daha da genişletilmiştir (bu işlem açıkça 18-21 ve 39 ppm alanlarında gözlenmektedir). Bu konudaki yorumlarımıza Snape ve *dīg.*, (1979)'nın çalışmalarına dayandırılmış ve aynı zamanda Davis ve *dīg.*, (1988) ve Gaines (1992)'den de faydalانılmıştır. Metil gruplarını sonlandıran zincirler 15 ppm de keskin piklerle tanımlanmıştır. 62 ve 73 ppm lerde belirgin bir emilmenin varlığı, karbon atomlarının eter halkalarıyla bağlanması sonucunda olduğunu belirtmektedir. Selüloz, her iki kimyasal sapmaları emer ve bu eğilim bu piklerin bulunusunun diyajenez safhasında aşağı çıkan selülozdan kaynaklandığını belirtir. Fakat, selüloz genel olarak bizim spektrumumuzda algılanamayan 105 ve 89 ppm lerdeki ilave pikler olarak görülmektedir. Aromatik karbon atomları tarafından belirgin bir emilme, 100 ve 160 ppm ler arasında görülmektedir ve bu daha sonra karbon atomlarının hidrojen, karbon ve oksijen ile bağlanması safhasında yeniden aşağı çıkarılabilir.

Sekil 10-a: ALF 004 karotuna ait sapropellerin ^{13}C CPMAS nmr spektrasi.



Sekil 10-b: GIR 014 karotuna ait sappropellerin ^{13}C CP/MAS nmr spektrasi.



Bilhassa, okyanusik kerojenlerdeki

benzidin içeriği daha da azdır.

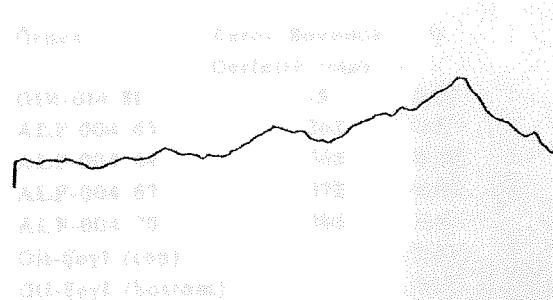
Karbohidrat grupları -yeşil-

çögüppen) içeriğindeki karbo-

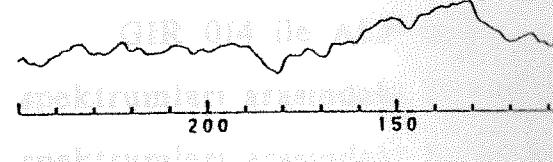
hidratlar ve klorofill içeriği,

karbonatlarla birlikte, kerojen-

Table 4: ^{13}C CPMAS nmr spektrleri



değerlerini göstermektedir.
Bu tablo genelde rafraze ve klorofill
moleküllerinin etkisi altında olmaktadır.



elebelecegi dikkatli olunmalıdır.

organik yapısına ve

değer tezle ekonomik değerlerine

örmekte verilen ortak bir

Sekil 10-c: Tip I kerojen oil-şeylin ^{13}C CPMAS nmr spektrasi.

değerler aracılığıyla

isopropoleti oil-şeylere de

referans olarak kullanılmıştır.

100-150 ppm Karbonik hidrokarbonlar
didi. (1991) Isopropoleti

Bilhassa, oksijenle tutturulmuş olan aromatik karbonun bir kısmı yeniden çözdirülmüştür. Aromatisitler (*fa*) yaklaşık 0.2 civarındadır. Karboksil grupları (yaklaşık 170 ppm) ve karbonil grupları (yaklaşık 210 ppm) tarafından az miktadaki emilmeler belirgindir. Tablo 4, beş sapropel ve iki oil-şeylin, CPMAS spektrumlarının rakamsal olarak karşılaştırılmalarını vermektedir.

Tablo 4: ^{13}C CPMAS spektrum özetleri

Örnek	Karot Boyunca Derinlik (cm)	<i>fa</i>	COOH+ CO+	CHn-O+	ArC-O/ArC-H	$\text{CH}_2/\text{CH}_3^*$
GIR-014 81	15	0.25	0.8	0.5	2.5	0.43
ALF-004 63	362	0.20	0.7	0.3	2.5	0.35
ALF-004 64	365	0.20	0.75	0.4	1.7	0.40
ALF-004 67	372	0.19	0.6	0.1	2.9	0.40
ALF-004 70	380	0.21	0.6	0.4	2.1	0.56
Oil-Şeyl (top)		0.15	0.6			6.6
Oil-Şeyl (bottom)		0.15	0.78			6.9

+ = merkez metil grublarının sayısal değerlerinin oranı

* = 30 ppm'e yakın en büyük metilen pikinin yüksekliğinin 15 ppm'e yakın merkezi metil pikinin yüksekliğine oranı

GIR 014 ile ALF 004 karotlarından elde edilen sapropellerin spektrumları arasındaki ve değişik derinliklerdeki ALF 004 sapropel spektrumları arasındaki farklılıkların deney hatalarından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Sapropellerin organik yapısının oil-şeylin organik yapısına çok benzettiği bilinmektedir. Sapropeller oil-şeyle göre daha fazla aromatikdirler ve biraz daha kısa alifatik zincir içerirler (burada verilen ortalama zincir uzunluğu beklenenden kısadır), fakat düşük aromatisitleri ve 1.8-2.0 aralığında gözlenen H/C atomik oranı sapropelleri oil-şeyl gibi Tip I kerojen sınıfına sokmaktadır. Burada referans olarak kullanılan oil-şeylin kuzey-batı Anadolu Platosu'nun 100-150 m kalınlığındaki masifinden alındığı bilinmektedir (Putun ve *dīg.*, 1991). Sapropeller çoğunlukla alginit olmasına rağmen, nmr

spektrumları aromatisitisi 0.3-0.4 olan carboniferous sporinitlere benzemektedir (Davis *ve dig.*, 1988). Bu sonucta, daha ileri katajenez döneminde, sporinit yapısında çok az miktarlarda değişimin meydana geldiğini belirtmektedir.

5.7. Piroliz-gaz kromografisi/kütle spektroskopisi

GIR 014 karotu boyunca alınan 7 adet sapropel ve ALF 004 karotundan alınan bir adet sapropel örneklerinin analizleri Py-GC/MS tekniği ile gerçekleştirilmiştir. GIR 014 karotunun üst kısmından alınmış olan örnek pirit içermektedir ve bundan dolayı normal olmayan sonuçlar vermiştir. Bunun yanı sıra, alt kısmından alınan örnekler ise güçlükle ayırt edilebilecek miktarda çok az organik madde içermektedir. Geriye kalan GIR 014 karotunun beş örneğinin ve ALF 004 karotundan alınan sapropel örneğinin Py-GC/MS sonuçları birbirlerine çok yakın sonuçlar vermiştir. Tablo 5'de GC/MS analizi ile tanımlanabilen 46 farklı bileşik sıralanmış ve göreceli yoğunlukları GC'de kapladıkları alan yüzdesi olarak verilmiştir. Her bir GIR 014 sapropeli 3 kez piroliz ve analiz edilmiştir. İşaretli olan bazı değerlerin haricindekilerin standart sapmaları açısından tekrar edilebilirlikleri, Tablo 5'den de anlaşılacağı gibi, bireysel sonucun ortalama değere karşılık gelen değerinin genel olarak sadece yüzde 1 ve 6 arasında değişmesinden dolayı oldukça iyidir.

Kömür içindeki çözünür madde temel olarak alkanlar, alkiller benzenler, alkil naftalinler ve alkil fenoller'dir (Davis *ve dig.*, 1988). Aynı zamanda bu çeşit maddeler, deniz kökenli kerojenlerde (van de Meent *ve dig.*, 1980), Oxford kili bitümlerinde ve Kimmeridge kilinin oil-seyllerinde (Palmer *ve dig.*, 1987) bulunmaktadır.

Tablo 5: Py-GC/MS ile gözlenen bileşikler. Ortalama değerler toplam pik alanının yüzdesi olarak ifade edilmiştir.

BİLEŞİĞİN ADI	SCAN	Ortalama	%Toplam	%SD1	%SD2
toluene+Methiophene	139	9.1	2	6	
m/p xylene	228	2.9	4	20	
styrene+o xylene	254	5.1	5	6	*
2-MeCyclopenteneone	267	1.65	3	4	*
MeEthylthiophene	351	3.5	10	9	*
+C3-benzene					
phenol	382	2.2	20	17	*
C3-Benzene+indane	402	5.4	5	7	*
decane	416	1.2	8	12	
C3-benzene	444	0.9	5	7	*
124,117,110,109.	467	1.2	4	17	
indene	483	1.3	5	15	
o-Me phenol	504	1.5	5	6	*
PhPropanone	521	0.95	1	11	
undecene	574	2.9	11	11	*
undecane	589	1.5	9	10	*
130,115	663	0.65	15	18	*
C4-benzene	668	2.5	5	17	
130,115	677	1.1	6	7	*
dodecene	750	2.8	6	11	
dodecane	766	1.55	3	7	
dimethylindene?	848	0.55	3	11	
133,132,104	888	1.0	3	20	
2-MeNaphthalene	917	0.9	8	8	*
tridecene	922	4.2	4	12	
tridecane	936	2.3	6	7	*
tetradecene	1086	2.7	8	6	*
tetradecane	1099	2.6	10	25	
diMeNaphthalene	1116	0.6	1	24	
diMeNaphthalene	1122	0.75	4	12	
octylbenzene	1197	1.0	2	29	
pentadecene	1242	5.15	4	13	
pentadecane	1253	3.5	6	29	
208,138,125	1329	1.6	1	66	
hexadecene	1389	2.9	6	11	
hexadecane	1400	1.9	6	15	
decylbenzene	1500	0.7	15	19	
heptadecene	1530	4.1	6	16	
heptadecane	1540	1.9	3	6	*
212,197,155	1558	1.1	9	14	
266,125,111	1576	2.3	2	2.5	*
octadecene	1663	1.4	4	8	
octadecane	1672	1.45	3	8	
270,185,143	1687	0.4	32	50	
272,229,149	1692	1.35	16	22	
272,229,119	1765	1.0	4	13	
nonadecene	1791	1.3	8	9	*

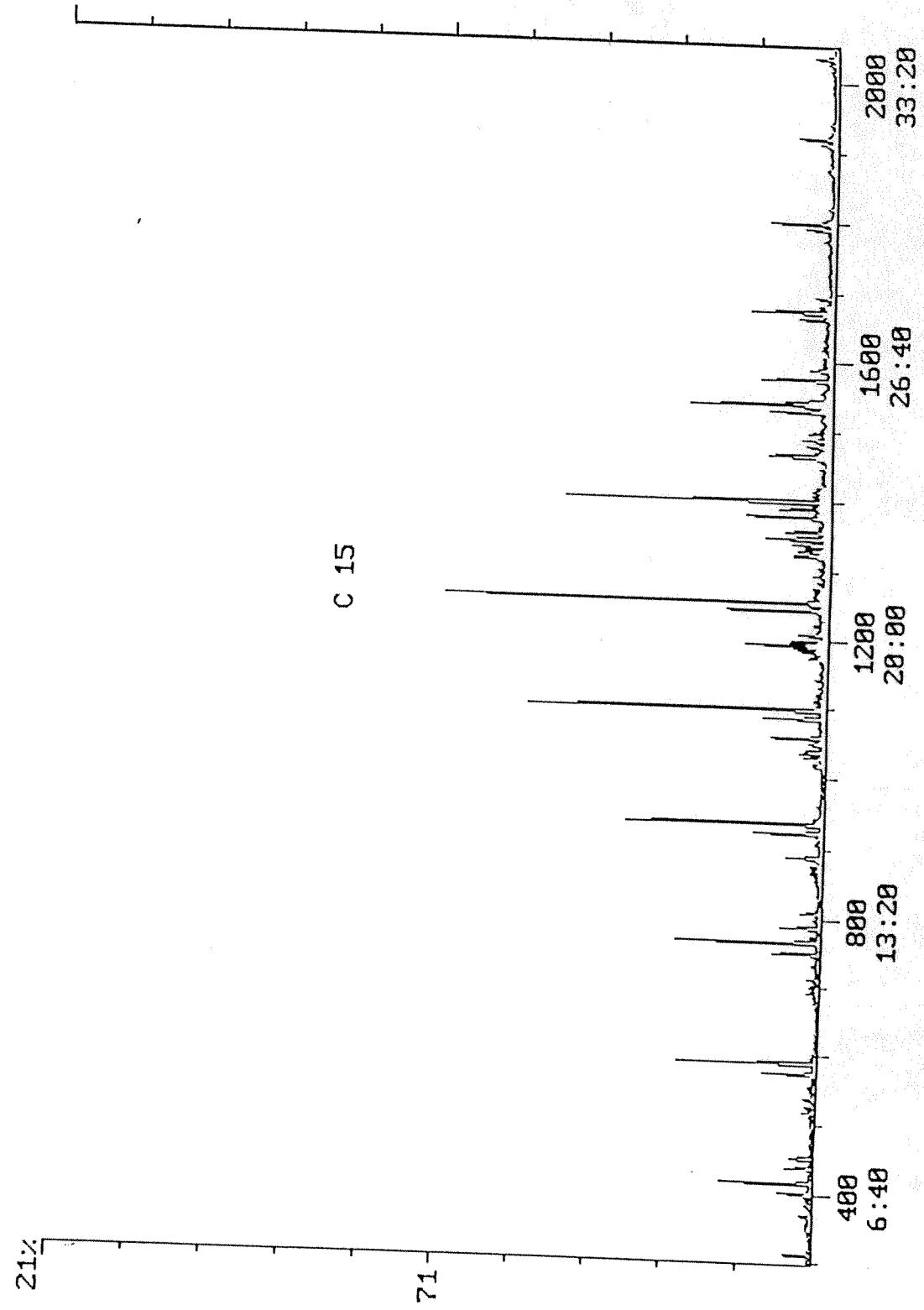
SD1 = Aynı örnek üzerinde tekrarlanan üç analizden hesaplanan standart sapma ortalamanın yüzdesi olarak ifade edilmiştir.

SD2 = Beş sapropelden hesaplanan standart sapma ortalamanın yüzdesi olarak ifade edilmiştir.

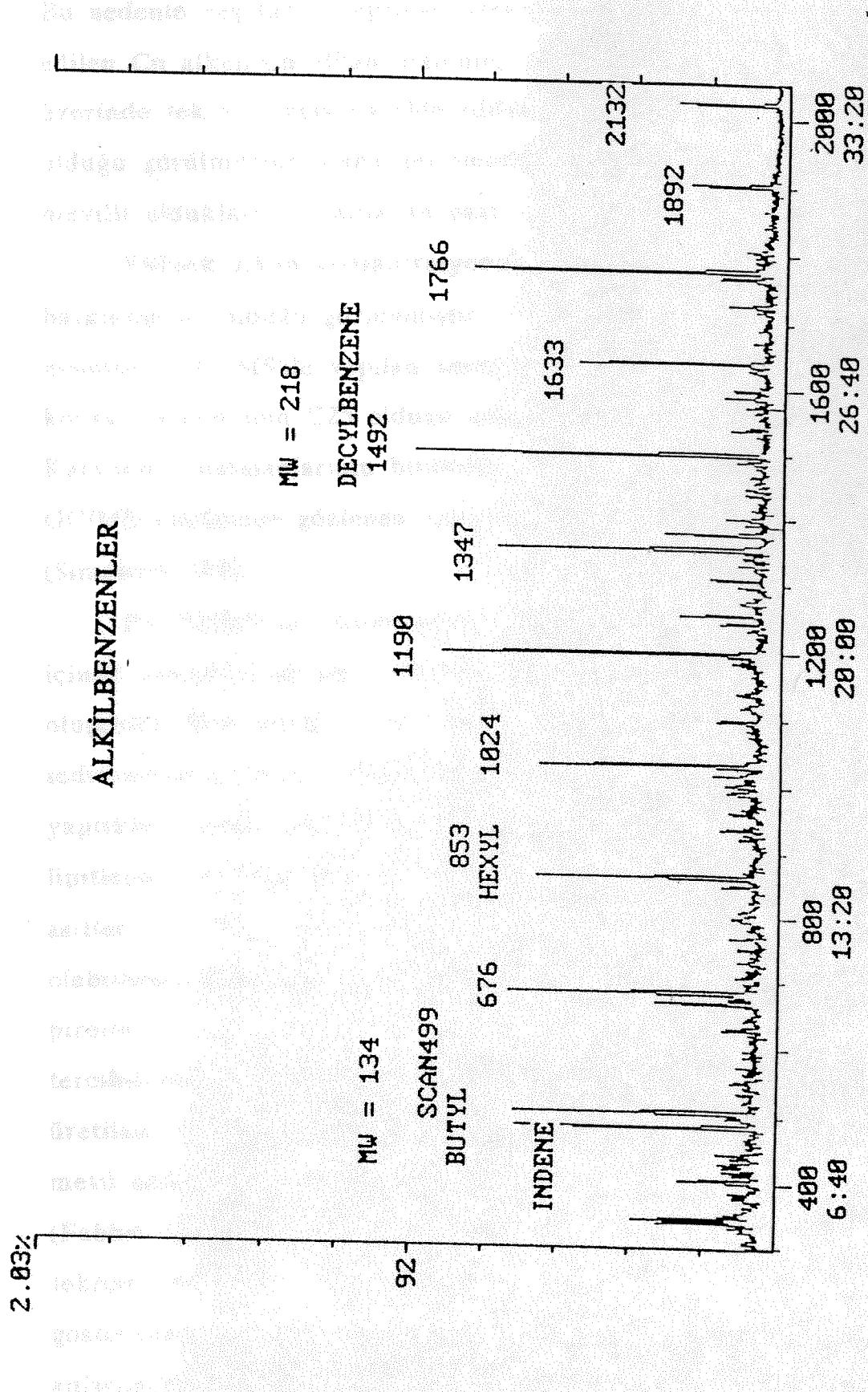
*** = En üstteki sapropelin SD1'i ile gerçekte aynı görünen SD2.**

Matrikslerin kontrollü oksitlenme ile kırılması sonucunda, benzer kompozisyondaki ek çözünür maddeler her iki kil oil-şeylinden uzaklaştırılmıştır.

Van de Meent ve dig. (1980)'nin çalışmasını destekleyici nitelikte, Karadeniz sapropellerinin benzer nitelikte olduğu sonucuna bu çalışma sonrasında ulaşılmıştır. Açıga çıkan az miktarda bitümün yanı sıra, Py-GC/MS'den üretilen maddelerin çoğunu alkanlar, (16%) alkenler, (28%) alkil benzenler (doymamış alkilleri içerir), (35%) alkilleňmiş naftalinler ve bir miktar da fenoller oluşturmaktadır. Alkan ve alkil benzenlerin dağılımları Şekil 11'de gösterilmiştir. Sapropellerin önceden kloroform veya diklorometan ile zenginleştirilmiş olup olmaması, açıga çıkan maddeler açısından görünürde bir değişiklik yaratmamaktadır. Diğer bir deyişle, gözlemlenen maddeler esas olarak katı kerojenden üretilmiştir. Karot boyunca sapropel derinliğine bağlı olarak organik maddenin kompozisyonu açısından herhangi bir sistematik farklılığı belirtebilen çok zayıf göstergeler vardır. Böylece, beş farklı sapropel üzerinde yapılan analizler temel alındığında, Tablo 5'de sıralanan 46 bileşikden 17 sinin standart sapması, en üstteki sapropeller üzerinde tekrarlan deneyler sonucunda elde edilen standart sapmalar ile görünürde aynı olduğu sonucuna varılmaktadır. Tablo 5'de (*) işareti ile gösterilmiş bulunan bu 17 bileşik, genel olarak pirolize (belki diyajenez etkisiyle) karşı dayanıklı bir yapıya sahiptir. Beş farklı sapropel örneği piroliz edildiği zaman, alkan benzeri bileşiklerin verdiği standart sapmanın arttığı sık sık gözlemlenmiştir. Araştırmalar, farklılığın artmasının pirolizin yoğunluğundaki değişikliklerden kaynaklandığını göstermektedir.



Şekil 11-a: $m/z=71$ değerinin korunmasıyla elde edilen Karadeniz sapopellerine ait tipik pyrogramlar.



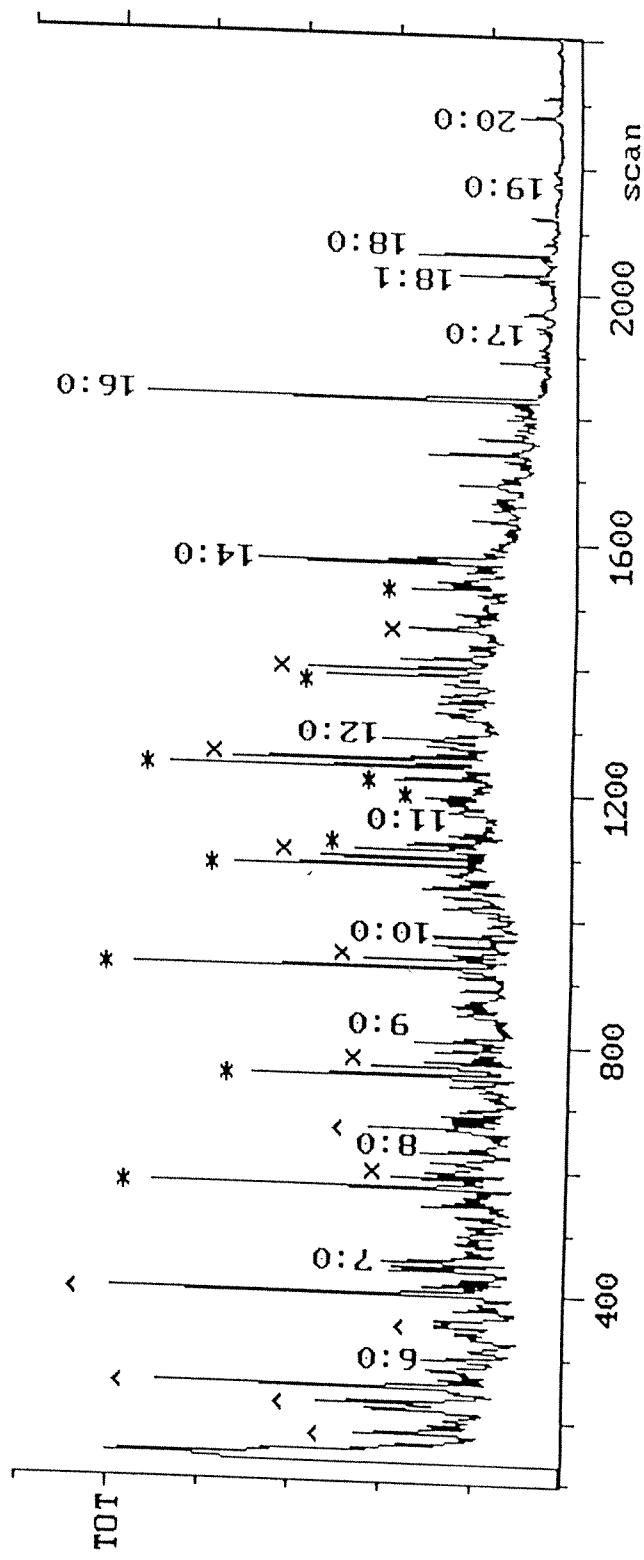
Sekil 11-b: $m/z=92$ deðerinin korunmasyla elde edilen Karadeniz sapopellerine ait tipik pyrogramlar.

Bu nedenle beş farklı sapropel üzerinde araştırmalar yapıldığında elde edilen Cn alken/Cn alkan oranının, yapılan ölçümlerin aynı örnek üzerinde tekrarlanmasıyla elde edilenden daha yüksek farklılığa sahip olduğu görülmüştür. Daha derinlerdeki sapropellerin, pirolize daha meyilli olduklarını kanıtlayan bazı veriler bulunmaktadır.

Yüksek alkan konsantrasyonunun C15 lerde olduğu ve tek-çift baskınlığının olduğu gözlenmiştir. Ayrılabilir (zenginleştirilebilir) maddenin GC/MS'ile yapılan analizleri sonucu en yüksek alkan konsantrasyonunun C25 olduğu gözlenmiştir. Bu sayı (karbon sayısı), Karadeniz sedimanlarının bitümleri üzerinde daha önceleri yapılan GC/MS analizinde gözlenen karbon sayısından biraz daha azdır (Simoneit, 1978).

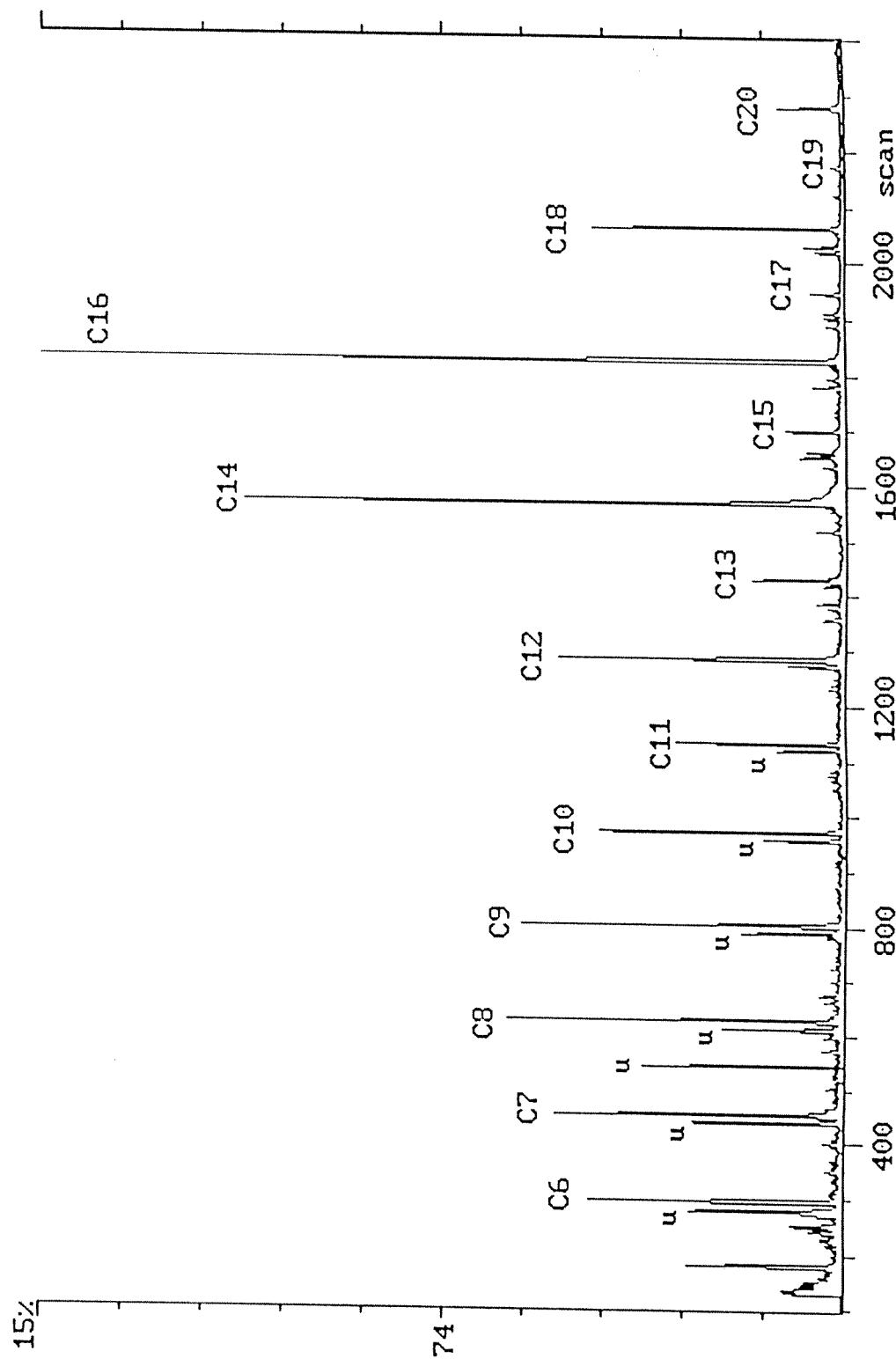
Py-GC/MS de gözlemlenen alkanlar ve alkenler sapropellerin içinde oluşabileceği gibi yağ asitleri ve esterlerin pirolizinden de oluşabilir. Sun, Ming Yi ve Wakeham (1994)'nın anoksik Karadeniz sedimanlarında son 50 yıllık zaman içerisindeki diyajenezle ilgili olarak yaptıkları model çalışmalarında, tek bağlı, başkalaşabilen ve erimeyen lipitlerin incelenmesinin yeterli olacağı ve bozulabilen lipitlerin yağ asitleri ve aynı zamanda erimeyen lipitlerin alkanlar ve alkenler olabileceği sonucuna da varmışlardır. Şekil 11 ve 12'de yağ asitlerinin piroliz sonucunda alkan verdiklerini göstermektedir. Şekil 11, çift/tek tercihli ve maksimum nC15'e kadar belirlenmiş Py-GC/MS yardımı ile üretilen alkan/alken dağılımını göstermektedir. Şekil 12 ise, yağ asitleri metil estere dönüştürmek için tetrametil amonyum hidroksit (FAMES) (Fabbri ve *diğ.*, 1996) bulunan ortamda, Py-GC/MS in tekrarından tek/çift tercihli ve maksimum nC16 ya kadar elde edilen maddeleri göstermektedir. C15 civarındaki alkanların yağ asitlerinden türediği anlaşılmaktadır.

x Alkanlar
 * Alkenler
 ^ Aromatik Hidrokarbonlar



Şekil 12-a: Tetrametil amonyum hidroksit'li ortamda, toplam iyon akımından elde edilen Karadeniz sapopellerinin tipik programları. b) $m/z=74$ değerinin korunmasıyla elde edilen.

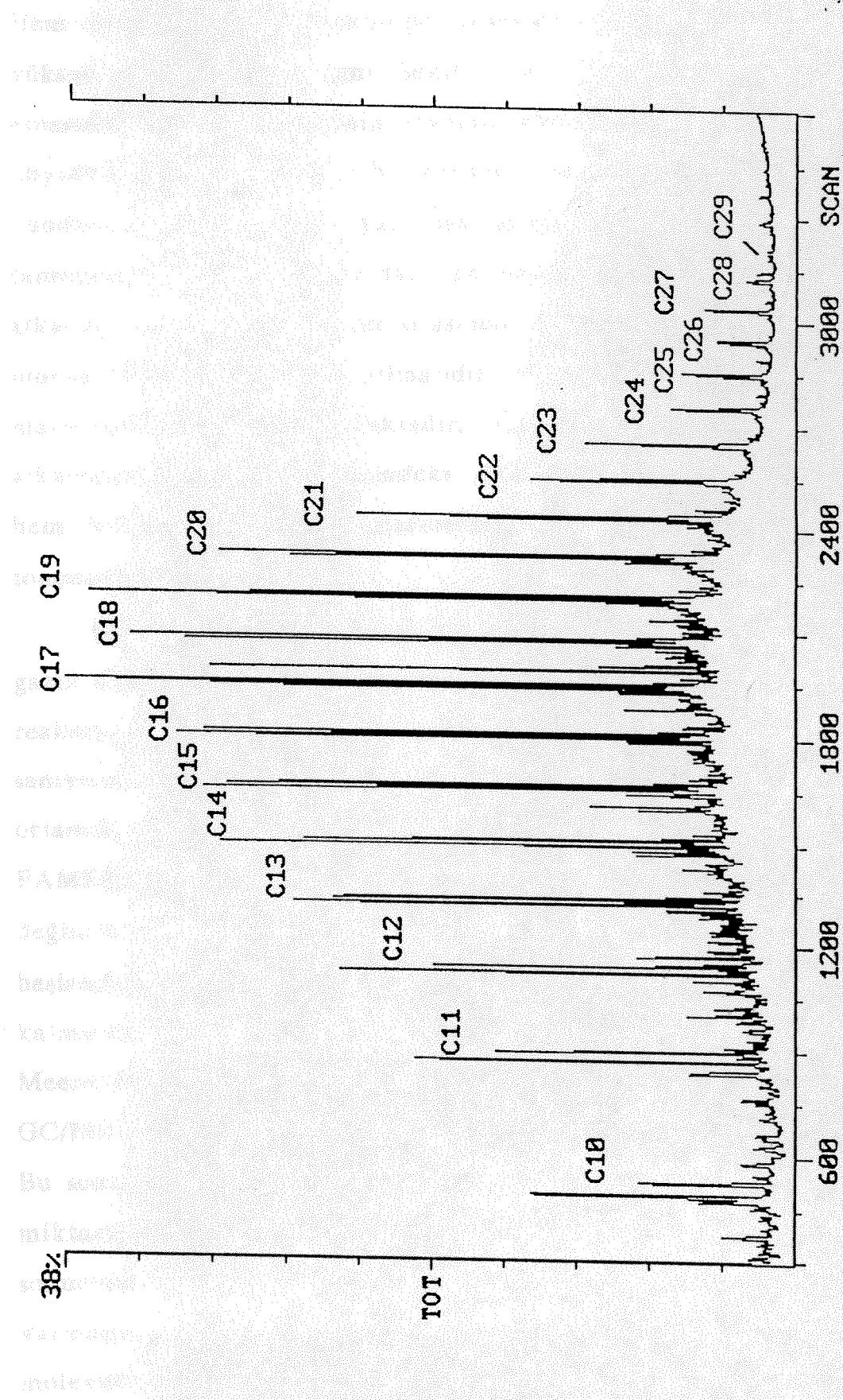
tanımlanamamış yağ asidi metil ester



Şekil 12-b: Tetrametil amonyum hidroksit'li ortamda, $m/z=74$ değerinin korunmasıyla elde edilen Karadeniz sappropellerinin tipik pyrogramları.

Bu tür yağ asitleri muhtemelen fitoplanktonlardan kaynaklanmaktadır (Gelpi ve *diğ.*, 1970; Blumer ve *diğ.*, 1971; Youngblood ve Blumer, 1973) ve bunlar nmr spektrumunda kaydedilen küçük karboksil piklerine sebeb olmaktadır. Şekil 12, alkan, alken ve aromatik hidrokarbonların baskın olduğu pyrogramı göstermektedir. C14'ün altında bulunan FAMES'lerin düşük konsantrasyonları genç malzemelerinkinden daha düşüktür (Fabbri ve *diğ.*, 1996). Oysaki, tetrametilamonyum hidroksit olan yerde, metil türevleri; 3- ve 4-hidroksi benzoik asit, fenol, 4-metil fenol, ve di- ve trimetil fenol olarak gözlenmiştir. Ana bileşiklerin varlığını teyit edecek şekilde glikozun metilenmiş ayraçları gözlenmemiş ve sadece seluzun düşük konsantrasyonlardaki metilenmiş ayracına genç maddelerde rastlanmıştır (Fabbri ve *diğ.*, 1996). Tüm ipuçlarının sergilendiği Tablo 5 ve Şekil 11 ve 12, nmr sonuçlarından elde edilen sapropellerin kimyasal yapısının yeni çökelmiş maddelere göre çok basit olmadığını ve Tip I kerojen yapısında olduğu bilgisini doğrulamaktadır.

Hemen hemen benzer nmr spektrumuna sahip olan sapropellerin ve Tip I kerojen oil-şeylinin Piroliz-GC/MS'leri karşılaştırabilmek için Tablo 4'de sunulmuştur, fazlaca açık olmamasına karşın bu spektrumlar sapropellere benzer Py-GC/MS sonuçları vermektedirler. Şekil 13, tek/çift baskınığa sahip olan C17-C19 n alkan etrafında merkezlenmiş hidrokarbonların pyrogramda baskın olduğunu göstermektedir. Böylelikle, bu maddeler sapropellere göre daha yüksek kaynama noktasına sahiptirler. Şekil 13'de her alkanın etrafında tekrarlanan bir pik grubu görülmektedir. Yapılan dikkatli incelemeler elution açısından en önemli piklerin sırasıyla dien, monoalken (olefin) ve alkan olduğunu göstermiştir. Pristan piki C17 ve C18 alkanlar arasında çok belirgindir.



Şekil 13: Tip I kerojen oil-şeyline aitt tipik pyrogramlar (toplam iyon akımı).

Hem oil-şeylinde hemde sapropel örneklerinde nadiren gözlemlenen yüksek pristan/phytan oranı (Şekil 11 ve 13'i karşılaştır), analiz esnasında piroliz etkinliğinin devamlı olmasıyla uyumludur. Pristan'ın phytan'a dönüşmesi sadece bir karbon atomunun kaybını gerektirir ve bundan sonraki çalışmada yapılması gereken, hem oil-şeylde hem de sapropelde diğerlerine göre daha az sıkılıkla gözlemlenen C25-C35 alkanlarının analitik işlemler sırasında oluşan daha geniş çaplı pirolizden oluşup oluşmadığının araştırılmasıdır. C25-C35 alkanlar, tipik karasal malzeme özelliğini yansıtmaktadır, (Eglinton ve Hamilton, 1963) ve bu alkanların sapropeller içerisindeki yoğunluğu, sapropellerin hem karasal hem de denizsel kökenli malzemelerin depolanması ile oluştuğu sonucunu vermektedir.

Bir sapropel örneği sıcak bir tel üzerinde ısıtıldığında, taşıyıcı gazın akımıyla yaratılan hızlı ısınma sayesinde ters etkileşimli reaksiyonlar en aza indirgenir (Gönenç ve *diğ.*, 1990). Piroliz, yaklaşık saniyede 100,000°C ve dakikada birkaç mililitre helium bulunan ortamda gerçekleştirildi. Ters-tepkimeli reaksiyonların, alkan ve FAMES'lerin dağılımları üzerindeki etkilerine daha önceki bölümde değinilmiştir. Bununla beraber, lignin'in bu koşullar altında incelenmeye başlandığı zaman, piroliz işleminden geriye görünür şekilde katı/kül atık kalmamıştır. Buna karşın, hem bizim gerçekleştirdiğimiz hem de van de Meent ve *diğ.*, (1980)'nin gerçekleştirdiği sapropeller üzerindeki Py-GC/MS analizleri sonucunda, %50'ye varan kül atık kaldığı gözlenmiştir. Bu sonuçlara dayalı olarak, sapropellerdeki kerojen arakatkı malzemelerin miktarının lignin arakatkı malzemelerinkinden daha fazla olduğu sonucuna varılmıştır. Kömür ve oil-şeylin (ve tahminen sapropeller) karmaşık bir yapıda olan arakatkı malzemeleri, göreceli olarak düşük moleküller ağırlığa sahip olan malzemelerden oluşmaktadır. Bu bitüm ve

kerojenin arasında yapılacak ayırım için kimyasal bir temeldir. Nmr spektrumları (Tablo 4), sapropel ve oil-şeyl örneklerinin aromatisitilerindeki benzerliği göstermektedir ve oil-şeylin pirolizinde alkil benzen gibi bazı yapıların gözlenmesindeki başarısızlık, bu tür aromatik yapıların oil-şeylinin arakatkı malzemelerine sağlam bir şekilde bağlanmış olduğu sonucunu vurgulamaktadır.

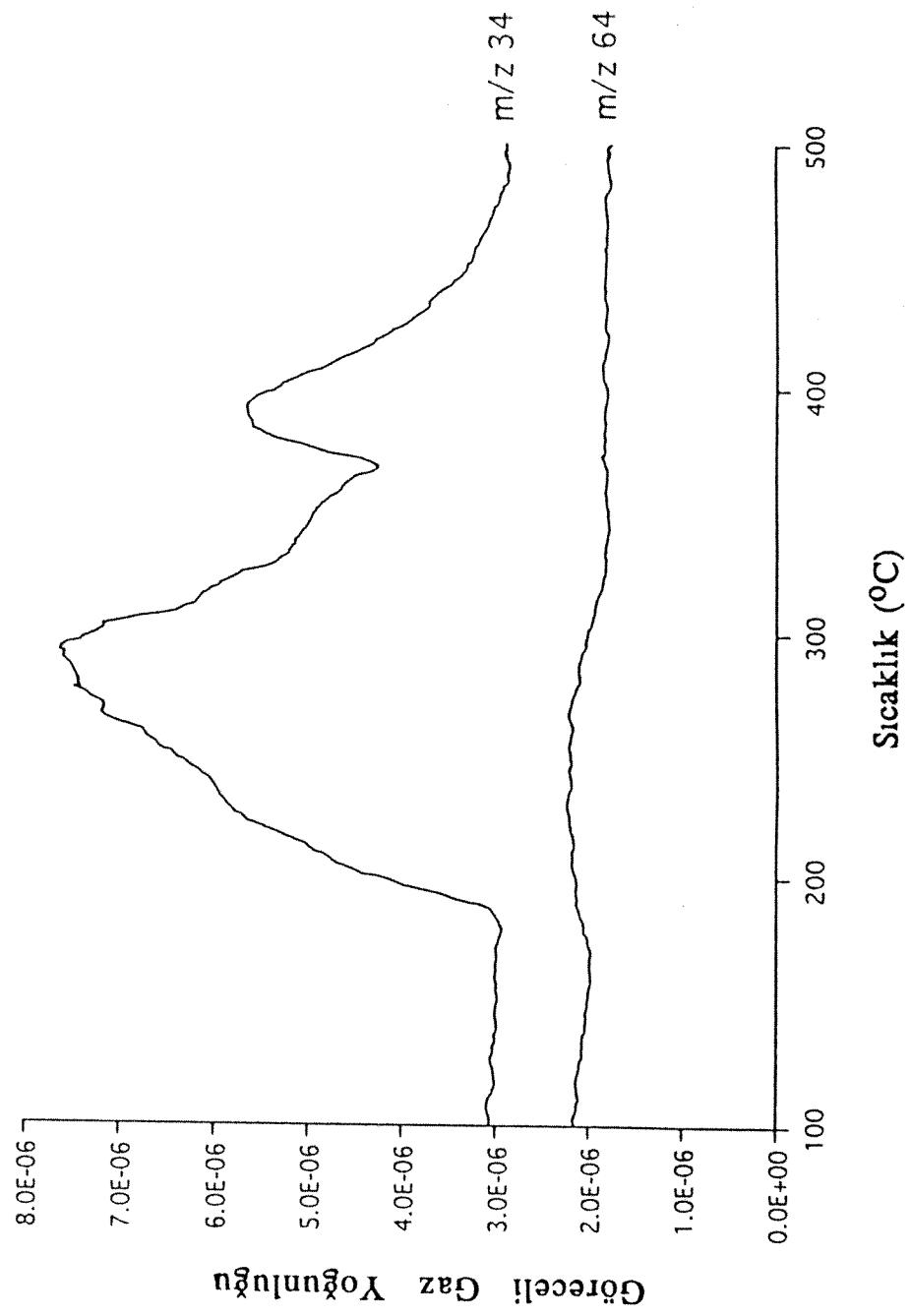
5.8. Sülür bileşiklerinin sıcaklık programlı indirgenmesi

Sülür grupları, kerojenlerin oluşumu ve termal bozunumunda ve aynı zamanda ham petrol oluşumunda oldukça önemlidir (Sinninghe Dampste ve *diğ.*, 1989, 1990). S-S ve C-S bağları arasındaki göreceli zayıflık, yüksek sülürülü kerojenin düşük sülürülü kerojenden daha düşük sıcaklıklarda petrolü oluşturmmasına imkan vermektedir (Valisolalo ve *diğ.*, 1984). Tahminen, sapopellerdeki sülür bileşikleri (kuru minerallerden artırılmış örneklerde %0-2 arasında sülür tespit edilmiştir) organik makrallerin inorganik sulfatlarla etkileşiminden oluşmuştur (Sinninghe Dampste ve *diğ.*, 1990, Valisolalo ve *diğ.*, 1984). Siyah sapopellerden ve sapopelik çamurlardan oluşan Birim 2 sedimanlarının ihtiiva ettiği kum boyutundaki ve gri renkli piritler, sapropel oluşumlarının ardışık olarak oksik ve anoksik ortamlardaki depolanmalardan kaynaklandığını göstermektedir. Sapopellerin nmr spektrumu ile çok benzer sonuçlar veren oil-şeylin 100m kalınlıkta bir yataktaki depolanabilmesi için yeterince oksijenli bir ortamı olan gölsel depolanma ortamında olduğu tahmin edilmektedir (Putun ve *diğ.*, 1991).

(Günther ve *diğ.*, 1994)

Yüksek hidrojen basıncında, TPR organik sülfürün %80'inden fazlası hidrojen sulfata indirgenirken, kalanı da katrana indirgenmiştir (Mitchell ve *diğ.*, 1994). Kömür ve kerosenler için kendi kendileriyle

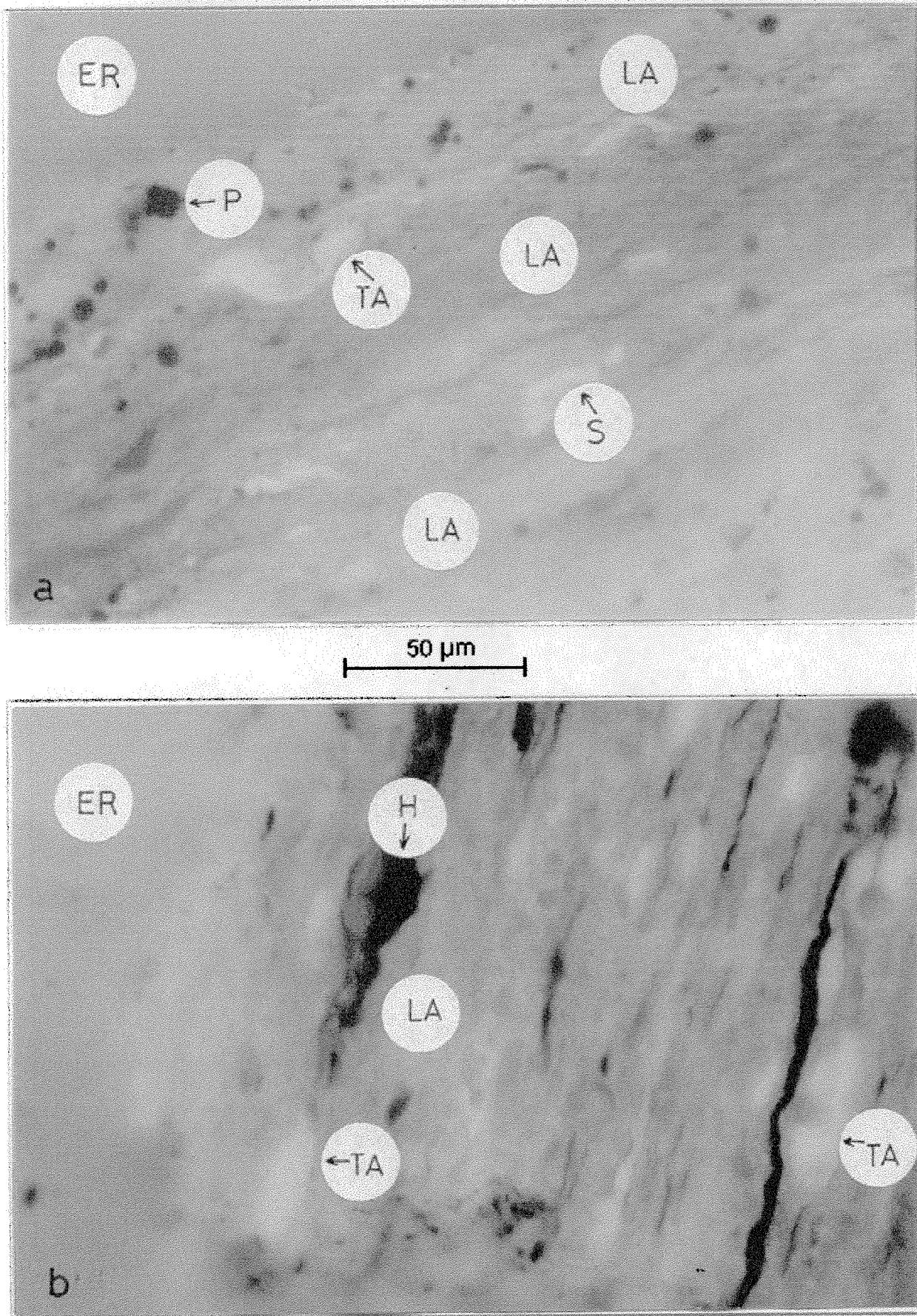
uyumlu sonuçlar elde edilmiştir (Mitchell *ve dig.*, 1994). Yeni bir sülfür türünün aşağı çıkartılmasındaki hassasiyet, fotoelektron spektroskopisinde (XPS) ve X-ışını absorpsiyonunda kenar yapıları (near edge structure) civarında (XANES) olduğundan daha iyidir (Davidson, 1994). Şekil 14, GIR 014 (S82) sapropelinden elde edilen hidrojen sülfat profilini göstermektedir. Hidrojen sülfat oluşumunun %70'i 200-380°C arasında gerçekleşmiştir ve bu sıcaklık aralığı disülfatların, thiollerin ve alifatik ve aromatik sülfatların ayrılımasına sebep olmaktadır. 400°C de merkezlenen pik tek halkalı thiofinlere karşılık gelmektedir. Sıcaklık programlı hidropiroliz işleminden önce, organik yapılarını bozmadan piritler sapropellerden uzaklaştırılmıştır (Acholla *ve Orr*, 1993). Bu koşullar altında tiyofenler'in gözlenmesi, Py-GC/MS dede gözlenenlerin tiyofenler olduğunu ispatlar (Ergin *ve dig.*, 1996). TPR profillerinin similasyonu, disülfat, thiol, alifatik ve aromatik sülfatlar ve tiyofenlerin oranının yaklaşık 1.3:2.2:1.3:1.3:1.0 olması gerektiğini ortaya koymaktadır. Diğer Karadeniz sapropelleri, taban-çizgisi 420-490°C arasında kalan alanda döndürülmüş benzer profiller vermektedir. TPR profillerindeki benzerlikler, bütün örneklerin benzer olgunluk içerisinde olduğu sonucunu vurgulamaktadır. Disülfatların varlığı sapropellerin tam olgunlaşmamış olduğunu bir işaretidir. GIR 014 sedimanları içerisindeki sapropellerden elde edilen TPR profilleri sapropellerin olgunluğu açısından, sülfür jeokimyası bakımından incelendiğinde, GIR 014 sedimanlarının miyosen yaşlı Monterey formasyonu sedimanlarının güncel benzeri olan ve yaklaşık 100m derinlikte bulunan Peru sedimanlarıyla da karşılaştırılabilir nitelikte olduğu sonucuna varılmıştır (Eglinton *ve dig.*, 1994).



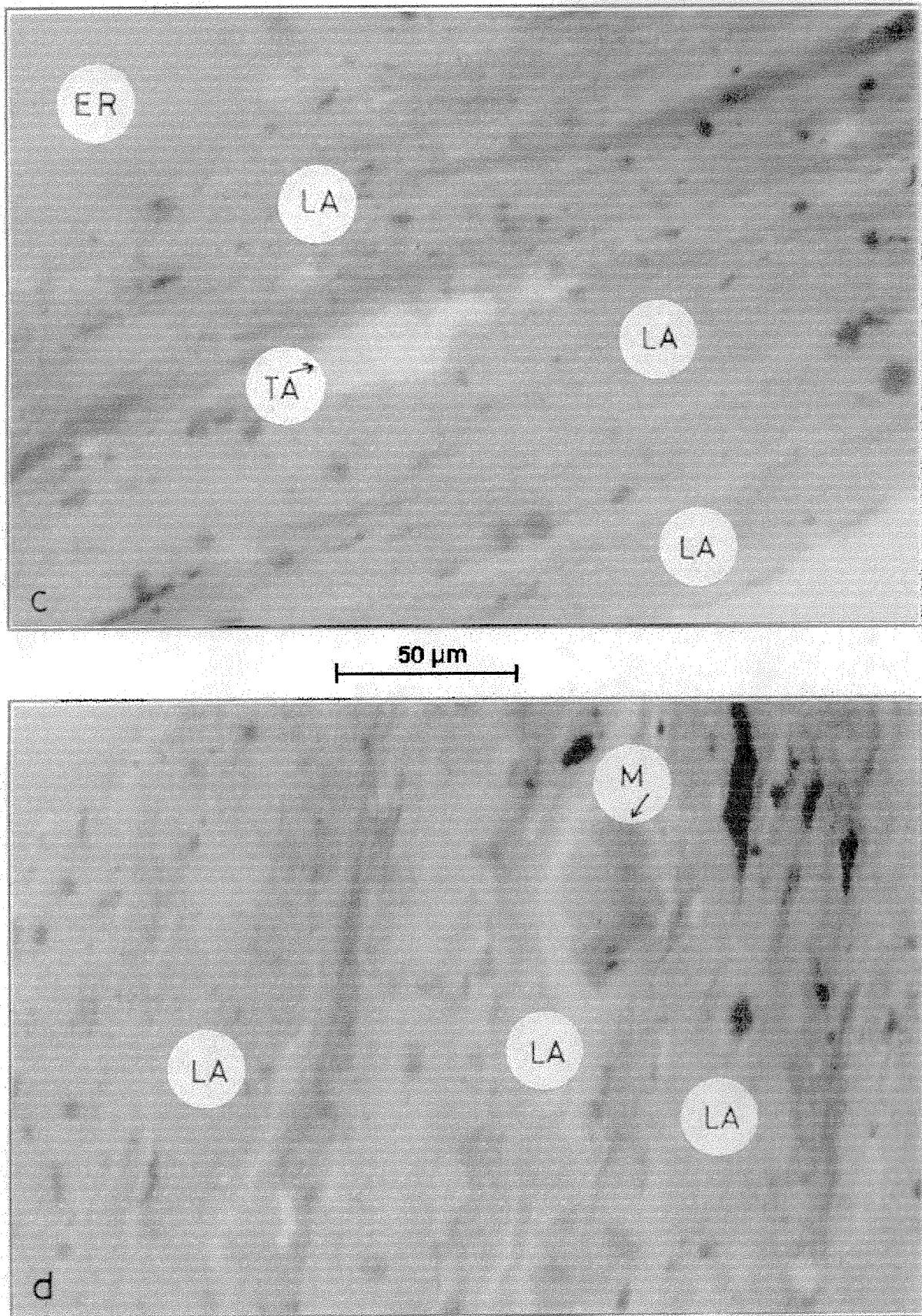
Şekil 14: GIR 014-82 Karadeniz sedimanının tipik yüksek basınç TPR evrim profili.

5.9. Floresans petrografisi

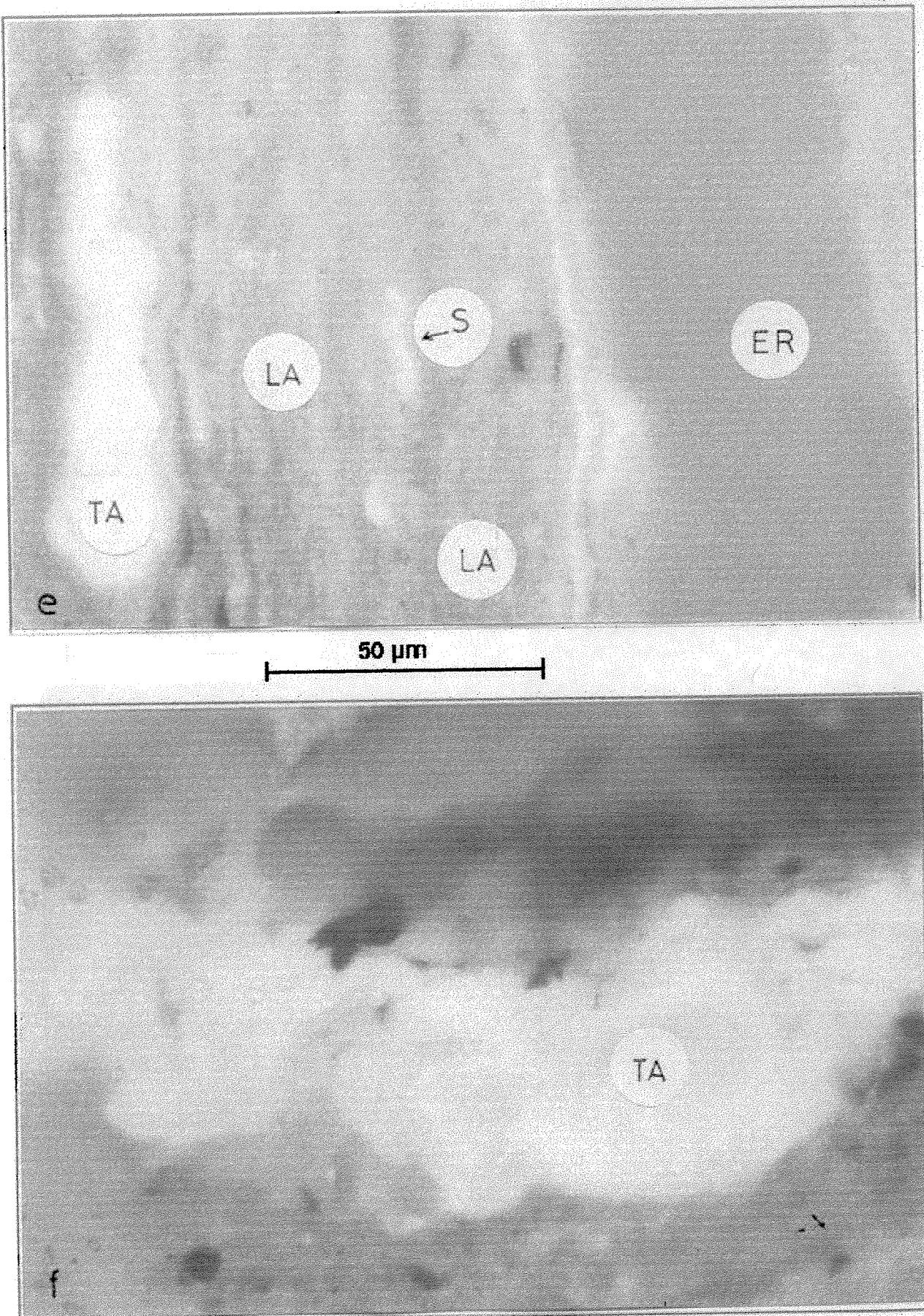
Sapropel-varv çiftlerinin floresansları parlak olarak görünürler (Şekil 15). Parlatılmış sapropellerde ve daha önce mukayese etmek amacıyla kullanılan oil-şeylinde (Chiavari *ve dig.*, 1996) gözlemlenen liptinit maserallerin morfolojisini tanımlayıp vasıflandıran fotomikrograflar bu çalışmada kullanılmıştır. Sapropellerdeki liptinit maserallerin sınırları açıkça tanımlanmış ve oil-şeyl ile sapropellerin petrografilerinin benzer olduğu görülmüştür. Karadeniz sapropellerinin sahip olduğu organik maddeler, saf olmayan lamalginit (veya bitüminit) ile az miktarda telalginit'e karışmış olarak ve yer yer de ara katkı mineral maddelerin içerisinde bulunan sporinit, huminit, inertinit ve resinitten oluşmuşlardır (Şekil 15a ve 15c-j). Şekil 15a ve 15b, sapropel ve oil-şeylinin parlatılmış yüzeylerinde, parlak yeşil floresans veren telalginitlerin küçük miktarlardaki sporinit ve huminitlerle sıralandığı lamalginit tabakalarından oluşan tipik görünümlerini vermektedir. Şekil 15c, 15e ve 15f'de büyük telalginit ara tabakalarını, Şekil 15a, 15e, 15g ve 15h'de sporinit örneklerini ve Şekil 15d ve 15g'de de büyük mineral madde ara girdilerini açıkça göstermektedir. Tabakalanma yüzeyine dik olarak elde edilen görüntülerden (Şekil 15i), varv çiftlerindeki organik tabakaların floresansları kullanılarak bu tabakalar kolayca sayılabilmektedir. Sapropeller, her iki karotta da ortalama $50\mu\text{m}$ kalınlığında olan bir çok varvlardan oluşmaktadır ve lamalginit'ler sarıdan kahverengiye dönen görünümler vermektedir (örnek olarak, Şekil 15a ve 15h). **Birim 2** depolanmalarının, çalışılan her iki karotun farklı derinliklerinde bulunmasına karşın, bu birimlerin petrografisinde çok az farklılıklar göze çarpmaktadır.



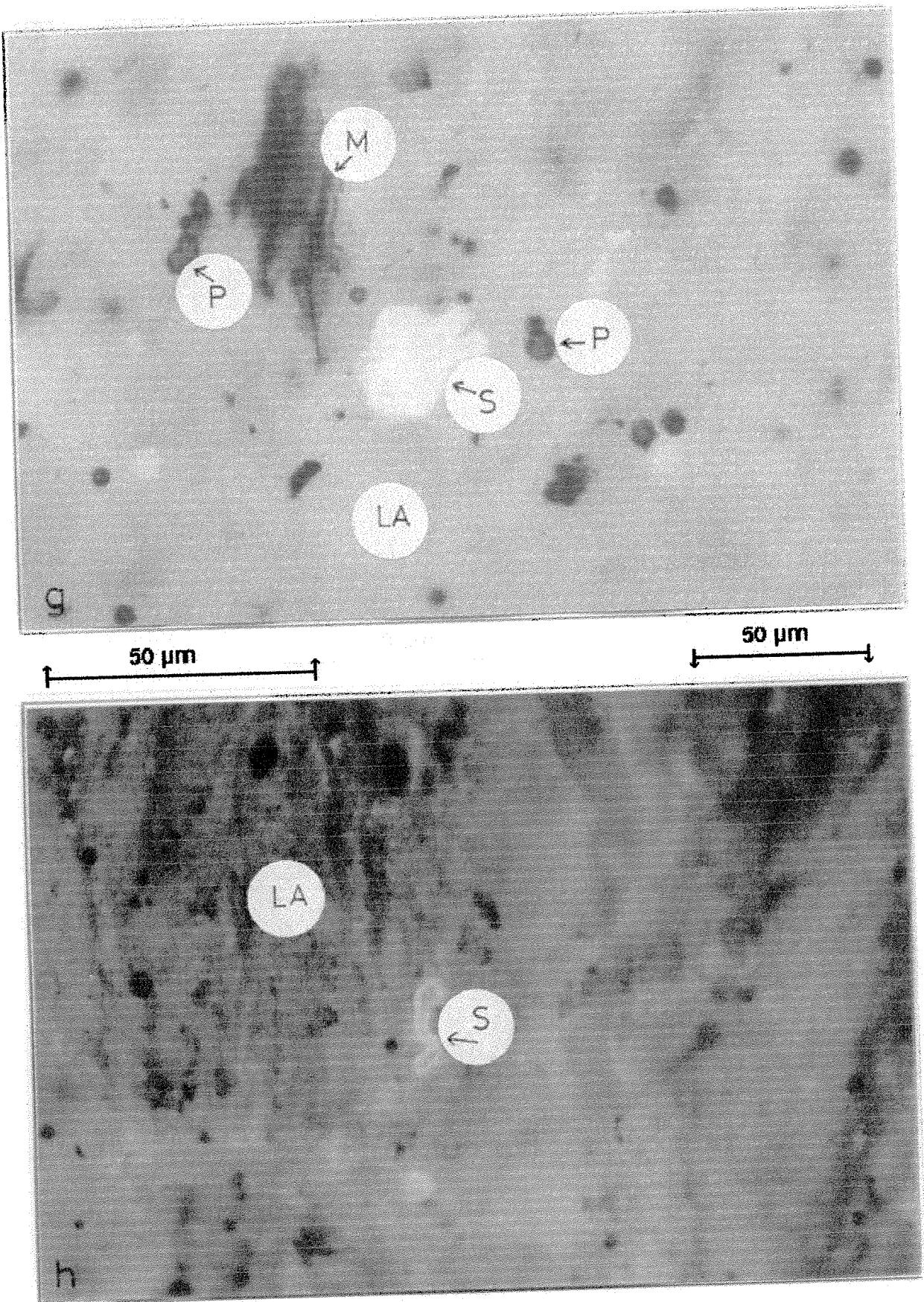
Şekil 15-a ve b: Karadeniz sapropellerinin parlatılmış yüzeylerin civa lambasıyla elde edilmiş fluoresansının fotomikrografları. (a) GIR-014 18cm+1945m derinlik; (b) Tip I kerojen oil-şeyl. Derinlikler, sedimanın karot içerisindeki derinliği (cm)+su kolonunun derinliği (m) olarak verilmiştir. H=Karasal huminit; TA= Telalginit (alginit A); LA= Lamalginit (alginit B); S=Sporinit; P= Pirit; ER= Epofix reçine.



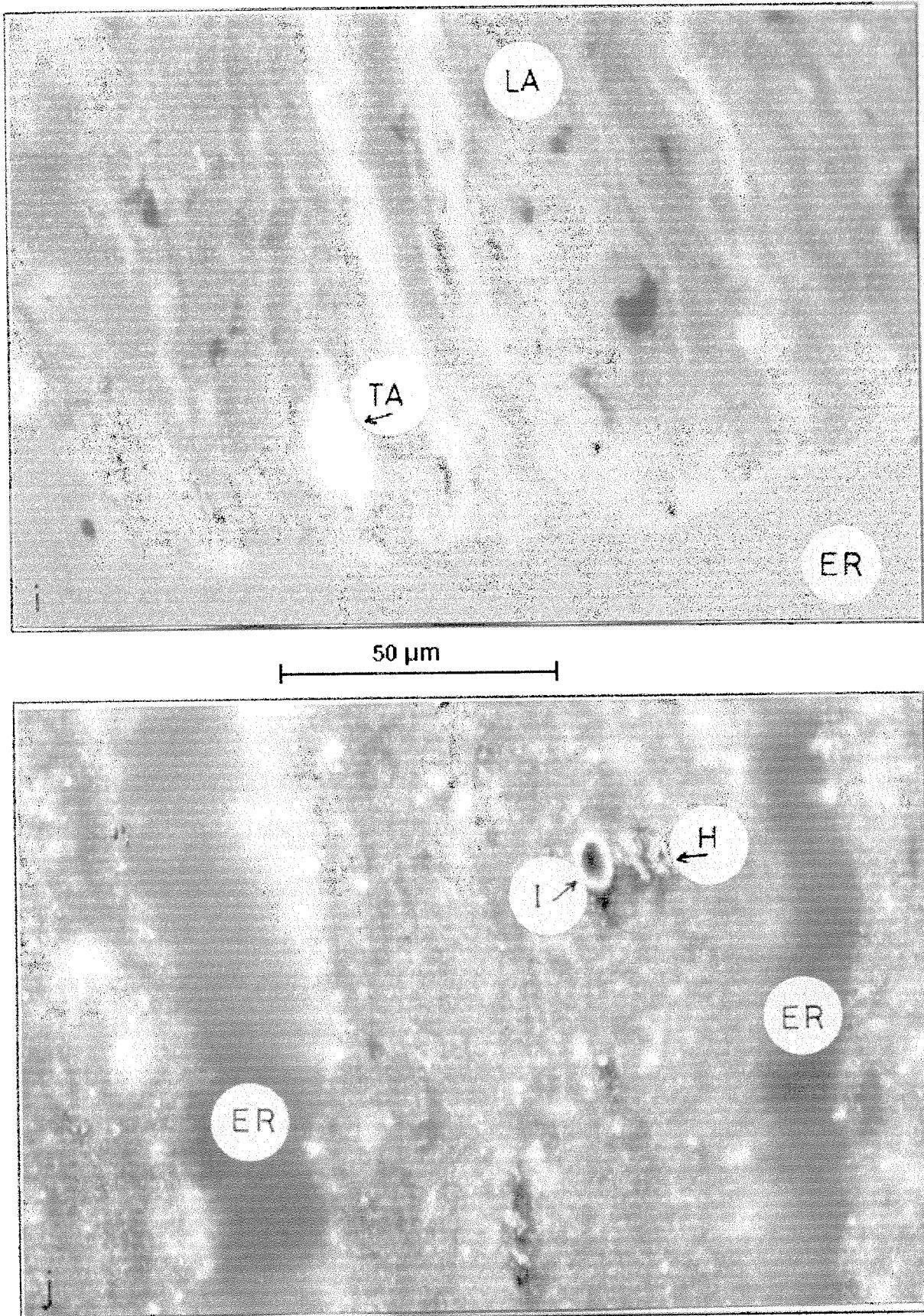
Şekil 15-c ve d: Karadeniz sapropellerinin parlatılmış yüzeylerin civa lambasıyla elde edilmiş fluoresansının fotomikrografları. (c ve d) ALF-004 (337cm+2195m derinlik). Derinlikler, sedimanın karot içerisindeki derinliği (cm)+su kolonunun derinliği (m) olarak verilmiştir. TA= Telalginit (alginit A); LA= Lamalginit (alginit B); M= Mineral madde; ER= Epofix reçine.



Şekil 15-e ve f: Karadeniz sapropellerinin parlatılmış yüzeylerin civa lambasıyla elde edilmiş fluoresansının fotomikrografları. (e-f) ALF-004 (337cm+2195m derinlik). Derinlikler, sedimanın karot içerisindeki derinliği (cm)+su kolonunun derinliği (m) olarak verilmiştir. TA= Telalginit (alginit A); LA= Lamalginit (alginit B); S= Sporinit; ER= Epofix reçine.

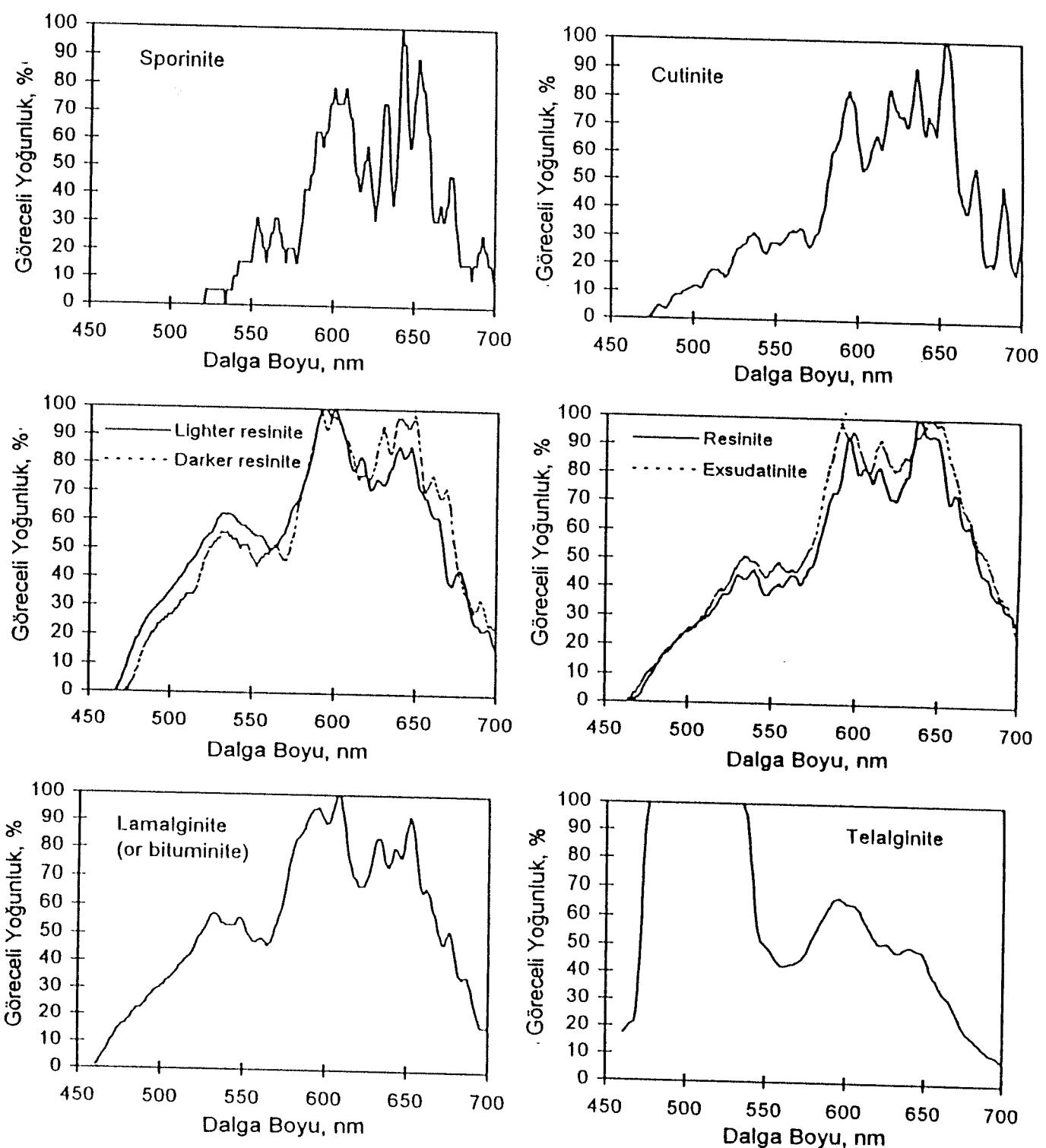


Şekil 15-g ve h: Karadeniz sapropellerinin parlatılmış yüzeylerin civa lambasıyla elde edilmiş floresansının fotomikrografları. (g) GIR-014 18cm+1945m derinlik; (h) GIR-014 (14cm+1945m) derinlik. Derinlikler, sedimanın karot içerisindeki derinliği (cm)+su kolonunun derinliği (m) olarak verilmiştir. LA= Lamalginit (alginit B); S= Sporinit; P= Pirit; M= Mineral madde.

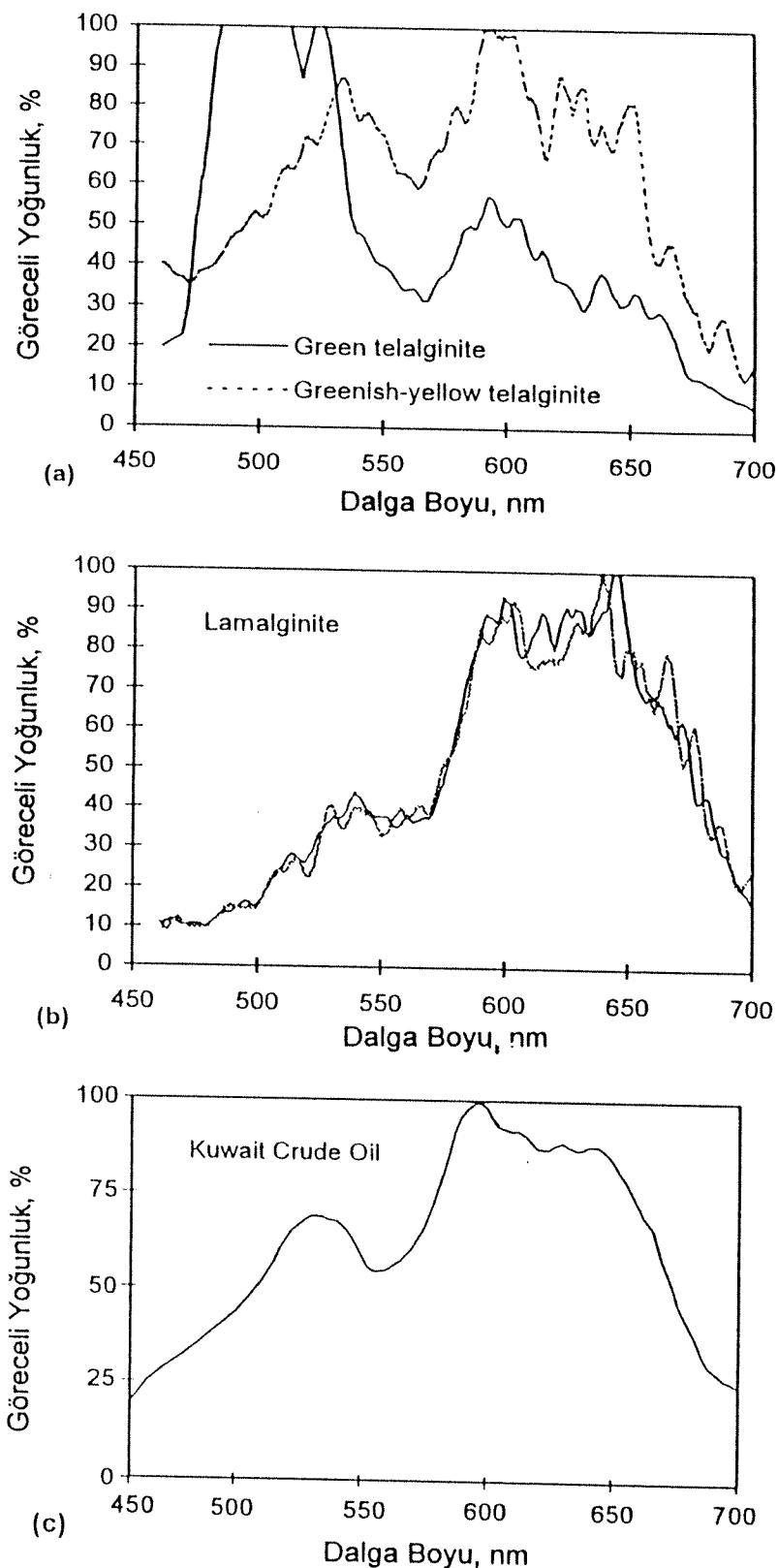


Şekil 15-İ ve j: (i) ALF-004 (370cm+2195m derinlik) sapropelinin parlatılmış yüzeyinin civa lambasıyla elde edilmiş fluoresansının fotomikrografi. (j) ALF-004 (370cm+2195m derinlik) sapropelinin parlatılmış imersiyon yağılı yüzeyinden yansıtmalı ışıkta elde edilen siyah beyaz fotomikrografi. Derinlikler, sedimanın karot içerisindeki derinliği (cm)+su kolonunun derinliği (m) olarak verilmiştir. **H**=Karasal huminit; **TA**= Telalginit (alginit A); **LA**= Lamalginit (alginit B); **I**= Inertinit; **ER**= Epofix reçine.

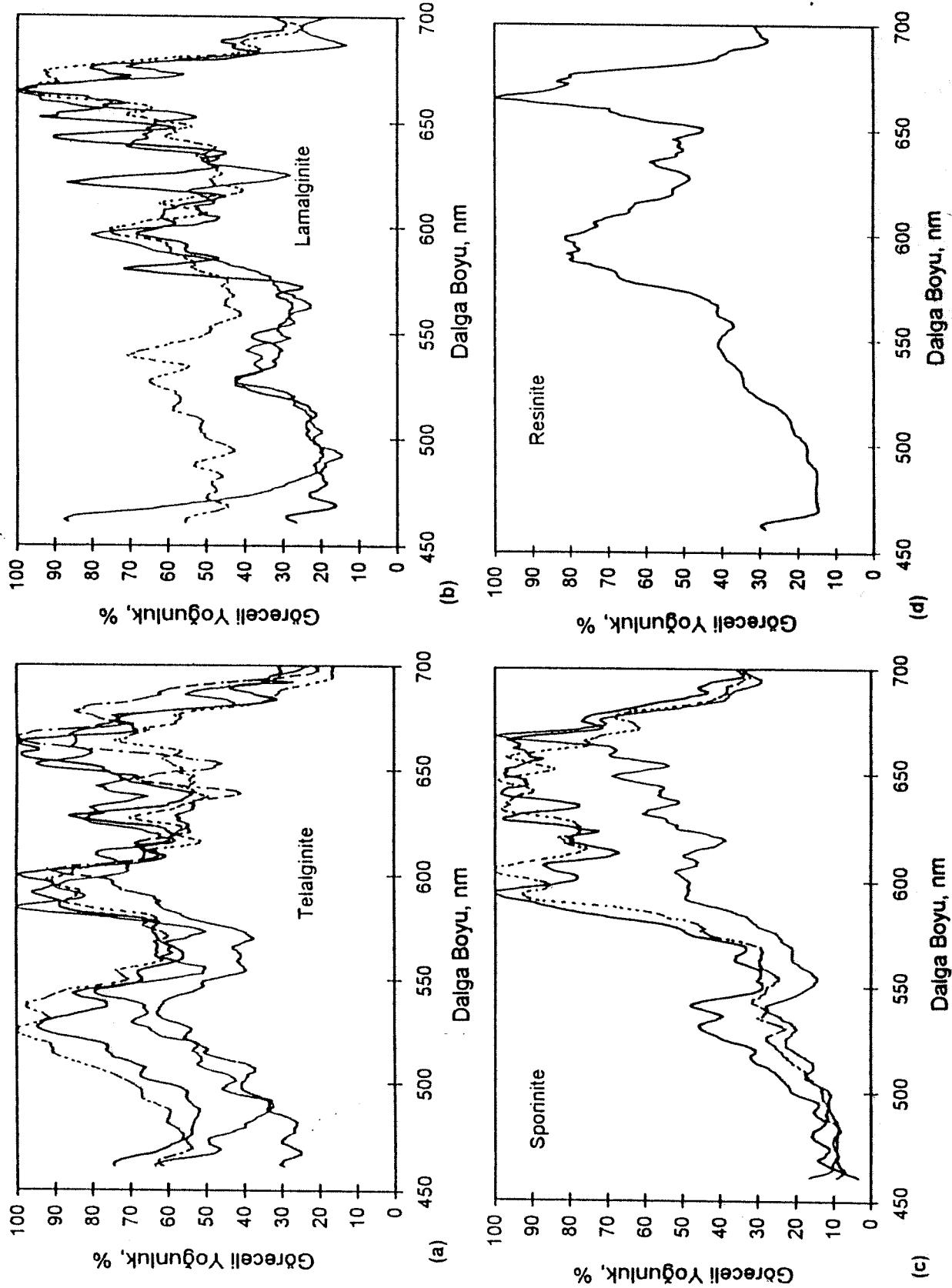
Şekil 16'da, sub-bitümlü Soma kömüründeki (Orta Miyosen) liptinit maserallerin parlatılmış yüzeylerinin üstten aydınlatmalı mikroskop ile gözlemlenen yayılma spektrumu verilmiştir. Bu çalışma sırasında sapropellerin araştırılması amacıyla da aynı mikroskop kullanılmıştır (Karayigit ve Whateley, 1996). Civa lambası kullanılarak ortaya çıkarılan bu spektrumlar, oil-şeyllerinde ve Tersiyer lignit'leri üzerinde yapılan daha önceki çalışmalarla gözlemlenen sonuçlara benzemektedirler (Teichmüller ve Wolf, 1977; Ottenjann, 1980; Stach *ve dig.*, 1982). Genel olarak, spektrumlar 550nm (yeşil), 600nm ve 650nm (kırmızı) olmak üzere üç yayılma merkezi etrafında yoğunlaşmışlardır. Morfolojilerindeki farklılığın yanı sıra, liptinit maseraller temel olarak bu üç grubun göreceli yoğunluklarına göre ayrıt edilirler. Bir kısım telalginit'in lamalginit'den 550nm 'da merkezlenmiş yayılma yoğunluklarından ayrıt edilir ve bu göreceli yoğunluk lamalginit'i sporinit'den de ayrıt edilmesini sağlar (Şekil 16). Şekil 17a ve 17b, oil-şeylindeki telalginit ve lamalginitlerin, sub-bitümlü kömür maserallerine benzer şekilde yayılma spektrumları verdiği göstermektedir. Bu aynı zamanda, Kuveyt petrolünün floresans özelliğinin lamalginite benzerliğini de açıkça göstermektedir (Şekil 17c). Şekil 18, Karadeniz sapropellerinin parlatılmış yüzeylerinde telalginit (Şekil 18a), lamalginit (Şekil 18b), sporinit (Şekil 18c) ve resinit'in (Şekil 18d) yarattığı yayılma spektrumlarını vermektedir. Sapropel örneklerinden elde edilen floresansların sadece birkaç bin yıllık olmasına ve oil-şeylinden elde edilen floresansların onlarca milyon yıllık olmasına karşın, bu örneklerin floresanslarının benzer olmasının yanı sıra, sapropellerden elde edilen liptinit maserallerin spektrumu ile oil-şeylinden elde edilen liptinit maserallerin spektrumlarında benzerlik göstermektedir.



Şekil 16: Soma subbitumlü kömürün (orta Miyosen) parlatılmış yüzeylerindeki liptinit maserallerin yayılım spektrası (civa lambasının yarattığı ekzitasyon) (Karayigit ve Whateley (1996)'den adapte edilmiştir).



Şekil 17: (a) ve (b) Tip I kerojen oil-şeylinin parlatılmış yüzeyinden elde edilmiş olan Alginit'in yayılım spekstrası göstermektedir (Şekil 16 ile aynı koşullarda). (c) Kuveyt ham petrolü yayılım spektrasının Alginit'in yayılım spektrasına benzerliğini göstermektedir.



Şekil 18: Karadeniz sapropellerindeki masevallerin yayılım spektrasi (Şekil 16 ile aynı koşullarda).

(a) Telalginit (4 örnek); (b) Lamalginit (3 örnek); (c) Sporinit (3 örnek); (d) Resinit (1 örnek)

Bununla birlikte, telalginit'in yayılma intensitesi olan 550nm civarında sapropel spektrumu pek belirgin değildir. Bu sonuç, spektrumların örnekten örneğe dikkate değer değişiklikler gösterdiği anlamına gelmektedir ki bunun nedeni ya depolanmadaki farklılıklardan ya da içerdikleri mineral maddenin konsantrasyonundaki farklılıklardan kaynaklanmış olabileceğini akla getirmektedir.

Şekil 15 ve 18'in birlikte incelenmesiyle, sapropellerin floresans petrografileri kualitatif olarak özetlenebilir. En baskın maseral bütün sapropel-varv çiftlerindeki liptinit matriksini de kapsayan lamalginittir. Bir miktar telalginit ve yer yer sporinit, huminit, inertinit ve resinitde örnekler içerisinde rastlanmıştır. Tüm bu gözlemler, sapropellerin bazı karasal kökenli bileşiklerden kaynaklanmış olabileceği sonucuna karşın, sapropellerdeki liptinit bileşiklerinin denizsel kökenli (en azından suda yaşayan) bitkilerden kaynaklandığı sonucunu doğrulamaktadır.

5.10. Toz haline getirilmiş sapropelin floresansı

Şekil 19, toz haline getirilmiş sapropel örneğinin tipik bir floresansını vermektedir. Bu düzeltilmiş spektrumlar sadece 600nm'ye kadar genişlemektedir. Spektrumlar, sapropellerin bütününden elde edildiği için, bu spektrumlar, tek tek maserallerden değil sapropellerin ortalama organik yapılarından çıkartılmıştır. İçerdeği kimyasal yapının kapsamını daha geniş araştırmaya izin veren mor ötesini de kapsayan değişik dalga boyalarındaki hem ekzitasyon hem de yayılma spektrumları sağlanarak uygulanan teknik petrografik incelemeyi genişletmiştir.

Şekil 19a, sapropellerin 365nm'lik ışık tarafından uyarılması ile elde edilmiş olan floresans yayılmasını göstermektedir. Petrografik çalışmalarında, geniş bantlı dalga boyu civa lambası kullanılarak elde edilir ve bu ışık kaynağıda floresansı uyarıcı niteliktedir. Yani, Şekil

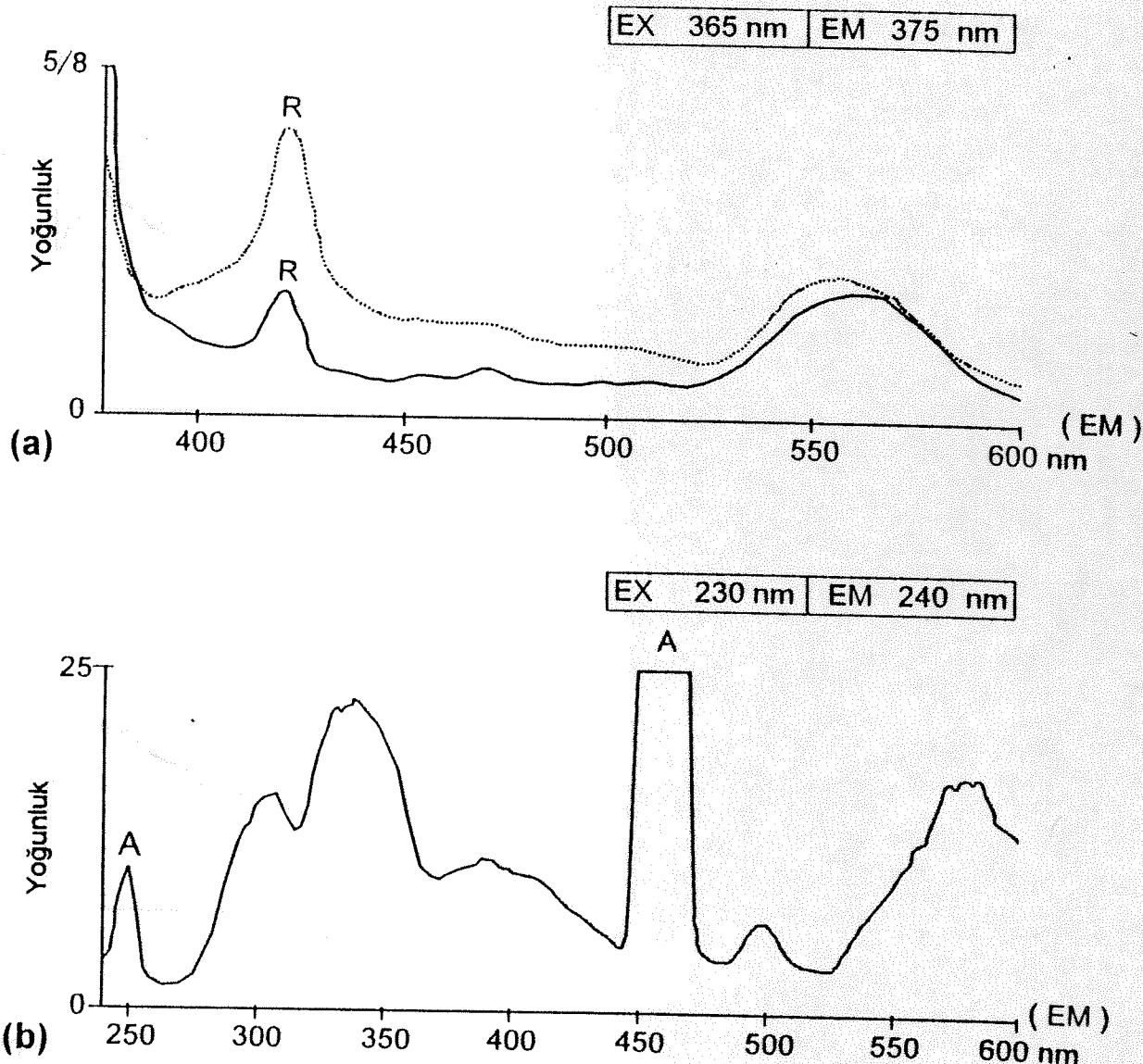
19a da verilen düzeltilmiş spektrum ile Şekil 17 de verilen ve 450-600nm aralığında değişen spektrumlar karşılaştırılabilir niteliktedir. Görülecektirki, spektrumlar bir birlerine çok benzerdir ve Şekil 17'ye en azından 450-600nm aralığında uyumludurlar.

Şekil 19b'de, görünür ve mor ötesi dalga boyalarında ve 230nm de sapropellerin uyarılmasıyla üretilen yayılım spektrumları verilmiştir. 550nm deki telalginit yayılımının yanısıra, bu spektrumlar ~300, ~340, ~350 ve ~400nm'lerde bahsedilen en yüksek değerleri göstermektedir. Bu spektrumların deniz suyundan elde edilenlere benzemesi, ilginç bir sonuç olarak ortaya çıkmıştır (Hayase *ve dig.*, 1988; Coble *ve dig.*, 1990; Chen ve Boda; 1992). Deniz suyunun floresansındaki ~300nm lik maksimum yayılımı, çok az miktarda aromatik amino asitinin ortamda varlığı olarak tanımlanmıştır (Mopper ve Schultz, 1993). Şayet sapropellerin Py-GC/MS analizlerinde bu tür bir maddeye rastlanmışsa bunun deniz suyundan kaynaklanabileceği düşünülmelidir (Chiavari *ve dig.*, 1996). ~300nm deki (Şekil 19c) maksimum yayılıma karşılık gelen 270nm lik bölgedeki ekzitasyon spektrumu, sabstüte benzen ve belki de yer yer sabstüte fenol'ün varlığı ile uyumludur. Alkil benzenlerin, sapropellerin Py-GC/MS'inin önemli bir bileşeni olduğu bilinmesine rağmen (Chiavari *ve dig.*, 1996) onların nmr spektrumları, aromatik yapıların çoğunun oksijen tarafından sabstüte edildiği sonucunu vermektedir. Daha önceki bir çalışma (Van de Meent *ve dig.*, 1980), kerojenlerin alkil benzen ve sapropellerle benzer nmr spektruma sahip olan, alkil benzen ve yer yer alkil fenol bileşikleri içeren polimerleşmiş alifatik zincirlerden oluşmuş Karbonifer sporinitler içerdigini göstermiştir (Davis, Abbott ve Gaines, 1985; Davis *ve dig.*, 1988). ~340 ve ~350nm civarındaki maximumun (Şekil 19c) ekzitasyon spektrumu, bu maksimumun şaşırtıcı bir şekilde sapropellerin Py-GC/MS'lerinden

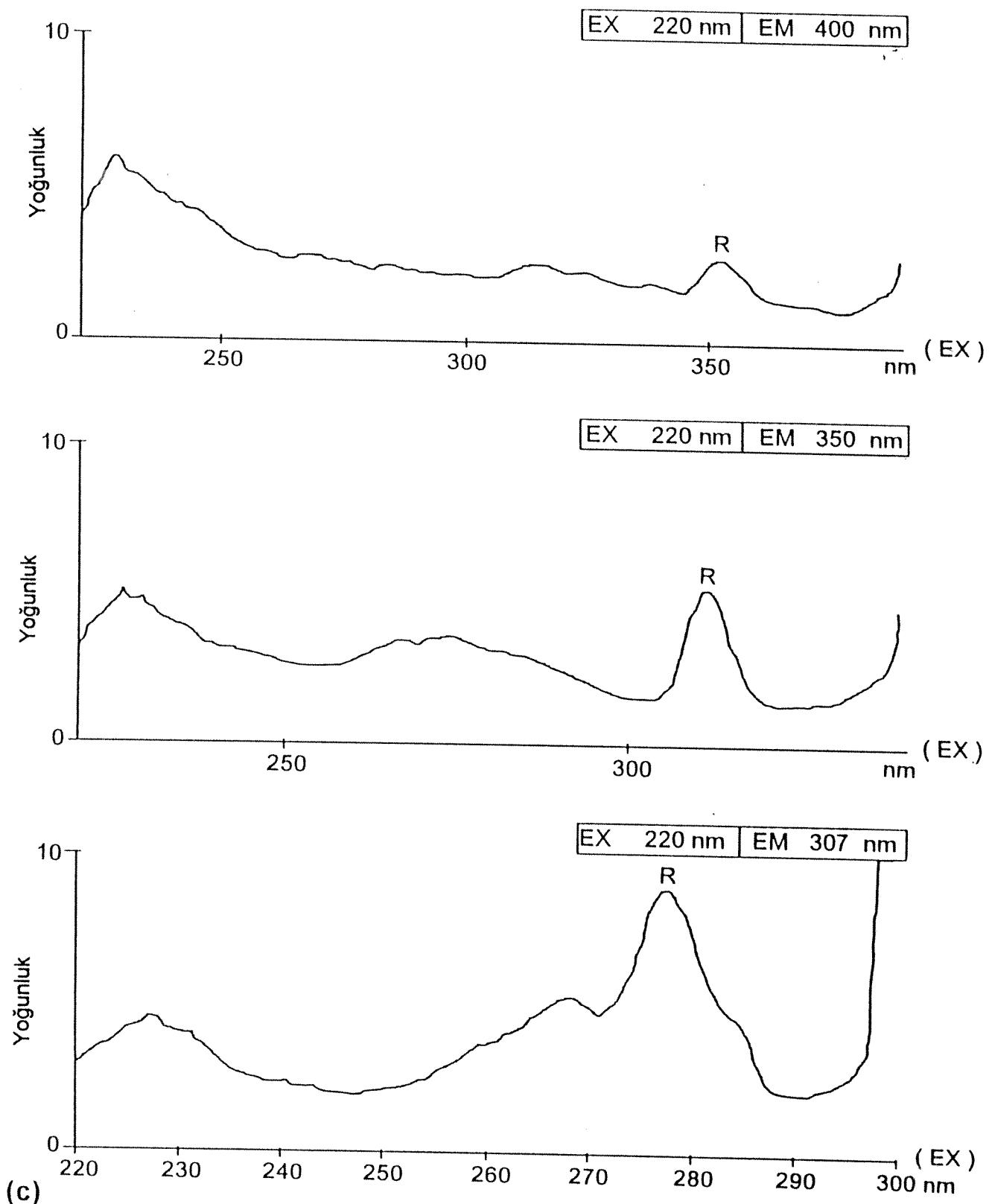
oluşturulmuş ürünlerin arasında olan naftalin yapılarından ve sabstüte naftalinden kaynaklanmış olabileceğini akla getirmektedir. ~400nm deki yayılım, ortamdaki hümik asitin varlığı ile ilgilidir (Mopper ve Schultz, 1993). İçerilen diğer bazı kimyasal yapılar tam olarak bilinmemektedir. Şekil 19c, sapropellerdeki 400nm lik yayılımın ~230, 240, 270 ve 310nm lik ekzitasyon maksimaya karşılık gelmekte olduğunu göstermektedir. 400nm'lik yayılım veren polynükleer aromatik hidrokarbonlara Py-GC/MS ürünleri arasında rastlanmamıştır. Buna göre, ~400nm deki yayılım, sabstüte naftol ve hidroksitlenmiş benzoik asitden herhangi birinin veya her ikisinin de ortamdaki varlığıyla ilişkilendirilmiştir. Varlıklarını hem nmr ile hem de Py-GC/MS analizi ile tespit edilmiş olan, uygun floresansı yaratacak iki çeşit yapı bulunmuştur ve bu yapılar da hümik asit içinde bulunabilecek yapılardır. ~550nm'deki yayılım özellikle incelenmiştir. Bir çok liptinit maserallerde görülen bu durum, telalginitte de baskın olarak (Şekil 16) görülür ve sık sık fosil yakıtlarda bulunmaktadır (Kuveyt ham petrolü ve toz haline getirilmiş Göynük oil-şeylinin floresans spektrumunu gösteren Şekil 19f'ye bakınız). Bu pik deniz suyunun spektrumunda da belirgindir ve genelde deniz yüzeyinde uzaktan algılanma yöntemi ile yapılan araştırmalarda kullanılır. Bu yayılımlara karşılık gelen ekzitasyon spektrumu Şekil 19d de gösterilmiştir. Deniz suyunda gözlenen en yüksek 550nm değeri flavin (sarı bir boyalı) yapılarına bağlanmıştır (Coble ve *diğ.*, 1991; Mopper ve Kleiber, 1991). Riboflavin ve onun sabit fotoürünleri 540nm de yayılırlar ve ~350 ila ~450nm de ekzitasyon maksimumlarını gösterirler (Matthews ve van Holde, 1990). Bu dalga boylarına yakın zayıf maximum, öğütülmüş sapropellerin ekzitasyonunda, benzer şiddetdeki diğer maksimumlar ise ~417, ~435, ~490, ~510, ~525, ve ~540nm'lerde görülmüşlerdir. Riboflavin, Py-GC/MS deneylerindeki karakteristik

ürünleri verir ve bunlardan hiçbiri sapropellerin Py-GC/MS'inde gözlemlenmemiştir. Çalıştığımız sapropel ve oil-şeyl örneklerinde ~550nm deki yayılımın bir bölümünün, Py-GC/MS ile gözlemlenmiş olan mikroalglerde (Chiavari *ve dig.*, 1996) bulunan doymamış hidrokarbonlardan kaynaklandığını söyleyebiliriz (Blumer, Guillard ve Chase, 1971).

Şekil 19e, 600 ve 650nm'lerdeki yayılımına göre düzeltilmiş ekzitasyon spektrumlarını göstermektedir. Bunlar, sapropellerdeki liptinitlerin petrografik çalışmalarında gözlemlenen maksima yayılımın dalga boyuna yakındır (Şekil 18). Bu ekzitasyon spektrumlardaki en belirgin pik 220-230 ve 270-290nm'de mor ötesindekilerdir. Bu tür pikler çalıştığımız klorofillerin ya da phaeopgmentlerin exitation spektrumunda çok güçlü değildirler ve araştırdığımız bu maddeler sabstüte benzen veya naftalin yapılarının varlığının işaretidir. Sapropel ve oil-şeylinin askıdaki floresans spektrumları bir birlerine çok benzerdirler. Bu sonuç, daha önce sapropel ve oil-şeylinin Py-GC/MS ve ¹³Cnmr spektrometresinin benzerliğini gösteren sonuçlarla da tamamen uyumludur (Chiavari *ve dig.*, 1996). Bu aynı zamanda bizim tartışımızdaki içeriğin doğruluğunu akla getirmektedir. Floresans veren kimyasallar çok küçük konsantrasyonlarda olsa bile, gözlemlenen spektrum daha önce Py-GC/MS ile gözlemlenen örneklerin kimyasal yapısıyla da ilgili olabilir. Minerallerinden arındırılmış Karadeniz sapropellerinin ve oil-şeylinin askıdaki tozlarının floresans spektrumları çok benzerdir. Sapropellerde bulunan alginit'in petrografik yayılım spektrumunun tartışılmamasında değiinilen farklılıklar gerçekte eser elementlerin varlığından kaynaklanmaktadır. Karadeniz sapropellerinin normal optik özelliklerini bozan eser elementlerin varlığı daha önce Degends (1974) tarafından not edilmiştir.

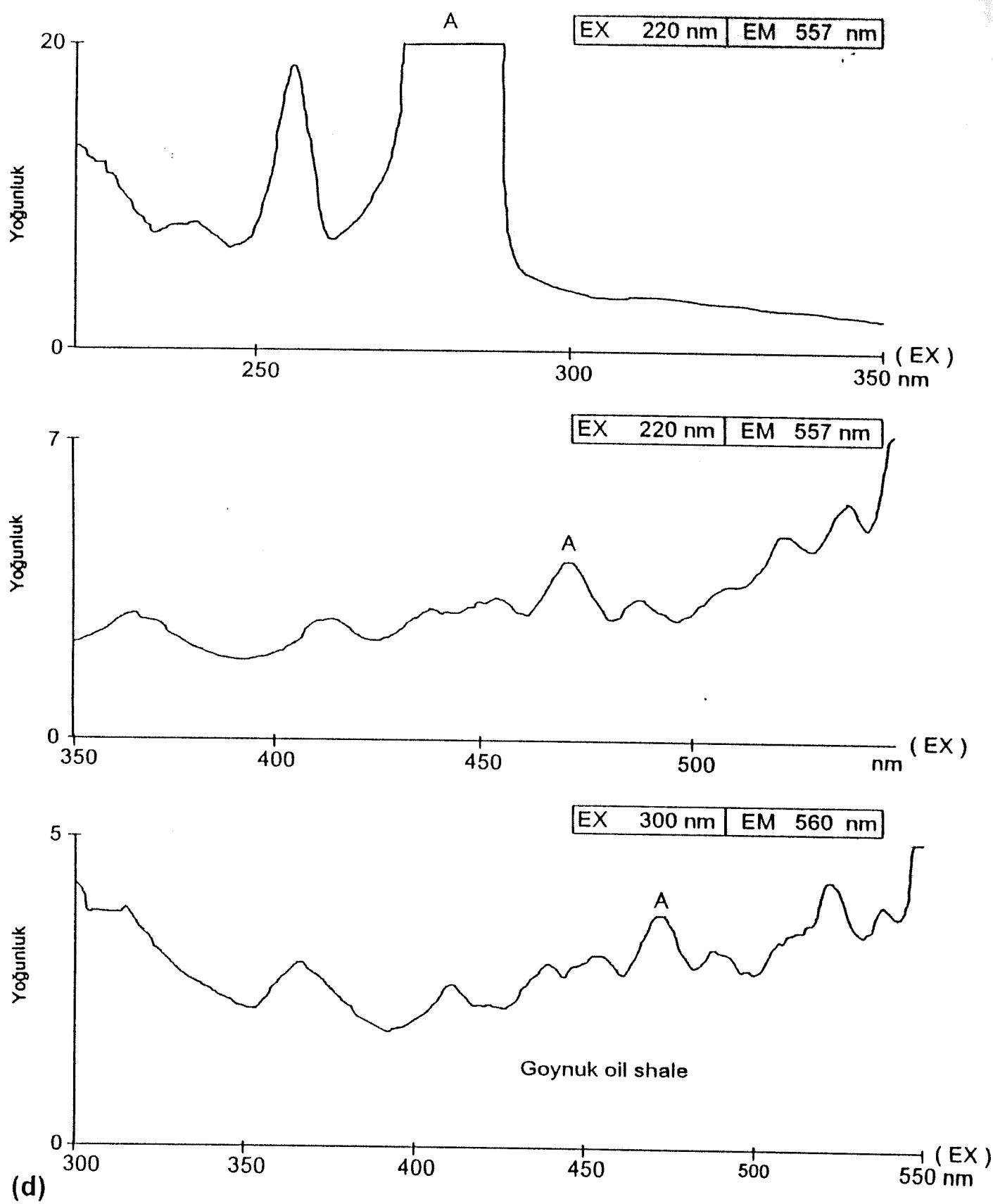


Şekil 19-a ve b: (a) Minerallerinden arındırılmış örneklerin sulu karışımının düzeltilmiş yayılım spektrası. Düz çizgi: Karot GIR-014; Kesik çizgi: Karot ALF-004. (b) Minerallerden arındırılmış GIR-014 sapropelinin sulu karışımının düzeltilmiş yayılım spektrası. Açıklamalar: EX= Ekzitasyon; EM= Yayılım; R ile gösterilen pikler sudan kaynaklanan Raman dağılımındanandır; A ile işaretli pikler elle çizilmiştir.

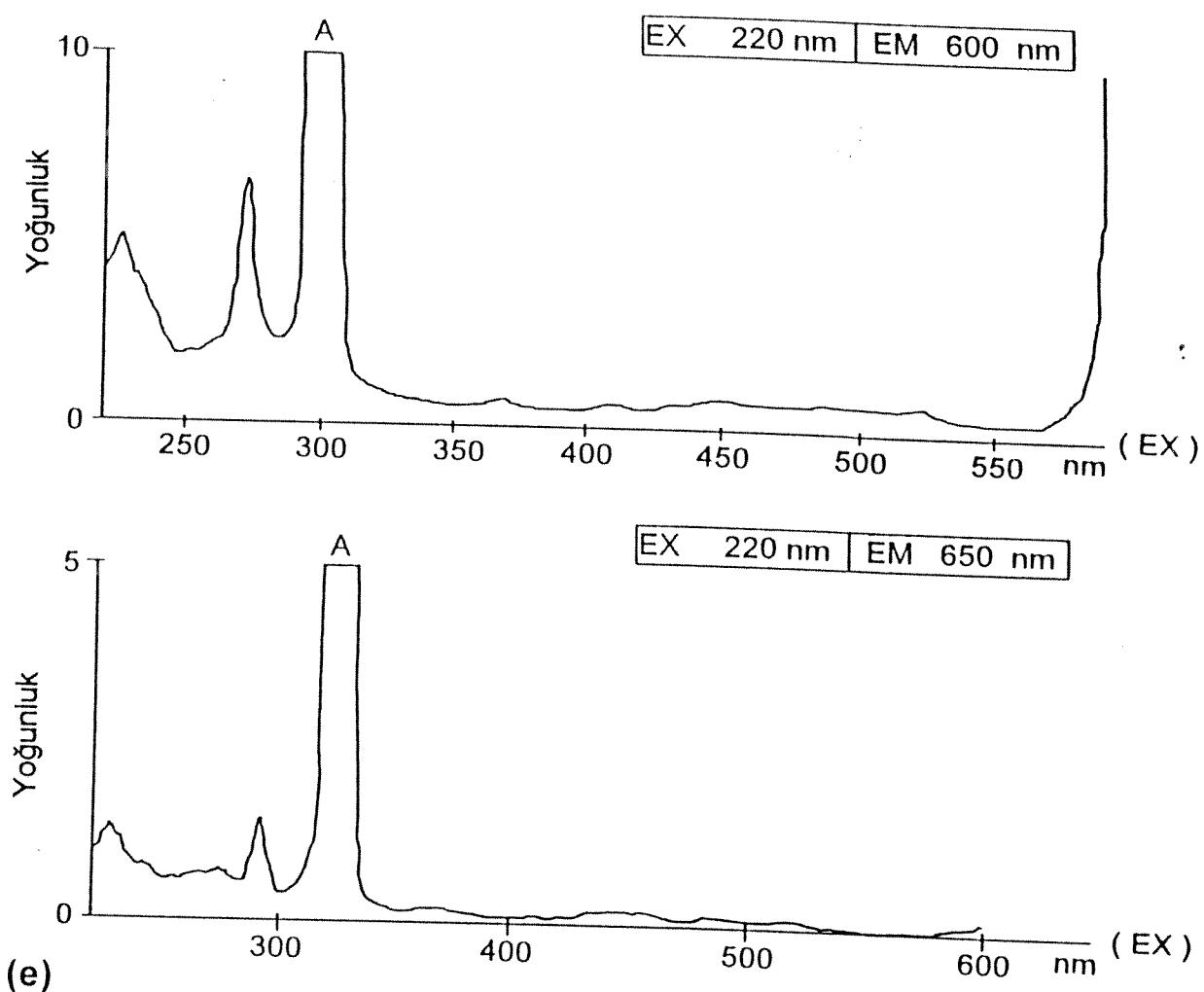


Şekil 19-c: Minerallerden arındırılmış GIR-014 sapropelinin sulu karışımının düzeltilmiş ekzitasyon spektrاسının tipik bir örneği.

Açıklamalar: EX= Ekzitasyon; EM= Yayılm; R ile gösterilen pikler sudan kaynaklanan Raman dağılımındandır; A ile işaretli pikler elle çizilmiştir.

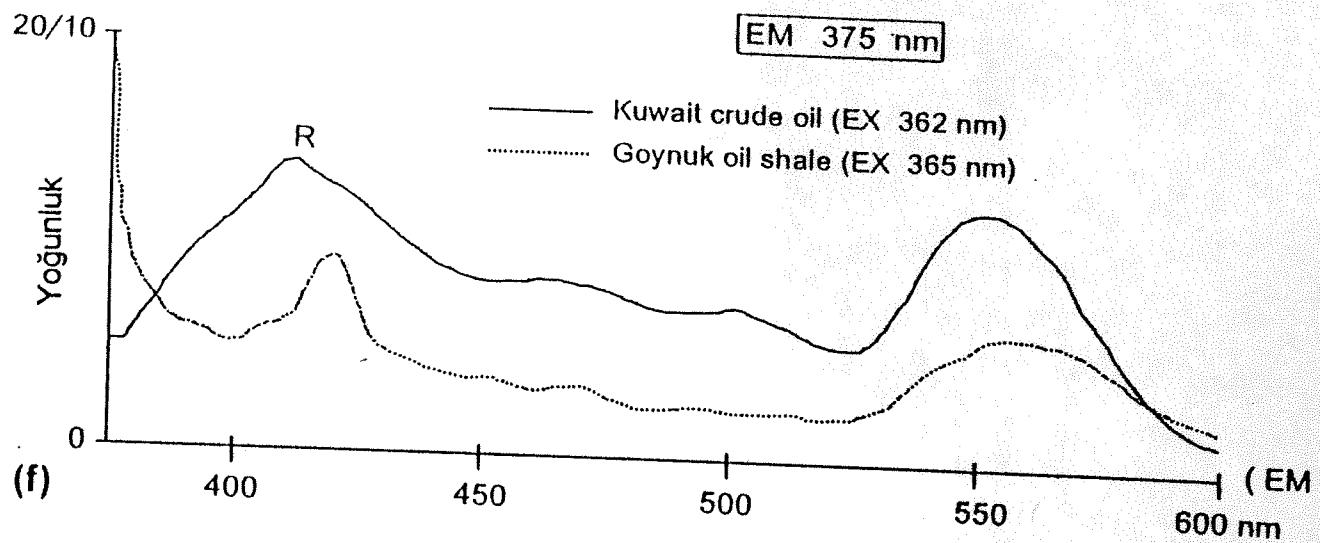


Şekil 19-d: Üst ve orta kısımda sapropellerin ve alt kısımda Tip I kerojen oil-şeylinin minerallerde arındırılmış sulu karışıntılarının düzeltilmiş ekzitasyon spektralarının tipik örnekleri.
Açıklamalar: EX= Ekzitasyon; EM= Yayılım; R ile gösterilen pikler sudan kaynaklanan Raman dağılımından; A ile işaretli pikler elle çizilmiştir.



Şekil 19-e: Minerallerden arındırılmış sapropelin sulu karışımının düzeltilmiş ekzitasyon spektrasının tipik bir örneği.

Açıklamalar: EX= Ekzitasyon; EM= Yayılım; R ile gösterilen pikler sudan kaynaklanan Raman dağılımından; A ile işaretli pikler elle çizilmiştir.



Şekil 19-f: Kuveyt ham petrolünün seyreltilmiş hekzan çözeltileriyle ~362nm lik ışık uygulandığı z ortaya çıkarılan 550nm deki düzeltilmiş geniş yayılımı ve minerallerden arındırılmış Tip 1 kerojen oil-şeylinin 365nm de geniş yayılımı.

Açıklamalar: EX= Ekzitasyon; EM= Yayılım; R ile gösterilen pikler sudan kaynaklanan Raman dağılımındandır; A ile işaretli pikler elle çizilmiştir.

6. SONUÇLAR

Güney doğu Karadeniz'den alınan karot örnekleri üzerinde yapılan sedimentolojik, petrografik ve jeokimyasal analizler sonrasında aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

1. Güney doğu Karadeniz yumuşak sedimanları incelediğinde, üç temel sediman depolanmasının varlığı ve bunlara karşılık gelen üç ayrı depolanma ortamının varlığı ortaya konmuştur. Karotlar üzerinde yapılan toplam C, N ve H analizlerinden elde edilen verilerin ve hesap edilen H/C_{org} oranlarının karot boyunca dağılımı incelediğinde, türbidit (**Birim 3**), sapropel-varv (**Birim 2**) ve kokolit-varv (**Birim 1**) olarak adlandırılan üç temel birimin varlığı saptanmıştır. Bu birimlerin arasındaki belirgin farklılıklar, bu birimlerin farklı sedimanlardan kaynaklandığını ve farklı ortam özelliklerinde depolandıklarını açıkça belirtmiştir.

2. ALF 004 karotu boyunca 38 farklı türbidit depolanmasının varlığı gözlenmiştir. Ardışık gelen iki ayrı türbidit depolanması koyu renkli bir tabaka ve düzensiz bir yüzeyle kolayca ayırt edilebilmiştir. Bu tabakalar, Kızılırmak ve Yeşilirmak nehirlerinin kıta sahanlığına depoladıkları yüksek miktarlardaki sedimanların, türbiditik etkiler sonrasında kıta eğimi boyunca zaman zaman kayarak basenin derin kısımlarında depolanması ile meydana gelmişlerdir. Türbidit depolanmaları üzerinde yapılan analizler, bu sedimanların hemen hemen aynı kaynaklı olduğu sonucunu vermiştir. Bundan dolayı, türbidit depolanmalarının kokolit-varv ve sapropel-varv depolanmalarıyla benzer karakterlerde ve zamanda olmadıkları sonucuna varılmıştır.

Son Buzul Çağının en etkin olduğu (Neoeuxinian), deniz seviyesinin en düşük değerine ulaştığı ve Karadeniz'in Akdeniz'le ilişkisinin kesildiği dönemde, Karadeniz su kolonu tuzluluğunun

homojen olduğu ve 6ppt değerine ulaştığı bilinmektedir. Bu dönemden 5660 yıl öncesine kadar geçen dönemde (**Birim 3** türbiditlerinin depolandığı dönem), Karadeniz su kolonunun tuzluluğu eriyen kar suları etkisiyle düşmüş ve 5660 yıl önceki dönemde 3.5ppt'lik bir değere ulaşmıştır.

3. Birim 2 boyunca, varvlarda yapılan sayımlarda 1 cm de 200 varvin varlığı bulunmuş ve bu birimin toplam yaşıının 3800 yıl olarak bulunmuştur. Bu birimin günümüzden 1706-5506 yıl öncesi aralığında depolandığı hesaplanmıştır. Bu veriler kullanılarak, **Birim 2** boyunca ortalama depolanma hızı, 5cm/1000yıl ve toplam sapropel-varv tabakalarının ortalama depolanma hızı ise 40cm/1000yıl'dır. Daha önceki çalışmalarda, **Birim 2** nin yaşı ile farklı yöntemlerle kullanılarak bulunan yaş değerleri ile bizim bulduğumuz yaş değerleri arasında nedeni kesin olarak algılanamayan bariz bir farkın olduğu gözlenmiştir.

Birim 2 sapropellerinin depolanmaya başladığı dönemde 3.5ppt olan yüzey tuzluluk değeri, Akdeniz girdisinin etkisiyle 1706 yıl öncesinde 11ppt'lik bir değere ulaşmıştır. **Birim 2** depolanmasının başladığı dönemde bittiği dönemde, O₂/H₂S arakesitinin deniz yüzeyinden olan derinliği 2200 metreden 245 metreye kadar ulaşmıştır ve deniz yüzeyi ilksel-üretim değeri bu dönemde 50-230 gCm⁻²y⁻¹ arasındadır. **Birim 2** depolanması sonunda, yüzey suyu tuzluluğu 11ppt, derin deniz tuzluluğu 12.7ppt, deniz yüzeyi üretkenliği ise 50 gCm⁻²y⁻¹ değerine ulaşmıştır.

Birim 2 boyunca yapılan incelemeler sonucunda, sedimanlardaki organik madde miktarları arasındaki değişiklikler, deniz seviyesindeki değişiklikler, ve deniz yüzeyi ilksel-üretimindeki değişiklikler arasında çok yakın bir ilişkinin olduğu gözlenmiştir.

4. Birim 1 boyunca varv tabakalarında yapılan sayımlarda, 1 cm de 46 varvin varlığı bulunmuş ve bu birimin toplam yaşı 1610 yıl olarak hesaplanmıştır. Bu veriler kullanılarak, Birim 1 boyunca ortalama sedimentasyon hızının 22cm/1000yıl ve toplam kokolit-varv tabakalarının ortalama depolanma hızının ise 131cm/1000yıl olduğu bulunmuştur.

Birim 1 boyunca ölçülen toplam karbonat miktarları, bu birim içinde üç farklı zamana karşılık gelen üç farklı karbonat maksimumunun varlığını göstermiştir. Bu üç farklı maksimum değeri, Birim 1 boyunca üç farklı yüksek kokolit üretim zamanının varlığını ve üç farklı yağışlı/kurak dönem geçişinin varlığını vurgulamıştır. Bu üç farklı dönemde ilgili olarak yaptığımız yaş tayini sonucunda bu dönemlerin yaşının sırasıyla 459, 1056 ve 1520 yıl öncesi olduğu bulunmuştur. Bulunan bu tarihler, daha önceki çalışmalarda ^{14}C yöntemi kullanılarak bulunan tarihlerle uyum içerisindeidir.

Bilindiği gibi *Emiliania huxleyi*'n üretimi genel olarak, deniz yüzey suyunun sıcaklığı, ışık yoğunluğu, ve var olan besin maddelerinin çeşitliliği ve miktarı ile yakından ilintilidir. Yüksek deniz seviyesinin alçalarak bugünkü durumuna gelmesi esnasında, tatlı su girdisinin azalmasından dolayı deniz yüzeyi tuzluluğu ani olarak yükselmektedir. Bu kritik dönemlerde, deniz yüzey suyunun sahip olduğu tuzluluk ve besin maddesi miktarları oldukça yüksektir. Bol akarsu girdisinin yaşadığı döneminde, fazla miktarda besin maddesi girdisi olmasına karşın deniz yüzey suyu tuzluluk miktarı düşmekte ve deniz seviyesi yükselmektedir. Buna karşın, az akarsu girdisinin yaşadığı döneminde, düşük miktarda besin maddesi girdisi olmasına karşın deniz yüzey suyu tuzluluk miktarı yükselmekte ve deniz seviyesi düşmektedir. *Emiliania huxleyi*'in Karadeniz'e dönmesi ve üretkenliğinin artması, düşük akarsu

girdisinin yaşandığı kurak dönemlere karşılık gelmektedir. Fazla yağışlı dönemlerde ve akarsuyun fazla girdiği dönemlerde ise, Karadeniz suyunun yüzey tuzluluğu düşeceğinden dolayı, *Emiliania huxleyi* üretimide düşmektedir. Bundan dolayı, karbonat miktarının yüksek olduğu ve deniz seviyesinin yüksek konumdan düşük konuma geçtiği bu üç farklı kritik dönem, *Emiliania huxleyi* üretiminde yüksek bir patlama gözlendiği dönemlere karşılık gelmektedir.

Birim 1 boyunca yapılan incelemeler sonucunda, sedimanlardaki karbonat miktarları arasındaki değişiklikler, deniz seviyesindeki değişiklikler, ve deniz yüzeyi ilksel-üretimindeki değişiklikler arasında çok yakın bir ilişkinin olduğu gözlenmiştir.

5. Birim 2 sedimanlarının depolanma ortamında meydana gelen değişimler sonrasında, Karadeniz'de *E. huxleyi* depolanmaları **Birim 1** boyunca başlamıştır. Depolanma çeşitliliğindeki bu farklılığın nedeninde, çok tuzlu olan Akdeniz sularının tuzsuz olan Karadeniz ortamına yetişen boğazlar yardımıyla girmesi ve bunun sonunda Karadeniz'in tuzluluğunun *E. huxleyi* lerin üreyebilecekleri tuzluluk olan 11ppt'ye yükseltmesi olduğu sonucuna varılmıştır. Akdeniz suyunun Karadeniz'e girmeye başlaması ve iklimsel farklılıkların meydana gelmesi, Karadeniz'in ortamsal özelliklerinde ani değişimlere neden olmuştur.

6. Yüksek kokolit üretiminden kaynaklanan yüksek miktarda karbonat depolanmasının, Karadeniz'e boğazlardan fazla miktarda tuzlu suyun girmesiyle Karadeniz'in tuzluluğunun yükseldiği dönemlere karşılık geldiği sonucunu vermesine karşın, sapropel-varv tabakaları

İçerisindeki düşük karbonat değerlerinin varlığı ise az miktarda kokolit üretiminin olduğunu ve az tuzlu bir ortamın varlığını vurgulamıştır. Toplam karbonat analizlerinin sonucunda, **Birim 1**'deki karbonat depolanmasının ve dolayısı ile kokolit üretiminin, **Birim 2**'ye göre üç kat daha fazla olduğu sonucuna varılmıştır.

7. **Birim 1**'de ölçülen düşük organik karbon değerleri, kokolitlerin yaptığı fotosentez sonucunda kısıtlı miktarlarda organik madde üretilmesinden, buna karşılık **Birim 2**'de ölçülen çok yüksek organik karbon değerlerinin ise çok yüksek organik madde üretilmesinden kaynaklandığı sonucunu vermiştir. Organik karbon üzrерinde yapılan araştırmalar, **Birim 2** boyunca olan organik karbon depolanma miktarının **Birim 1** boyunca olan depolanma miktarından sekiz kat daha fazla olduğu sonucunu vermiştir.

8. Oil-şeyl ile Karadeniz sapropellerinin ^{13}C CPMAS nmr spektrumları arasındaki benzerlikler ve yapılan element analizleri sonucunda elde edilen veriler, sapropellerdeki organik maddenin çoğunlukla alifatik olduğunu (aromatikler yaklaşık 0.2) ve sapropellerin Tip I kerojen yapısında olduğunu ortaya koymuştur.

Karadeniz sapropelleri, günümüzden 1706 yıl öncesi ile 5506 yıl öncesi arasında depolanmasına karşın, birkaç milyon yıllık oil-şeylinin organik yapısı ile benzerlik göstermektedir. Bulunan bu sonuç, kerojen'lerin erken oluşumlarını gösteren iyi bir örnektir. Sapropel'lerin alginit baskın bir yapıda olmasından dolayı, nmr spektrumları sapropellerin karbonifer yaşılı sporinit'lerden çok farklı olmadığı sonucunu vermiştir. Sapropellerin kısa süreli katajeneze uğramaları, ortamda var olan karboksil ve karbonil gruplarının çok az miktarlarda ortamdan uzaklaştırılmasına neden olabilmektedir ve buda sapropellerin organik yapılarında çok fazla farklılığı neden olmamaktadır. Fakat

katajenez etkisiyle çamur içinde kalan bütün gözenek suyu ortamdan uzaklaşmaktadır ve bunun sonucunda, çamurun oil-şeyle dönüşmesi sağlanmaktadır. Kerojen'in, Tip I oil-şeyl ile benzerliği göz önüne alındığında, Py-GC/MS analizi ile sapropellerde oluşan en önemli maddelerin alkanlar, alkinler, alkil benzenler, alkil naftalinler ve bir miktarda fenoller olduğu bulunmuştur. Alkan'ların, kerojen sapropeller içindeki maximum intensitisi, nC15'de gerçekleşmiştir. Geniş pristan/phytan oranları, piroliz'in yüksek alkanları parçalayabileceğini (alkanlardan hidrojen çıkarılarak alken elde edilmesi gibi) göstermiştir. Bu sonuç, bazı alkanların phytoplanktonlardan yağ asitleri yayılması nedeniyle kerojen içerisinde hapsoldukları hipotezini doğrulamaktadır. ^{13}C CPMAS karboksil ve karbonil gruplarının içerisindeki karbon atomlarının sayısı, bunların terminal metildeki fraksiyonlarındır. Diğer bir deyişle, yağ asitleri veya ester için gerekenden daha fazla alkil zinciri vardır. Py-GC/MS ile elde edilen maddeler fazlasıyla alifatiktir ve yansıtıcı mikroskop ile tespit edilen önemli miktardaki liptinit maddesi ile desteklenmiştir. Ne yazık ki, sapropellerin içinde çok az miktarda lignin yapısı tespit edilmiştir. Bu sonuç, sapropellerde sadece hafif karasal maddelerin depolandığı sonucunu vermiştir. Py-GC/MS deneyleri, sapropel matriksinin ligninden daha yoğun olduğu sonucunu sergilemektedir. Bu sonuçlar sapropellerin nasıl çözünmez katı maddeler haline geldiklerinin sorgulanmasına neden olmuştur.

9. Sapropeller üzerinde yapılan floresans mikroskop çalışmalarının sonuçları, Karadeniz sapropelleri içerisindeki organik maddelerin, az miktarda telalginit ve yer yer sporinit ihtiva eden, huminit, inertinit ve resinit katılmış lamalginit'den (veya bitüminit'den) olduğunu göstermiştir. Sapropellerin yayılma spektrumları, içerisindeki mineraller tarafından bozulsa bile, sapropellerin petrografisi Tip I kerojen oil-

şeylininkine benzemektedir. Minerallerden arındırılıp su ile süspansiyon haline getirilmiş sapropeller ve oil-şeyller, fenoller, naftalinler, naftollar ve hidroksi benzoik asitler içeriği açısından çok benzer yayılma ve ekzitasyon spektrumlar göstermektedir.

10. İki farklı Karadeniz karotundan alınan **Birim 2** (günümüzden 5660-1706 yıl önce) sapropel örneklerinin karakteristik özellikleri, yansıtmalı mikroskop, pirolizis-gaz kromatografi/kütle spoktroskopisi ve basınc altında ısı programlı nem alıcı yardımcı ile çalışılmıştır. Sapropeller Tip I kerojen'dir ve aynı şekilde sınıflandırılmış oil-şeyli ile benzer organik yapıya sahiptirler. Piroliz-gaz kromatografisi/kütle spektroskopisi analizleri sonucunda elde edilen veriler, sapropellerin temel yapısal bileşenlerinin, alkan (ve alken), alkil benzen, alkil naftalin ve bir kaç fenol'den olduğunu göstermiştir.

11. Sapropeller, Karadeniz'in Akdeniz ile temas halinde olduğu ve iklimin basendeki organik depolanmayı hızlandırdığı bir dönemde oluşmuştur. Floresans mikroskopi çalışmaları sonucunda, liptinit maseraller arasında lamalginit'in baskın olduğu sonucuna varılmış ve aynı zamanda telalginit ve yer yer sporinit, huminit, inertinit ve resinit varlığında saptanmıştır. Alginit, denizsel kökenli organik maddenin depolanmasından oluşmuştur. ~550nm'deki baskın olarak yayılan floresans, planktonların, birden fazla doymamış alifatikden kaynaklanmakta olduğu izlenimini vermiştir. Py-GC/MS ürünleri arasında sporinit'in bulunup buna karşın lignin monomerlerinin bulunmaması, Karadeniz'in derin bölgelerinde sadece hafif karasal kökenli maddelerin depolandığına işaret etmektedir. Nehirler genelde sadece kıyı bölgeleri etkilemektedir ve eğer Karadeniz'in şimdiki ve eski zamanlardaki taban morfolojisi aynı ise, şelfteki rim akıntısı kıyı ve açık deniz suyunu birbirinden ayırmıştır. Bundan dolayı, şelf

bölgelerinden alınacak olan bir karottan elde edilecek sapropeller üzerinde lignin monomerlerinin olup olmadığını incelemek ilginç sonuçlar verebileceği düşünülmektedir. 230nm'lik ışıkla aydınlatıldığında sulu karışımın düzeltilmiş yayılımı, ~550nm deki alginit'in karakteristik yayılımı dışında, ~300, ~350 ve 400-440nm'lerde geniş maksimuma ulaşır. Ekzitasyon spektrumunda görülen üç yeni ve geniş bantın, fonksiyonel grupların bağlı olduğu benzenler (muhtemelen fenoller) naftalinler ve naftoller ve hidroksil gruplarının bağlı olduğu benzoik asitler (hümik madde içerisinde) olduğu sonucuna varılmıştır. Bu bulgular, Py-GC/MS den elde edilen ürünlerle uyum içerisindeidir. Petrografide gözlenen, 600 ve 650nm de maksimum yayılımının ekzitasyon spektrumu, bu maksimumların phaeopigmentlerden kaynaklanamayacağını göstermiştir.

7.KAYNAKLAR

- Acholla, F.V. and Orr, W.L., 1993, Pyrite removal from kerogen without altering organic matter-the chromous chloride method, *Energy and Fuels*, 7, 406-410.
- Aigbehinmua, H.B., Darwent, J.R. and Gaines, A.F., (1987), Fluorescence of extracts of Daw Mill Coal, *Energy and Fuels*, 1, 386-391.
- Arthur,M.A., Dean,W.E., Neff,E.D., Hay,B.J., King,J., and Jones,G., 1994. Varve calibrated records of carbonate and organic carbon accumulation over the last 2000 years in the Black Sea. *Biogeochemical cycles*, Vol.8, No.2, pp.195-217.
- Atalay, I., (1992), The paleogeography of the near east (from the late Pleistocene to early Holocene) and human impact, Ege University Press, Bornova, İzmir, Turkey, pp38.
- Benli,H., 1987. Investigation of plankton distribution in the southern Black Sea and its effect on particle flux. In: *Particle Flux in the Ocean*, E.T. Degens, E. İzdar and S. Honjo, editors, *Mitteilungen des Geologisch-Palontologischen Institutes, Universitt Hamburg*, 62, pp.77-87.
- Blumer, M., Guillard, R.R.L. and Chase, T., (1971), Hydrocarbons of marine phytoplankton, *Marine Biol.*, 8, 183-189.
- Bukry,D., 1974. Coccoliths as paleosalinity indicators-evidence from the Black Sea. In: Degens ET and Ross DA (Eds.), *The Black Sea-Geology, Chemistry and Biology*, American Association of Petroleum Geologist Memoir 20: pp.353-363.
- Calvert,S.E., Karlin,R.E., Toolin,L.J., Donahue,D.J., Southon,J.R., and Vogel,J.S., 1991. Low organic carbon accumulation rates in Black Sea sediments, *Nature*, Vol.350., pp.692-695.
- Calvert,S.E., Vogel,J.S., and Southon,J.R., 1987. Carbon accumulation rates and the origin of the Holocene sapropel in the Black Sea. *Geology*, 15, pp.918-921.

- Calvert,S.E., 1990. Geochemistry and Origin of the Holocene Sapropels in the Black Sea. In: Facets of Modern Biogeochemistry (editors; V.Ittekkot, S.Kempe, W.Michaelis and A.Spitzky.) Springer-Verlag. pp.326-352.
- Chen, R.F. and Bada, J.L., The fluorescence of dissolved organic matter in sea water, *Marine Chem.*, 37, 191-221.
- Chiavari,G., Ediger,V., Fabbri,D., Gaines,A., Galletti,G., Karayigit,A.I., Sirkecioglu,O., and Snape,C. (1996), The chemical structure of Black Sea sapropels, *Marine Geol.*, submitted for publication.
- Coble, P.G., Green, S.A., Blough, N.V. and Gagosian, R.B., (1990), Characterization of dissolved organic matter in the Black Sea by fluorescence spectroscopy, *Nature*, 348, 432-435.
- Coble, P.G., Gagosian, R.B., Codispoti, L.A., Friederich, G.E. and Christensen, J.P., (1991), Vertical distribution of dissolved and particulate fluorescence in the Black Sea, *Deep-Sea Res.*, 38, S985-S1001.
- Coble, P.G., (1996), Characterisation of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy, *Marine Chem.*, 51,325-346.
- Cook, A.C., Hutton. A.C. and Sherwood, N.R., (1981), Classification of oil shales, *Bull. Centres Rech. Explor.-Prod. Elf-aquitaine*,5(2), 353-381.
- Crelling, J.C., (1983), Current uses of fluorescence microscopy in coal petrology , *J. Microscopy*, 132, 132-147.
- Damste,J.S.S., Wakeham,S.G., Kohnen,M.E.L., Hayes,J.M., and de Leeuw,J.W., 1993. A 6000-year sedimentary molecular record of chemocline excursions in the Black Sea. *Nature*, Vol.362, pp.827-829.
- Davidson, R.M., 1994, Quantifying organic sulphur in coal-a review, *Fuel*, 73, 988-1005.

- Davis, M.R., Abbott, J.M., Cudby,M. and Gaines, A., (1988), Chemical structure of telocollinites and Sporinites, Fuel, 67, 960-966.
- Davis, M.R, Abbott, J.M. and Gaines,A.F., (1985), Chemical structures f telocollinites and sporinites 1, Fuel,64, 1362-1369.
- Degens,E.T., and Stoffers,P., 1980. Environmental events recorded in Quaternary sediments of the Black Sea. J.Geol. Soc. London, 137, pp.131-138.
- Degens,E.T., Michaelis,W., Garrasi,C., Mopper,K., Kempe,S., and Ittekkot,V.A., 1980. Varve chronology and early diagenetic alterations of organic substances in Holocene Black Sea sediments, Neues Jahrbuch Geologie und Palaontologie Monatshefte, 5. pp.65-86.
- Degens,E.T., Stoffers,P.S., Golubic,S., and Dicman,M.D., 1978. Varve chronology; estimated rates of sedimentation in the Black Sea deep basin. In: Initial Reports of the deep Sea Drilling Project, Vol.42, part 2, D.A. Ross, Y.P. Neprochnor, *et al.*, U.S. Government Printing Office, Washington DC., pp. 499-508.
- DeLange,G.L., Middelburg,J.J., and Pruysers,P.A., 1989. Middle and Late Quaternary depositional sequences and cycles in the eastern Mediterranean. Sedimentology, 36. pp.151-158.
- Deuser,W.G., 1974. Evolution of anoxic conditions in Black Sea during Holocene. In: The Black Sea-Geology, Chemistry, and Biology, Degens.E.T and Ross.D.A, editors, American Association of Petroleum Geologists Memoir Vol.20, Tulsa, Oklahoma, U.S.A., pp.133-136.
- Didyk, B.M., Simoneit, B.R.T., Brassell, S.C. and Eglinton, G., 1978, Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation, Nature, 272, 216-222.
- Duman,M., 1992. Late Quaternary geological evolution of the Black Sea. Ph.D. thesis (in Turkish), Institute of Marine Science and Technology, Dokuz Eylül University, İzmir, pp.102.

- Duman,M., 1994. Late Quaternary Chronology of the Southern Black Sea Basin. *Geo-Marine Letters*, 14, pp.272-278.
- Ediger, V., Yemenicioglu, S. and Polat, C., 1996, The origin and environment of the late quaternary sediments of the southern Black Sea basin, submitted for publication.
- Eglinton, G. and Hamilton, R.J., (1963) The distribution of alkanes, In: Chemical plant taxonomy, T.Swain (Ed.) pp187-205, Acad Press.
- Eglinton, T.I., Irvine, J.E., Vairavamurthy, A., Zhou, W. and Manowitz, B., 1994, Formation and diagenesis of macromolecular organic sulphur in Peru margin sediments, *Org. Geochem.*, 22, (3-5), 781-799.
- Emery,K.O., and Hunt,M., 1974. Summary of Black Sea investigations. In: E.T. Degens and D.A. Ross (Editors), *The Black Sea-Geology, Chemistry and Biology*. Am. Assoc. Pet. Geol., Mem. No.20, Tulsa, Oklahoma, USA, pp.575-590.
- Ergin, M., Gaines, A., Galletti, G.C., Chiavari, G., Fabbri, D. and Yücesoy-Eryilmaz,F., 1996, Early diagenesis of organic matter in recent Black Sea sediments:characterisation and source assessment. *Applied Geochemistry*, accepted for publication.
- Erinç,S., 1978. Changes in the physical environment in Turkey since the end of the Last Glacial. In: *The environmental history of the Near and Middle East*, W.C.Brice, Academic Press, New York. pp.87-110.
- Fabbri, D., Chiavari, G. and Galletti, 1996, Characterisation of soil humin by pyrolysis (/methylation)- gas chromatography/mass spectrometry: structural relationships with humic acids, *J.Anal.Appl.Pyrolysis*, 37, 161-172.
- Farrimond,P., and Eglinton,G., 1990. The Record of Organic Components and the Nature of source Rocks. in: *Palaeobiology a Synthesis*, (D.E.G.,Briggs and P.R.,Crowther, editors). Blackwell Scientific Publications, Oxford London. pp.217-222.

- Folk,L., 1974. Petrology of Sedimentary Rocks. Hemphill, Austin, Texas, pp.182.
- Gaines, A.F., (1992), Fundamentals of coal pyrolysis and liquefaction, In: Clean Utilisation of Coal (Ed. Y.Yurum), Kluwer Acad.Publs., Netherlands, pp15-31.
- Gelpi, E., Schneider, H., Mann, J. and Oro, T., (1970), Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae, Phytochemistry, 9, 603-612.
- Gönenç, Z.S., Gibbins, J.R., Kathaklakis, I.E. and Kandiyoti, R., (1990), Comparison of coal pyrolysis product distributions from three captive techniques, Fuel, 69, 383-390.
- Gordon,D.C., 1971. Distribution of particulate organic carbon and nitrogen at an oceanic station in the Central Pacific. Deep-Sea Res., 18: pp.1127-1134.
- Hay,B.J., 1994. Sediment and water discharge rates of Turkish Black Sea rivers before and after hydropower dam construction. Environmental Geology., 23. pp.276-283.
- Hay,B., and Honjo,S., 1989. Particle Deposition in the Present and Holocene Black Sea. Oceanography, v.2, No.1, pp.26-31.
- Hay,B., Honjo,S., Kempe,S., Ittekkot.V.A., Degens.E.T., Konuk.T., and İzdar.E., 1990 Interannual variability in particle flux in the Southwestern Black Sea. Deep Sea Research, 37, pp. 911-928.
- Hay,B.J., Arthur,M.A., Dean,W.E., Neff,E.D., and Honjo,S., 1991. Sediment deposition in the Late Holocene abyssal Black Sea with climatic and chronological implications. Deep-Sea Research, Vol.38. Suppl.2 pp.S1211-S1235.
- Hay,P.M., 1988. Sediment accumulation in the central western Black Sea over the past 5100 years. Paleoceanography, 3(4): pp.491-508.
- Hayase, K., Tsubota, H. and Sunada, I., (1988), Vertical distribution of fluorescent organic matter in the north Pacific, Marine Chem., 25, 373-381.

Hitachi, (1992), Instumentation Manual Model F3000.

Huc, A.Y., Durand, B. and Monin, J.G., (1978), Humic compounds and kerogens in cores from Black Sea sediments, Deep Sea Drilling Project, 42B, (Eds., D.A.Ross, Y.P.Neprochnov *et al*) US Govt. Printing Office, Washington DC., PP737-748.

Hutton, A.C., Kantsler, A.J., Cook, A.C. and McKirdy, D.M., (1980), Organic matter in oil shales, Australian Petr. Expl. Assoc., (1)20, 44-67.

Jacob, H., (1964), Neue Erkenntnisse auf dem Gebiet der lumineszenz mikroskopie fossiler brennstoffe, Fortschr. Geol. Rhein.u. Westf., 12, 569-588.

Jacob, H., (1973), Kombination von fluoreszenz und reflexions mikroskopphotometrie der organischenstoffe von sedimenten und boden, Leitz Mitt. Wiss.u.Techn., VI, 1, 21-27.

Jones,G.A., 1990. AMS radiocarbon dating of sediments and waters from the Black Sea. EOS. 71. pp.152.

Jones,G.A., and Gagnon,A.R., 1994. Radiocarbon chronology of Black Sea sediments. Deep-Sea Research I. Vol.41. No.3, pp.531-557.

Kidd, R.B., Cita, M.B. and Ryan, W.B.F., 1978, Stratigraphy of eastern Mediterranean sapropel sequences recovered during DSDP Leg 42A and their paleoenvironmental significance. In Hsu, K.J., Montadert, L., *et al.*, Init. Reports. DSDP, Vol 42, US Govt. Printing Office, Washington DC, 421-443.

Lisitzin,A.P., 1986. Principles of geological mapping of marine sediments (with special reference to the African continental margin). Unesco reports in marine science (France), 37, pp. 1001.

Lyons,T.W., 1991. Upper Holocene Sediments of the Black Sea: Summary of Leg 4 Box Cores (1988 Black Sea Oceanographic Expedition). E.Izdar and J.W.Murray (eds.). Black Sea Oceanography, pp.401-441.

**Matthews, K.C. and van Hode, K.E. (Eds), (1990), Biochemistry, Ch 14,
Benjamin Commings Pub.Co., 474-476.**

**Meteoroloji Bülteni, 1984. Mean and Extreme Temperature precipitation
Values Bulletin. State Meteorol. Serv., Ankara, pp.78.**

**Meyers,P.A., Brassell,S.C., and Huc,A.Y., 1984. Geochemistry of organic
carbon in south Atlantic sediments from Deep Sea Drilling
Project Leg 75. In: W.W. Hay, J.C. Sibuet *et al.*, Initial Reports
of the DSDP, Vol.75. U.S. Govt. Printing Office, Washington,
D.C., (in press).**

**Mitchell, S.C., Snape, C.E., Garcia, R., Ismail, K. and Bartle, K.D.,1994,
Determination of organic sulphur forms in some coals and
kerogens by high-pressure temperature-programmed reduction,
Fuel, 73, 1159-1166**

**Mjaaland,G., 1956. Some laboratory experiments on the coccolithophorid
Coccilithus huxleyi. *Oikos*, 7, pp.251-255.**

**Mopper, K. and Schultz, C.A., (1993), Fluorescence as a possible tool
for studying the nature and water column distribution of DOC
components, Marine Chem., 41, 229-238.**

**Mopper, K. and Kleiber, D.J., (1991), Distribution and biological
turnover of dissolved organic compounds in the water column of
the Black Sea, Deep-Sea Research, 38, S1021-S1047.**

**Müller,P., 1977. C/N ratios in Pacific deep sea sediments: effects of
inorganic ammonium and organic nitrogen compounds sorbed by
clays. Geochim. Cosmochim. Acta, 41: pp.765-776.**

**Muller,P., 1967. Methods in Sedimentary Petrology, The Hafner
Publishing Company, Germany. pp.216.**

**Murray,J.W., Top,Z., and Özsoy,E., 1991. Hydrographic properties and
ventilation of the Black Sea. Deep-Sea Res., 38: pp.S663-S689.**

**Murray,J.W., 1991. (editor) Black Sea oceanography, results from the
1988 Black Sea Expedition. Deep-Sea Research, 38, Supplementary
Issue 2A, S665-S1266.**

- Neff,E.D., Arthur,M.A., Hay,B.A., Wakeham,S.G., and Dean,W.E., 1991.
The effect of solar variability on regional climate during the late holocene. A record from the Black Sea, Eos, pp.72.
- Oğuz,T., La Violette,P.E. and Ünlüata,Ü., 1992. The Black Sea circulation: its variability as inferred from hydrographic and satellite observations. Journal of Geophysical Research, 97, pp.12,569-12,584.
- Oğuz,T., Latun,V.S., Latif,M.A., Vladimirov,V.V., Sur,H.I., Markov,A.A., Özsoy,E., Kotovshchikov,B.B., Eremeev,V.V., and Ünlüata,Ü., 1993. Circulation in the surface and intermediate layers of the Black Sea, Deep-Sea Research I, Vol.40, No.8, pp.1597-1612.
- Oğuz,T., Tuğrul,S., Bingel,F., and Ünsal,M., 1990. Stock assessment studies for the Turkish Black Sea coast. Nato-Tu Fish., First Tech Rep., Inst. Mar. Sci., Middle East Tech. Univ., Erdemli, İçel, pp.122.
- Ottenjahn, K., (1980), Spektrale Fluoreszenz-Mikrophotometrie von Kohlen und Olschiefern, Leitz Mitt. Wiss. . Techn., Wetzlar, VII, 262-273.
- Ottenjahn, K., Teichmuller, M. and Wolf, M., (1975), Spectral fluorescence measurements of sporinites in reflected light and their applicability for coalification studies, in Alpern, B. (Ed), Petrographie de la Matiere organique des sediments, relation avec la Paleotemperature et le potential petrolier, pp67-95, Paris.
- Ovchinnikov,I.M. and Popov,Yu.I., 1986. The Origin of the cold intermediate layer in the Black Sea. Dokl. Akad. Navk U.S.S.R., Earth sci. sect., 279: pp.231-233.
- Palmer, S.R., Gaines, A.F. and Jarvie, A.W.P., (1987), Analysis of the structures of the organic materials in Kimmeridge and Oxford Clays, Fuel, 66, 499-504.
- Palmer, S.J., Gaines, A.F. and Jarvie, A.W.P., (1989), Analysis of the organic matter in five oil shales, Fuel, 68, 1234-1242.

- Pflug, H.D., (1966), Fluoreszenzmessungen an gesteinen und fossilien, Leitz-Mitt. Wiss. u.Techn.II, 6, 183-188.
- Pilskaln, C.H., 1991, Biogenic aggregate sedimentation in the Black Sea basin. In : Black Sea Oceanography (Eds., J.W. Murray and E. Izdar) pp293-306, NATO Adv. Studies Inst., Kluwer Acad. Publs., Dordrecht..
- Potonie, H., (1910), "Die entsehung der steinkohle und der kaustabilithe", Berlin.
- Premuzic,E.T., Benkovitz,C.M., Graffney,J.S., and Walsh,J.J., 1982. The nature and distribution of organic matter in the surface sediments of world oceans and seas. Org. Geochem., 4: pp.63-77.
- Putun, E., Akar, A., Ekinci, E., Frere, B., Bartle, K.D., Snape,C.E. and Citiroglu, M., 1991, Organik geochemistry of the Goynuk and Seyitomer oil shales of Turkey, J. Petrol. Geol., 14, 459-464.
- Robert, P., (1981), Classification of organic matter by means of fluorescence; applicxation to hydrocarbon source rocks, Int.J. Coal Geol., 1, 101-137.
- Ross,D.A., and Degens,E.T., 1974. Recent sediments of the Black Sea. In: The Black Sea-Geology, Chemistry, and Biology, Degens.E.T and Ross.D.A, editors, American Association of Petroleum Geologists Memoir Vol.20, Tulsa, Oklahoma, U.S.A., pp.183-199.
- Sener, M., (1992), Geological, mineralogical and geochemical investigation of Hımmetoglu (Bolu-Goynuk) Neogene basin, PhD. thesis, Hacettepe University, Ankara, p145.
- Shimkus, K.M. and Trimonis, E.S., 1974. Modern sedimentation in the Black Sea. In: The Black Sea-Geology, Chemistry, and Biology, E.T. Degens and D.A. Ross (Editors). Memoirs of the American Association of Petroleum Geologists. 20, Tulsa, Oklahoma, USA, pp.249-278.
- Simoneit, B.R.T., 1974, Organic analyses of Black Sea cores. In: The Black Sea, Geology, chemistry and biology (Eds., E.T.Degens and D.A.Ross), Amer. Assoc. Oil. Geol., Memoir 20, 477.

- Pflug, H.D., (1966), Fluoreszenzmessungen an gesteinen und fossilien, Leitz-Mitt. Wiss. u.Techn.II, 6, 183-188.
- Pilskaln, C.H., 1991, Biogenic aggregate sedimentation in the Black Sea basin. In : Black Sea Oceanography (Eds., J.W. Murray and E. Izdar) pp293-306, NATO Adv. Studies Inst., Kluwer Acad. Publs., Dordrecht..
- Potonie, H., (1910), "Die entsehung der steinkohle und der kaustabiolithe", Berlin.
- Premuzic,E.T., Benkovitz,C.M., Graffney,J.S., and Walsh,J.J., 1982. The nature and distribution of organic matter in the surface sediments of world oceans and seas. Org. Geochem., 4: pp.63-77.
- Putun, E., Akar, A., Ekinci, E., Frere, B., Bartle, K.D., Snape,C.E. and Citiroglu, M., 1991, Organik geochemistry of the Goynuk and Seyitomer oil shales of Turkey, J. Petrol. Geol., 14, 459-464.
- Robert, P., (1981), Classification of organic matter by means of fluorescence; applicxation to hydrocarbon source rocks, Int.J. Coal Geol., 1, 101-137.
- Ross,D.A., and Degens,E.T., 1974. Recent sediments of the Black Sea. In: The Black Sea-Geology, Chemistry, and Biology, Degens.E.T and Ross.D.A, editors, American Association of Petroleum Geologists Memoir Vol.20, Tulsa, Oklahoma, U.S.A., pp.183-199.
- Sener, M., (1992), Geological, mineralogical and geochemical investigation of Himmetoglu (Bolu-Goynuk) Neogene basin, PhD. thesis, Hacettepe University, Ankara, p145.
- Shimkus, K.M. and Trimonis, E.S., 1974. Modern sedimentation in the Black Sea. In: The Black Sea-Geology, Chemistry, and Biology, E.T. Degens and D.A. Ross (Editors). Memoirs of the American Association of Petroleum Geologists. 20, Tulsa, Oklahoma, USA, pp.249-278.
- Simoneit, B.R.T., 1974, Organic analyses of Black Sea cores. In: The Black Sea, Geology, chemistry and biology (Eds., E.T.Degens and D.A.Ross), Amer. Assoc. Oil. Geol., Memoir 20, 477.

Simoneit, B.R.T.; 1978, Organic chemistry of terrigenous muds and various shales from the Black Sea, DSDP Leg 42B, Deep Sea Drilling Project, (Eds., D.A. Ross and Y.P. Neprochnov *et al.*,) US Govt. Printing Office, Washington DC, 749-753.

Sinninghe Dampste, J.S., Eglinton, T.I., de Leeuw, J.W. and Schenk, P.A., 1989, Organic sulphur in macromolecular organic matter. I. Structure and origin of sulphur-containing moieties in kerogen, asphaltenes and coals as revealed by flash pyrolysis. Geochim et Cosmochim. Acta, 53, 873-889.

Sinninghe Dampste, J.S., Eglinton, T.I., Rijpstra, W.I.C. and de Leeuw, J.W., 1990, In: Geochemistry of Sulphur in Fossil Fuels, (Eds., W.L. Orr and C.M. White), ACS Symposium Series, 429, ACS, Washington DC, pp486.

Smayada,T.J., 1966. A quantitative analysis of the phytoplankton of the Gulf of Panama-III. General ecological conditions, and the phytoplankton dynamics at 8°45'N, 79°23'W from November 1954 to May 1957: Inter-Am. Tropical Tuna Comm. Bull., V.11, No.5, pp.353-612.

Snape, C.E., Ladner, W.R. and Bartle, K.D.,(1979), Survey of Carbon-13 Chemical shifts in aromatic hydrocarbons and its application to coal-derived materials, Appl. Chem.,51, 2189-2199.

Sorokin Yu,I., 1983. The Black Sea. In: Estuaries and enclosed seas (Ecosystems of the World, 26), B.H. Ketchum, editor, Elsevier Scientific, New York, pp.253-292.

Stach, E., Mackowsky, M.-Th., Teichmuller, M., Taylor, G.H., Chandra, D. and Teichmuller, R., (1982a), Stach's textbook of coal petrology, Gerbruder Borntraeger, 2nd Ed., Berlin pxxx

Stoffers,P., and Muller,G., 1978. Mineralogy and Lithofacies of Black Sea Sediments LEG 42B Deep Sea Drilling Project. In: Usher.J.L., and Supko.P (Editors). Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project Volume XLII Part 2.

- Stow,D.A.V., 1986. Deep clastic seas. In: Sedimentary Environments and Facies, and edn., H.G. Reading, editor, Blackwell Scientific, Boston, pp.399-444.
- Sun, Ming-Yi and Wakeham, S.G, (1994), Molecular evidence for degradation and preservation of organic matter in the anoxic Black Sea basin, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 58, 3395-3406.
- Teerman, S.C., Crelling, J.C. and Glass, G.B., (1987), Fluorescence spectral analysis of resinite macerals from coals of the Hanna formation, Wyoming, USA, *Int.J. Coal Geol.*, 7, 315-334.
- Teichmuller, M. and Ottenjahn, K., (1977), Liptinite und lipoide stoffe in einem erdolmuttergestein, *Erdolu. Kohle*, 30, 387-398.
- Teichmuller, M. and Wolf, M., (1977), Application of fluorescence microscopy in coal petrology and oil exploration, *J. Microscopy*, 109, 49-73.
- Valisolalo, J., Perkins, N., Chappe, B. and Albrecht, P. (1984), A novel sulfur-containing C-35 hopanoid in sediments, *Tetrahedron Letts.*, 25, 1183-1186.
- van de Meent, D., Brown, S.C., Philp, P. and Simoneit, B.R.T., (1980), Pyrolysis-high resolution gas chromatography and pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry of kerogens and kerogen precursors, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 44, 999-1013.
- Wakeham, S.F., Beier, J.A. and Clifford, C.H., 1991, Organic matter sources in the Black Sea as inferred from hydrocarbon distributions, In: Black Sea Oceanography (Eds., J.W.Murray and E.Izdar) pp319-341, NATO Adv. Studies Inst., Kluwer Acad. Publs., Dordrecht.
- Wakeham, S.F. and Beier, J.A., 1992, Fatty acid and sterol biomarkers as indicators of particulate matter source and alteration processes in the Black Sea, *Deep Sea Res.*, 38, Suppl.2, S943-S968.
- Youngblood, W.H. and Blumer, M., (1973), Alkanes and alkenes an marine benthic algae, *Marine Biology*, 8, 190-...
- Yücesoy,F., and Ergin,M., 1992. Heavy-metal geochemistry of surface sediments from the southern Black Sea shelf and upper slope. *Chemical Geology*, 99, pp.265-287.