

## Karadeniz’de son 3000 yıldaki ani çevresel değişimler

**Emin GÜNGÖR<sup>\*</sup>, M. Namık ÇAĞATAY**

*İTÜ Avrasya Yer Bilimleri Enstitüsü, Yer Sistem Bilimi Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul*

### Özet

*Bu çalışmada Batı Karadeniz havzasından çoklu karotiyer (multi-corer) sistemi ile alınmış toplam iki karotta jeokimyasal analizler uygulanarak, son 3000 yılda önemli ani oluşmuş doğal ve antropojen kökenli çevresel değişimler saptanmış ve bu değişimler <sup>210</sup>Pb yöntemi ve yayınlanmış <sup>14</sup>C verileri ile tarihlendirilmiştir. İki ayrı istasyonun 600 m (BS98-09) ve 1319 m (BS98-15) su derinliğinden alınan bu karotlarda <sup>210</sup>Pb radyoizotopunu kullanarak tayin edilen toplam kütle birikim hızı (MAR) sırasıyla 171.5 ve 71.3 g.m<sup>-2</sup>.y<sup>-1</sup> dir. Sedimentasyon hızı ise BS98-09 karotunda 72 cm.ky<sup>-1</sup> ve BS98-15 karotunda ise 24 cm.ky<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Son 125 yıl içerisinde BS98-15 istasyonundan alınan karotta toplam organik karbon ve karbonatın ortalama MAR değerleri 1.56 ve 24.26 g.m<sup>-2</sup>.y<sup>-1</sup> olarak bulunurken, BS98-09 istasyonundan alınan karotta ise toplam organik karbon ve karbonatın ortalama MAR değerleri 13.4 ve 48.1 g.m<sup>-2</sup>.y<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Sapropel biriminin en üst kısmında ise toplam organik karbon ve karbonatın ortalama MAR değerleri 3.43 ve 13.54 g.m<sup>-2</sup>.y<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. Metal (örneğin, Ba, Cu, Pb, Zn) konsantrasyonlarında son 80 yıl içerisinde çok hızlı bir artış gözlenmektedir. Baryum zenginleşmesinin her iki karotun üst kısmında, normal doğal seviyesinden 5-5.5 kat daha fazla olduğu ve bunun da Karadeniz’de artan ötrüfikasyondan kaynaklandığı sanılmaktadır. BS98-15 karotunun üst kısmında Zn, Cu ve Pb’nun zenginleşmesi normal doğal seviyelerinden sırasıyla 5, 2 ve 9 kat daha fazladır. BS98-09 karotun üst kısmında ise aynı elementler sırasıyla 3.6, 2.4 ve 2 kat daha fazladır.*

**Anahtar Kelimeler:** Karadeniz, kütle birikim hızı, organik karbon, karbonat, metaller.

<sup>\*</sup>Yazışmaların yapılacağı yazar: Emin GÜNGÖR. emingungor@yahoo.com; Tel: (212) 548 40 50.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Avrasya Enstitüsü Yer Sistem Bilimi Programı’nda tamamlanmış olan "Karadeniz’de son 3000 yıldaki çevresel ani değişimler" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 16.11.2005 tarihinde dergiye ulaştırılmış, 23.02.2006 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.03.2007 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

## Rapid changes in the ecological conditions of the Black Sea over the last 3 kyr

### Extended abstract

Geochemical studies of two cores from the western continental margin of the Western Black Sea Basin at water depths of 600 (BS98-09) and 1319 (BS98-15)m revealed naturally and anthropogenically driven environmental changes in the Black Sea over the last 3000 yr. These changes were dated using the  $^{210}\text{Pb}$  analysis of this study and published  $^{14}\text{C}$  data. The studied cores were obtained using a multi-corer during a cruise of the International Atomic Energy Agency (IAEA) in 1998.

Mass accumulation rates (MAR) based on  $^{210}\text{Pb}$  dating are  $171.5 \text{ g.m}^{-2}.\text{yr}^{-1}$  for BS98-09 and  $71.3 \text{ g.m}^{-2}.\text{yr}^{-1}$  for Core BS98-15, respectively. The considerably high MAR value in Core BS98-09 is in agreement with its location being closer to the Danube delta than that of Core BS98-15. The average MARs of total organic carbon (TOC) and carbonate during the last 125 yr in Core BS98-15 are 1.56 and  $24.26 \text{ g.m}^{-2}.\text{yr}^{-1}$ , whereas the corresponding values in Core BS98-09 are 13.41 and  $48.12 \text{ g.m}^{-2}.\text{yr}^{-1}$ . The MARs of TOC and carbonate in the upper part of the sapropel unit are 3.43 and  $13.54 \text{ g.m}^{-2}.\text{yr}^{-1}$  in Core BS98-15. Core BS98-15 includes a Coccolith Unit and the top of the underlying Sapropel Unit, whereas Core BS98-09 contains the Coccolith Unit only. The two units in Core BS98-15 have been deposited under anoxic conditions in the last 7500 yr BP (before present). The top of the Sapropel contains the “first coccolith band”, marking the first entry of *Emiliania huxleyi* in the Black Sea during the Holocene. The Coccolith Unit is microlaminated and consists of alternations of white *E. huxleyi* and dark organic-rich clay laminae. The unit in the studied cores contains 57.3-62.7% wt total carbonate and 3.5-4.1% wt total organic carbon (TOC). High carbonate content of this unit is almost totally made up of calcitic *E. huxleyi* coccoliths. The Sapropel Unit is an organic-rich black mud containing 26.3-36.1% wt carbonate and 5.6-10.4 % wt TOC.

The high  $\text{MAR}_{\text{CaCO}_3}$  value of the Coccolith Unit is caused by the presence of calcitic coccoliths and coccospheres of *E. huxleyi*. The average sedimentation rate, calculated for whole of the Coccolith Unit

using the 2000 yr (corrected)  $^{14}\text{C}$  age of Coccolith/Sapropel boundary (Arthur and Dean, 1999) and assuming a linear sedimentation rate, was found to be 1.5 to 3 times lower than the sedimentation rates for the last 125 years computed from the  $^{210}\text{Pb}$  data. This indicates that the sedimentation rate has not been constant during the last 2000 years and that it increased drastically especially in the last few hundred years as a result of human impact in the form of deforestation and agricultural activities. The “first coccolith band”, dated 2000 yr BP (present before) by Arthur and Dean (1999) and 2720 BP by Jones and Gagnon (1994), marks the first appearance of *E. huxleyi* in Holocene. This was an important event in the oceanographic and sedimentological history of the Black Sea, causing a large carbonate flux to the seafloor. Colonization of the Black Sea surface waters by *E. huxleyi* at about 2000 yr BP was most probably because of the increase in the sea surface salinity to a threshold value of 11‰ that is needed for the survival of these organisms (Paasche, 2002).

A period of highest carbonate deposition, corresponding to high *E. huxleyi* production, was observed in both cores at different core depths. According to the  $^{210}\text{Pb}$  dating, these depths correspond approximately to AD 1700, with the carbonate peak widths corresponding to a period of about 100 years between AD 1750-1650. This time period can be correlated by the “Late Maunder Minimum”, the coldest phase of the “Little Ice Age”, which was characterized by glacier advances in Northern and Southern Hemispheres, average annual temperatures 1-2°C lower than the present, and an increased precipitation in most of Europe.

Metals (Ba, Cu, Pb, Zn) show sharp increases in concentrations towards the top of the cores. Barium enrichment is 5-5.5 times the background values in both cores, attesting to the increased eutrophication of the Black Sea. Zn, Cu and Pb enrichments at the top of the cores are 5, 2 and 9 times the background values in Core BS98-15 and about 3.6, 2.4 and 2 times in Core BS98-09, showing the strong industrial metal pollution of the Black Sea sediments in the last 80 years.

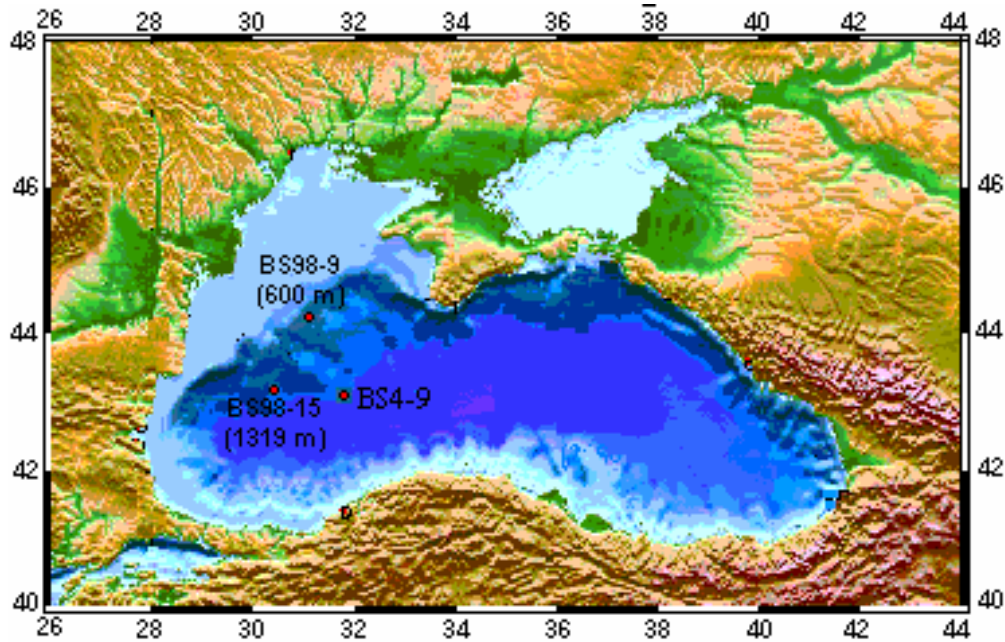
**Keywords:** Black Sea, holocene sediment, organic carbon, carbonate, metals.

## Giriş

Maksimum 2250 m derinliğe sahip olan Karadeniz dünyanın en büyük oksijensiz (anoxic) denizidir (Şekil 1). Takriben 100-150 m derinliğinde oksijenli ve az tuzlu (yaklaşık ‰18) üst su tabakası, daha derinde H<sub>2</sub>S içeren oksijensiz özelliğe sahip alt su tabakası ile bunlar arasında çeşitli biyokimyasal ve redoks reaksiyonlarının olduğu yaklaşık 40-50 m kalınlığında bir geçiş zonu (suboxic) mevcuttur (Murray vd., 1989; Oğuz vd., 2002). Karadeniz’in Holosen dönemine ait sedimentleri üç birimden ibarettir (Ross ve Degens, 1974; Çağatay, 1999). Bu birimler, karotun üst kısmından başlayarak tabana doğru; 1) lamine (ince tabakalı) Coccolithic marl Birimi (Kokolit Birimi veya Birim I), 2) organik madde açısından zengin, mikro-lamine sapropelik bir birim (Sapropel Birimi veya Birim II) ve 3) tatlı-acı su göl ortamında çökelmiş Lutite Birimidir (Birim III). Üstteki iki birim, Akdenizin tuzlu sularının Çanakkale ve İstanbul Boğazları vasıtasıyla Karadeniz’i istila etmesi sonrasında depolanmıştır (Ross ve Degens, 1974; Jones ve Gagnon, 1994; Ryan vd., 1997; Arthur ve Dean, 1999; Ryan vd., 2003).

Jones ve Gagnon (1994) tarafından <sup>14</sup>C ile yapılan tarihlendirme çalışmalarında BirimI/BirimII ve BirimII/BirimIII arasındaki sınırların yaşları sırasıyla 2720 ve 7900 yıl olarak tayin edilmiştir (Tablo 1). Daha sonra Arthur ve Dean (1999) tarafından aynı sınırlar benzer teknikler kullanılarak 2000 ve 7800 yıl olarak tayin edilmiştir. Bazı araştırmacılar ise bir siyah ve bir beyaz tabakanın 1 yılı temsil ettiğini varsayarak kullandıkları “varv” tekniği ile bu sınırların yaşlarını 1000-1600 yıl ve 4000-5100 yıl aralığında hesaplamışlardır (Degens vd., 1978; Degens ve Stoffers, 1980; Calvert vd., 1987; Duman, 1994). Fakat varv tekniğinin, <sup>210</sup>Pb kullanılarak yapılan tarihlendirme ve sediment trap çalışmaları ile karşılaştırıldığında doğru sonuç vermediği görülmüştür (Buesseler vd., 1987; Honjo vd., 1987; Crusius ve Anderson, 1992).

Bu çalışmada, Batı Karadeniz’in kıta sahanlığından alınan (BS98-09, BS98-15) iki sediment karotunda (Şekil 1) sediment (SR) ve toplam kütle birikim hızı (MAR<sub>SED</sub>), toplam organik karbon (TOC), toplam karbonat ve metal dağılımları (Ba, Cu, Pb, Zn) incelenmiştir.



Şekil 1. BS98-09 ve BS98-15 karotlarının alındıkları lokasyonlar (BS4-9 ise Buesseler ve Benitez (1994)’in inceledikleri karotun alındığı lokasyon)

Sediment karotlarının yaşlandırılması  $^{210}\text{Pb}$  yöntemi ile yapılmıştır. Buna dayanarak, BirimI'in üstü için  $\text{MAR}_{\text{TOC}}$  ve  $\text{MAR}_{\text{CaCO}_3}$  değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca BirimI/BirimII sınırı için yayınlanmış kalibre  $^{14}\text{C}$  yaşları kullanılarak BirimII'nin üstü için  $\text{MAR}_{\text{TOC}}$  ve  $\text{MAR}_{\text{CaCO}_3}$  değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar iklim değişimi ile metal kirliliği ve tarihçesi açısından yorumlanmıştır.

Tablo 1. Karadeniz'de holosen yaşlı çökel istifinin kronolojisi

Stratigrafik seviye	Yaş (yıl)	Metod	Kaynak
Sapropel	7090±180	$^{14}\text{C}$	Ross ve Degens (1974)
Birimi tabanı (BirimII/III sınırı)	6600	$^{14}\text{C}$	Calvert vd. (1987)
	7540±130	$^{14}\text{C}$	Jones ve Gagnon (1994)
	7800	$^{14}\text{C}$	Arthur ve Dean (1999)
	5083	Varv sayımı	Degens ve Stoffers (1980)
İlk Kokolit bandı	3450±120	$^{14}\text{C}$	Ross ve Degens (1974)
	2720±160	$^{14}\text{C}$	Jones ve Gagnon (1994)
	2000	$^{14}\text{C}$	Arthur ve Dean (1999)
	1633	Varv sayımı	Hay vd. (1991a)
Son Kokolit istilas ve sürekli Kokolit Birimi(I) başlangıcı	3200±140	$^{14}\text{C}$	Ross ve Degens (1974)
	1635±60	$^{14}\text{C}$	Jones ve Gagnon (1994)
	998	Varv sayımı	Degens ve Stoffers (1980)
	1256	Varv sayımı	Hay vd. (1991a)

### Malzeme ve yöntem

BS98-09 (44°28.118'N, 31°15.178'E, 600 m derinlik) ve BS98-15 (43°29.094'N, 30°42.367'E, 1319 m derinlik) karotları, Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı'nın (IAEA) Batı Karadeniz'de düzenlediği CRUISE98 RADEUX isimli bilimsel sefer sırasında temin edilmiştir (Şekil 1). Karotlar, MARK II 400 multicorer kullanılarak

sulu çamurlu üst kısmı ile birlikte bozulmadan alınmıştır. Daha sonra 1 cm'lik dilimler halinde örnekler hazırlanmıştır.

Laboratuvara getirilen örneklerin ilk olarak yaş ağırlıkları tayin edilmiş ve daha sonra örnekler dondurularak kurutma (freeze-drier) yöntemi ile kurutulmuştur. Kurutma işlemi, örnekler sabit ağırlığa gelinceye kadar devam etmiştir. Tarihleme yönteminde  $^{210}\text{Pb}$ 'dan meydana gelen  $^{210}\text{Po}$  radyonüklidinin 5.30 Mev'deki ( $T_{1/2}$  : 138 gün) alfa enerjisinden yararlanılmıştır. Bunun için de çevreden gelen ve numunede olması beklenen  $^{210}\text{Po}$  radyonüklidlerinin bozulması için en az 5 yarı ömür (yaklaşık 2 yıl) beklenmiştir. Daha önceden kurutulmuş ve öğütülmüş örnekler tartılarak (yaklaşık 0.3 g) teflon kaplara transfer edilmiş ve örnekler bilinen miktarda (~2 dpm/ml)  $^{209}\text{Po}$  izleyici katılmıştır. Örnekler, konsantre  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HF}$  ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  kimyasalları kullanılarak ısıtıcı üzerinde çözdürülmüştür. Çözdürme işlemi tamamlanan örnekler, kuruma noktasına gelinceye kadar buharlaştırılmış ve konsantre  $\text{HCl}$  ile yıkanmıştır. Bu işlem nitrat tuzlarının ortamdaki tamamen uzaklaştırılması için birkaç kez tekrarlanmıştır. Daha sonra örnekler 0.5M  $\text{HCl}$  çözeltisi içine alınmış ve her bir örneğe 50 mg/ml askorbik asit ilave edilerek 8 saat boyunca polonyumların kaplama işlemi yapılmıştır.

Kaplama işlemi tamamlandıktan sonra, örnekler saf su ile yıkanarak, daha önceden etiketlenmiş zarflara yerleştirilmiştir. ORTEC marka alfa spektrometresi kullanılarak örneklerin analizleri yapılmıştır. Sayım süresi, %5'lik mutlak standart hatanın altına incek şekilde ayarlanmıştır. Her bir örneğe ait kimyasal verim yaklaşık %80 civarındadır. Sonuçların güvenilirliğini sağlamak amacıyla IAEA'nın düzenlediği karşılaştırılmalı analiz çalışmasında BS-1 örneği analiz edilmiş ve elde edilen sonuçlar, referans değeri ile birlikte Tablo 2'de verilmiştir.

Ayrıca analizlerin güvenilirliğini temin etmek için IAEA-135 standardı kullanılarak doğrulama ve tekrarlanabilirlik testleri de yapılmış olup sonuçlar Tablo 3'te verilmektedir

Tablo 2. BS-1 IAEA Standardı kullanarak  $^{210}\text{Pb}$  için yapılan karşılaştırmalı analiz sonuçları

örnek adı	Bulunan aktivite (Bq/kg)	Referans değeri (Bq/kg)	Alt limit (Bq/kg)	Üst limit (Bq/kg)
BS-1	20.72±1.36	18.8	15.8	21.8
BS-1	20.15±1.17	18.8	15.8	21.8

Sediment birikim hızı fazlalık veya desteksiz (excess veya unsupported)  $^{210}\text{Pb}$  yoluyla hesaplanır. Sedimentteki  $^{226}\text{Ra}$ 'dan kaynaklanan destekli (supported)  $^{210}\text{Pb}$  ise karotun alt kısmında fazlalık(excess)  $^{210}\text{Pb}$ 'un bittiği yerden başlar ve aşağıya doğru ortalama değeri sabit olacak şekilde devam eder. Bu ortalama değer herbir örneğin toplam aktivitesinden çıkartılarak fazlalık  $^{210}\text{Pb}$  değeri tayin edilir. BS98-09 ve BS98-15 karotlarındaki destekli (supported)  $^{210}\text{Pb}$  değerleri sırasıyla 38 Bq/kg ve 30 Bq/kg olarak bulunmuştur.

Tablo 3. IAEA-135 Sediment standardı ile yapılan doğruluk ve tekrarlanabilirlik testleri

Analiz No	Aktivite (Bq/kg <sup>-1</sup> )	Açıklama
1	48.7±3.7	IAEA 135 standardı analiz edilmiştir.
2	41.6±3.9	
3	43.2±3.7	Referans değer : 58 Bq/kg Alt limit : 42.2 Bq/kg Üst limit : 54.1 Bq/kg
4	48.3±3.3	
5	68.6±8.7	
6	53.1±6.5	
7	48.6±3.7	

Bioturbasyonun olmadığı ve sediment su arakesitindeki sediment birikim hızının (MAR; g.cm<sup>-2</sup>.y<sup>-1</sup>) sabit olduğu kabul edilirse  $^{210}\text{Pb}$  aktivitesi,  $A_{\text{Pb-210}}(t)$ , ile kütle derinliği  $m$  (g.cm<sup>-2</sup>) arasında aşağıdaki ilişki yazılabilir :

$$A_{\text{Pb-210}}(t) = \frac{F_{\text{Pb-210}}}{\text{MAR}} \cdot e^{-\lambda m / w} = A_0 e^{-\lambda t} \quad (1)$$

Burada  $A_{\text{Pb-210}}$  t zamanındaki aktivite değerini,  $A_0$  (t=0) anındaki aktivite değerini,  $F_{\text{Pb-210}}$  yüzeydeki  $^{210}\text{Pb}$  akısını, MAR kütle birikim hızını,  $m$  kütle derinliğini,  $w$  kütle derinlik sabitini,  $\lambda$

$^{210}\text{Pb}$  için radyoaktif bozunma sabitini (0.693/22.26 yıl) ve t yıl olarak zamanı göstermektedir. Fazlalık (excess)  $^{210}\text{Pb}$  değerlerinin kütle derinliğine karşı grafiği çizilirse elde edilecek doğrunun eğimi  $-\lambda/w$  ve y eksenini kestiği noktada  $F_{\text{Pb-210}}/w$  olarak bulunur.

TOC analiz için sediment örnekleri 1N HCl çözeltilisinde asitlendirilmiş ve Carlo Erba EA-1108 Model CHN element analizörü kullanılmıştır. Örnek 1000°C de yakıldıktan sonra, gaz kromatografi yardımıyla gaz karışımları birbirinden ayrılmış ve termal iletken bir dedektör kullanılarak TOC ölçülmüştür. Toplam karbonat analizlerinde ise, örneklerin 4M HCl ile muamele edilmesi sonucu oluşan CO<sub>2</sub> hacminin ölçülmesi yöntemi kullanılmıştır (Loring ve Rantala, 1992). Örnekler toplam asit karışımı (HF, HCl ve HNO<sub>3</sub>) ile çözüldükten sonra, örnek içindeki metal (Al, Ba, Cu, Pb, ve Zn) değerleri ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy) ile tayin edilmiştir. Bu metodların tekrarlılığı %95 güvenilirlik aralığında %5'den daha küçüktür. Doğruluğu uluslararası standartlarla denetlenmiştir. Tane boyutu etkisini azaltmak için metaller Al ile normalize edilmiştir.

Toplam sediment, toplam organik karbon (TOC; %ağırlık) ve toplam karbonat (%ağırlık) için MAR (g.m<sup>-2</sup>.y<sup>-1</sup>) değerleri aşağıda verilen denklem ile hesaplanır;

$$\text{MAR} = \text{TOC}_{(\text{CaCO}_3)} / 100 \times \text{SR} \times (1 - \rho) - (1.02 \times \Phi / 100) \quad (2)$$

Burada; SR = sedimentasyon hızı (cm.ky<sup>-1</sup>),  
Φ = gözeneklilik (%),  
ρ = yoğunluk, g/cm<sup>3</sup>.

## Deneysel çalışma sonuçları

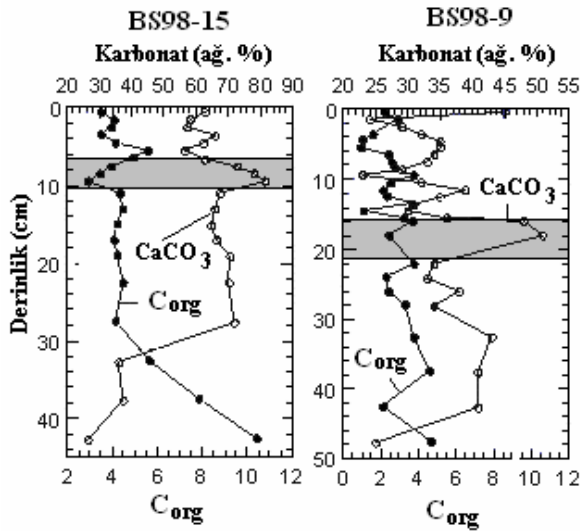
### Sediment karotları

BS98-15 karotu 32 cm kalınlığındaki ince laminalı Kokolit Birimi ile bu birimin altında oksijensiz ortamda çökelmiş Sapropel Birimini içermektedir. BS98-09 karotu ise 49 cm uzunluğunda olup, sadece Kokolit Birimini içermektedir (Şekil 2). BS98-15 karotunun üst 32 cm'lik

kısmı 1 mm ve daha ince beyaz Kokolite laminaları ile organik maddece zengin siyah killi çamur laminalarının ardalanmasından oluşmuştur. Kokolite Biriminin hemen altındaki Sapropel Birimi ise koyu gri-siyah renkte ve organik maddece zengin koyu gri-siyah bir çamurdan oluşmuştur. Bu birimin içinde 35-37 cm aralığında Kokolite bandı bulunmaktadır. Bu bant Kokolite'lerin Holosende Karadeniz'i ilk istila ettiği dönemi temsil etmektedir. Bu olayın kalibre edilmiş  $^{14}\text{C}$  yaşı Ross ve Degens'a (1974) göre Günümüzden Önce (G.Ö.)  $3450 \pm 120$ , Jones ve Gagnon'a (1994) göre G.Ö.  $2720 \pm 160$  ve Arthur ve Dean'a (1999) göre G.Ö. 2000 yıldır (Tablo 1). Bu çalışmada yakın zamanda gerçekleştirilmiş olan Arthur ve Dean'in (1999) değeri kabul edilmiştir.

Kokolite Biriminin toplam karbonat miktarı %57.3-81.3 arasında ve  $C_{\text{org}}$  miktarı %2.9-5.6 arasında değişmektedir. Sapropel Biriminde ise toplam karbonat %26.2-37.1 ve  $C_{\text{org}}$  %5.6-0.4 aralıklarında değişmektedir (Şekil 2).

BS98-09 karotundaki çökel istifi Kokolite ve organik maddece zengin killi laminaların ardalanmasından meydana gelmiştir. Bu karotun Kokolite Birimindeki toplam karbonat miktarı %23-51 ve  $C_{\text{org}}$  miktarı %0.9-4.7 arasında değişmektedir (Şekil 2).



Şekil 2. BS98-15 ve BS98-09 karotlarında TOC ve karbonat profilleri

Maksimum karbonat miktarları BS98-15 karotunda 9.5 cm'de, BS98-09 karotunda ise 18 cm karot derinliğinde görülmektedir (Şekil 2). Bu değerler yüksek Kokolite üretiminin olduğu bir dönemi temsil etmektedir. Bu dönemin yaşı ve iklimle olan ilişkisi aşağıda tartışılmıştır.

### Toplam sediment, organik karbon ve karbonat kütle birikim hızları

BS98-09 ve BS98-15 karotlarındaki fazla  $^{210}\text{Pb}$  değerlerinin derinlikle azaldığı görülmüştür (Şekil 3). Denklem 1 kullanılarak, BS98-09 ve BS98-15 karotları için sedimentasyon hızı (SR) sırasıyla  $72 \text{ cm.ky}^{-1}$  ve  $24 \text{ cm.ky}^{-1}$  olarak bulunurken, toplam kütle birikim hızı (MAR) ise  $171.5 \text{ g.m}^{-2}.\text{y}^{-1}$  ve  $71.25 \text{ g.m}^{-2}.\text{y}^{-1}$  olarak bulunmuştur. BS98-09'daki sedimentasyon hızının BS98-15'deki sedimentasyon hızına göre yaklaşık 3 kat daha fazla olduğu görülmektedir. BS98-09'da daha yüksek sedimentasyon hızı, bulunduğu yerin önemli bir sediment kaynağı olan Tuna Nehri Deltası'na olan yakınlığı ile ilişkilidir.

BirimI/BirimII arasındaki sınır yaşının  $^{14}\text{C}$  ile yapılan yaş tayinine göre 2000 yıl (Arthur ve Dean, 1999) ve karotun üst kısmından BirimI/BirimII sınırına kadar lineer bir sedimentasyon hızı olduğu kabul edilerek BS98-09 ve BS98-15 karotlarında BirimI için sedimentasyon hızı sırasıyla  $25$  ve  $16.3 \text{ cm.ky}^{-1}$  olarak bulunmuştur (Şekil 3, Tablo 4).

Tablo 4. Sedimentasyon hızı (SR), organik karbon ve karbonat birikim hızları

Karot	Birim	TOC (% ağ.)	Karbonat (% ağ.)	SR ( $\text{cm.ky}^{-1}$ )
BS98-09	I	2.05	31.90	72 <sup>+</sup>
		0.93-2.92	23.0-45.0	
BS98-15	I	3.83	59.50	24 <sup>+</sup>
		3.51-4.05	57.3-62.7	
BS98-15	II	7.96	33.20	16.3 <sup>x</sup>
		5.6-10.4	26.3-36.1	

<sup>+</sup>SR: Bu çalışmada  $^{210}\text{Pb}$  yöntemi ile; <sup>x</sup>SR: Arthur ve Dean (1999) tarafından  $^{14}\text{C}$  yaş sonuçları ile bulunan değerler.

Ortalama 2000 yıl boyunca hesaplanan bu oranlar,  $^{210}\text{Pb}$  ile son 125 yıl için hesaplanan oranlara göre 1.5 ve 3 kez daha küçüktür. Buradan son 2000 yıl içerisinde meydana gelen sedimentas-

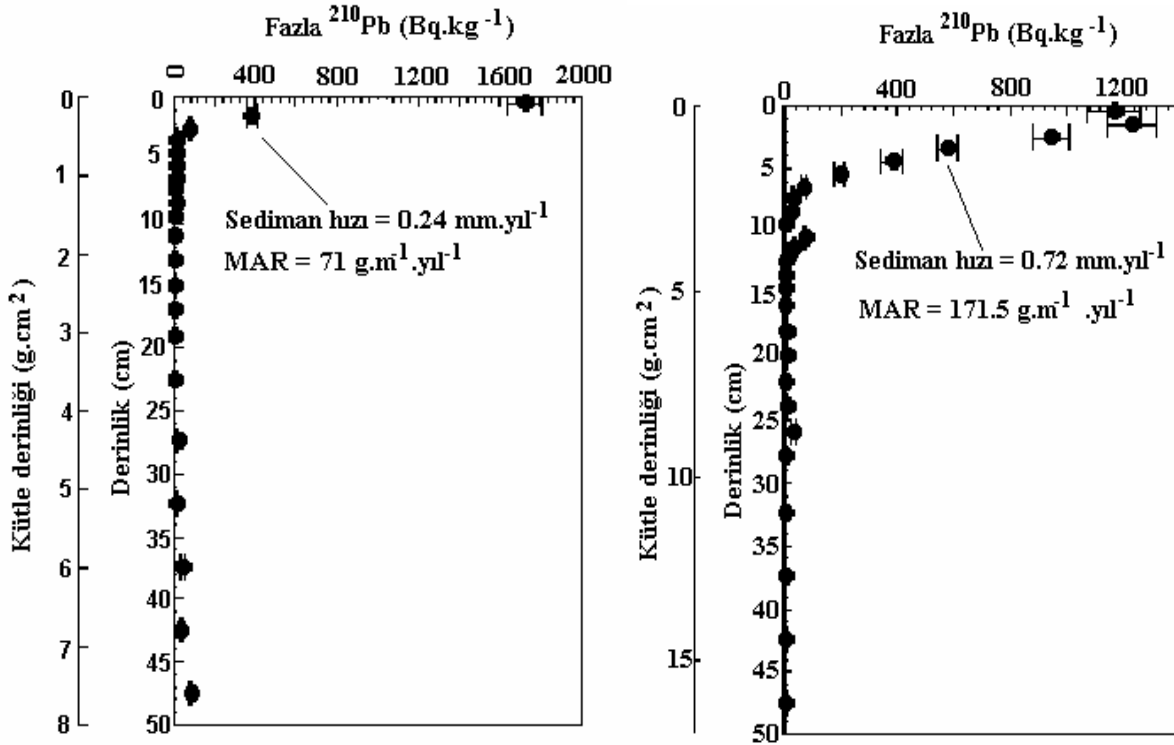
yon hızının sabit olmadığı ve muhtemelen son birkaç yüzyıl içerisinde insan etkilerinden dolayı önemli bir oranda arttığı tahmin edilebilir.

Calvert vd. (1991) Batı Karadeniz'in 2087 m su derinliğinden aldıkları karotta (Şekil 1, BS4-9)  $^{14}\text{C}$  kullanarak yaptıkları çalışmada son 2000 yılın ortalaması olan toplam kütle birikim değerini  $38.7 \text{ g.m}^{-2}.\text{y}^{-1}$  olarak tayin etmişlerdir. Bununla beraber Buesseler ve Benitez (1994) aynı karotta (BS4-9)  $^{210}\text{Pb}$  ile yaptıkları çalışmada yaklaşık son 125 yıl için ortalama toplam kütle birikim değerini  $69\pm 3 \text{ g.m}^{-2}.\text{y}^{-1}$  olarak bulmuşlardır. Kütle birikim hızlarındaki bu fark yakın zamanda sedimantasyon hızındaki önemli bir artışı göstermektedir. Buesseler ve Benitez'in (1994) MAR değeri, bu çalışmada bulunan  $71.25 \text{ g.m}^{-2}.\text{y}^{-1}$  MAR değerine benzerdir. BS98-15 karotunda son 125 yılı temsil eden karotun en üst 3 cm'sinde ortalama  $\text{MAR}_{\text{TOC}}$  ve  $\text{MAR}_{\text{CaCO}_3}$  değerleri sırasıyla 1.57 ve  $24.26 \text{ g.m}^{-2}.\text{y}^{-1}$  olarak bulunurken, BS98-09 karotunda ise buna karşılık gelen  $\text{MAR}_{\text{TOC}}$  ve  $\text{MAR}_{\text{CaCO}_3}$  değerleri 13.41 ve  $48.12 \text{ g.m}^{-2}.\text{y}^{-1}$  olarak bulunmuştur (Tablo 5).

$\text{MAR}_{\text{SED}}$  değerleri ile  $\text{MAR}_{\text{TOC}}$  ve  $\text{MAR}_{\text{CaCO}_3}$  değerlerinin toplamı arasındaki fark silisli kırıntı malzeme miktarını vermektedir. BS98-09 karotundaki bu kırıntı malzemesi BS98-15 karotuna göre 3.3 kez daha fazladır. BirimI/BirimII sınırının yaşı 2000 yıl olarak alındığında (Arthur ve Dean, 1999), BS98-15 karotunda BirimI için ortalama sedimantasyon hızı  $16.25 \text{ cm.kyr}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Bu sedimantasyon hızını kullanarak, sapropel biriminin üst kısmı için ortalama  $\text{MAR}_{\text{TOC}}$  ve  $\text{MAR}_{\text{CaCO}_3}$  değerleri ise 3.43 ve  $13.54 \text{ g.m}^{-2}.\text{y}^{-1}$  olarak bulunmuştur (Tablo 5).

Tablo 5.  $\text{MAR}_{\text{TOC}}$  ve  $\text{MAR}_{\text{CaCO}_3}$  değerleri

Karot	Birim	$\text{MAR}_{\text{SED}}$	$\text{MAR}_{\text{TOC}}$	$\text{MAR}_{\text{CaCO}_3}$
BS98-0	I	171.5	13.4	48.1
			5.86-20.4	11.36-67.23
BS98-1	I	71.3	1.57	24.3
			1.35-1.84	21.90-26.81
BS98-1	II	-	3.43	13.5
			2.65-4.09	10.31-17.06



Şekil 3. BS98-15 (sol) ve BS98-09(sağ) karotlarında fazla (Excess)  $^{210}\text{Pb}$ 'un grafiği

Sapropel birimindeki  $MAR_{TOC}$  değeri BirimI'deki  $MAR_{TOC}$  değerine nazaran 2.2 kez daha fazla ve  $MAR_{CaCO_3}$  ise BirimI'deki  $MAR_{CaCO_3}$  değerine nazaran 1.8 kez daha azdır. BirimI'deki yüksek  $MAR_{CaCO_3}$  değeri genellikle yaz ve sonbahar aylarında çoğalan ve sedimentte beyaz ince lamine tabakayı oluşturan *E. huxleyi* türündeki Kokolit'lerden kaynaklanmaktadır. Bu organizmalar Karadeniz'i ilk defa 2000-3000 yıl öncesinde ve muhtemelen Karadeniz'de üst su tuzluluk değerinin %11'lik eşik seviyesini aştıktan sonra istila etmişlerdir.

### **Karbonat değerleri ve iklim değişimi**

Toplam karbonat değerlerinin BS98-15 karotunda 9.5 cm'de ve BS98-09 karotunda ise 18 cm'de en yüksek değerlere ulaştığı görülmektedir (Şekil 3). Bu derinlikler,  $^{210}Pb$  ile yapılan tarihlendirme metoduna göre takriben M.S 1700 yılına tekabül etmektedir. Karotlarda bu olayın 100 yıl boyunca sürdüğü ve "Küçük Buzul Devri (M.S 1300-1900)" olarak isimlendirilen periyodun en soğuk bölümü (Late Maunder Minimum) (Pfister, 1994; Lutherbacher vd., 2001) ile çakıştığı görülmektedir. "Küçük Buzul Devri"nin özellikle en soğuk dönemi olan "Late Maunder Minimum" genellikle Kuzey ve Güney Yarıküredeki buzulların ilerlemesi ile karakterize edilir. Avrupa'nın şu anda sahip olduğu iklim koşullarına nazaran "Late Maunder Minimum" döneminde kış ve ilkbahar ayları daha fazla soğuk, yaz ayları ise daha az soğuk ve yağışlıdır (Matthews ve Karlén, 1992; Magny, 1993; Pfister, 1994; Luckman, 1995; Rumsby ve Macklin, 1996; Carlson vd., 1999; Grove, 2001; Chapron vd., 2002; Lutherbacher vd., 2001). Bu veriler, "Late Maunder Minimum" döneminde iklimdeki değişimin, Karadeniz'de oşyonografik ve hidrografik şartları değiştirerek, Kokolit üretimini artırdığını göstermektedir. "Late Maunder Minimum" gibi soğuk dönemlerde su dolaşımındaki artışın üst suya besin maddesi girdisini artırarak, genel olarak birincil üretimle birlikte *E. huxleyi* üretiminde yükselmelere neden olduğu bilinmektedir (Hay vd., 1991b; Gulin, 2000; Paasche, 2002; Oğuz, 2005).

### **Metal kirliliği ve tarihçesi**

Baryum organik üretimin önemli bir belirteçidir (Bishop, 1988; Wefer vd., 1999; Gingele, 1999).

Bu elementin BS98-15 karotunun üst 2 cm'sinde hızla yükselerek alttaki normal seviyesinden 5 kat daha fazla olduğu görülmektedir (Şekil 4). Bu yüksek derecedeki artışın  $^{210}Pb$  tarihlendirmesine göre yaklaşık son 80 yıl içerisinde organik üretimden (ötrüfikasyon) kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Sapropel Biriminin üst kısmında alüminyum ile normalize edilen Ba değerlerin yüksek olması, sapropel oluşumu sırasında daha fazla organik madde üretiminden kaynaklanmıştır.

BS98-15 karotun üst kısmında Cu, Pb ve Zn profilleri de benzer keskin zenginleşmeleri göstermektedir (Şekil 4). Zn, Cu ve Pb metalleri için zenginleşme doğal seviyelerine nazaran sırasıyla 5, 2, ve 9 kez daha fazladır. Bu elementlerin karot derinliği ile değişimi, karotların orta ve alt kısımları boyunca benzer davranışlar göstermektedir. BS98-09 karotunda da BS98-15 karotuna benzer eğilimler görülmektedir (Şekil 5). BS98-09 karotunda alttaki doğal seviyelerine göre Ba 4.5, Cu 2.4, Zn 3.6, ve Pb ise 2 kat daha fazla zenginleşmiştir. BS98-15 ve BS98-09 karotlarındaki metal dağılım değerleri, Karadeniz'de son 80 yıl boyunca artan organik üretimi ve endüstriyel metal kirliliğini göstermektedir.

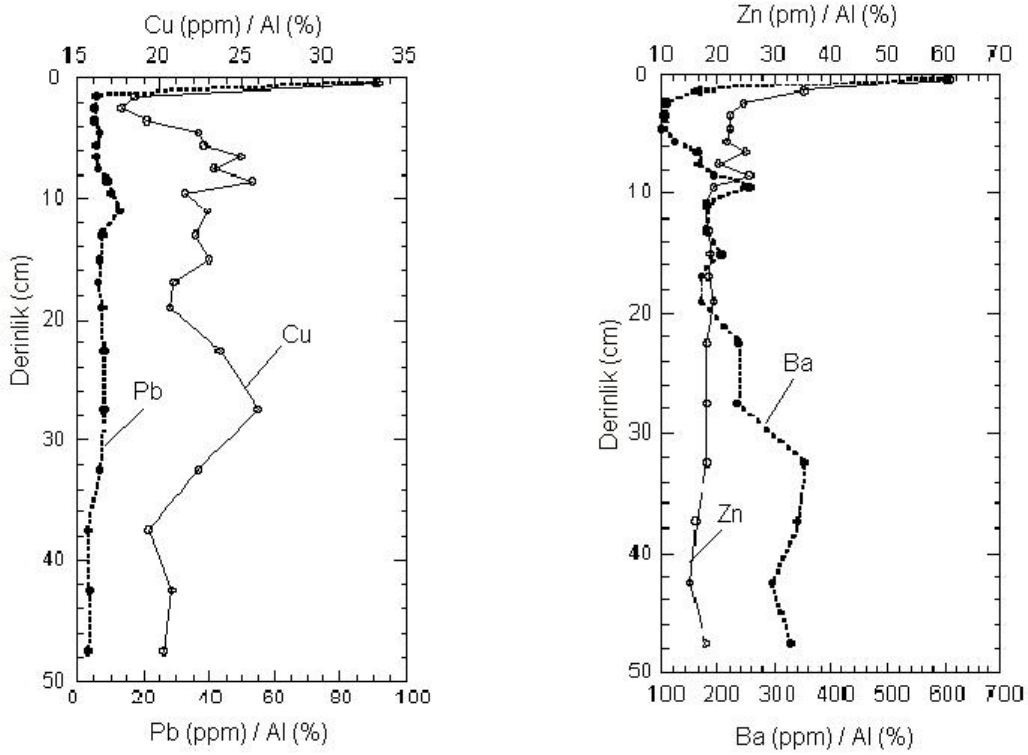
### **Sonuçlar**

Karadeniz'de son 3000 yıl boyunca dört önemli ani çevresel değişim olduğu söylenebilir. Bunlar:

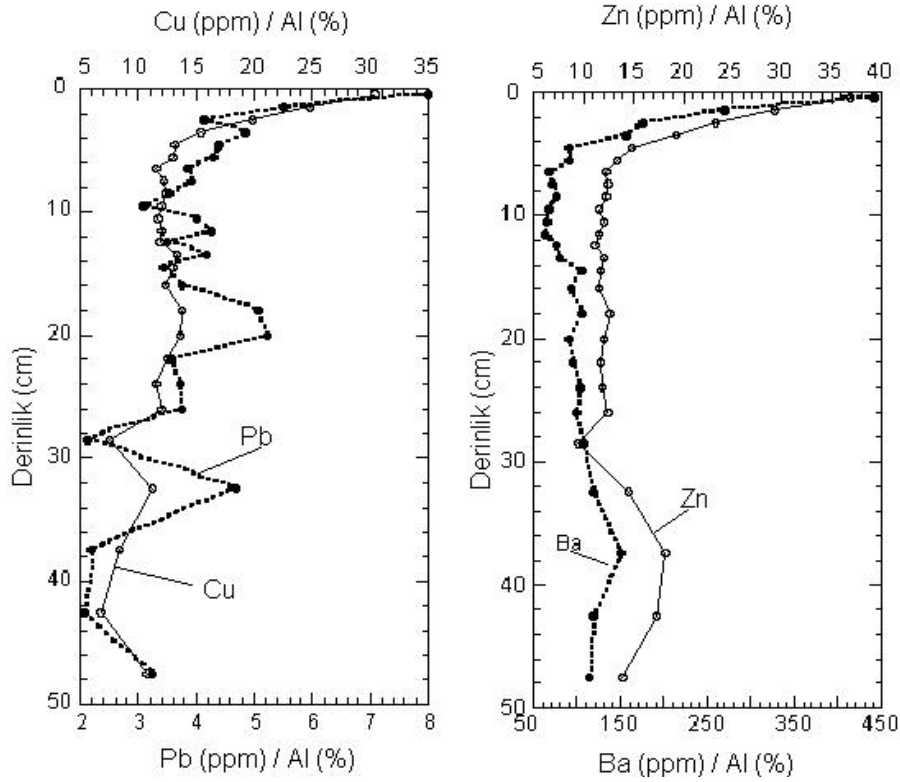
(1) Yaklaşık 2700 yıl önce Karadeniz'de yüzey suyu tuzluluğu ~11 ppt değerine ulaşarak, *E. huxleyi* türü organizmaların yaşaması için uygun bir ortam haline gelmiştir. Bunun sonucu o zamana kadar çökelen Sapropel yerine Kokolitik çamur birimi çökelmeye başlamıştır.

(2)  $^{210}Pb$  yöntemi ile yapılan tarihlendirme çalışmalarında, son 100-125 yıl için hesaplanan sediment kütle birikim hızı (MAR), Karadeniz'in batı kıta yamacından alınan BS98-09 ve BS98-15 karotları için sırasıyla  $171.5 \text{ g.m}^{-2}.\text{y}^{-1}$  ( $72 \text{ cm.ky}^{-1}$ ) ve  $71.3 \text{ g.m}^{-2}.\text{y}^{-1}$  ( $24 \text{ cm.ky}^{-1}$ ) olarak bulunmuştur. Yaklaşık son yüzyılın ortalaması olarak hesaplanan bu değerler,  $^{14}C$  yaşına göre hesaplanan son birkaç bin yıllık ortalamanın çok üzerindedir. Bu farklılık, büyük bir olasılıkla





Şekil 4. BS98-15 karotunda Al ile normalize edilen metallerin derinlik boyunca dağılımları (metal/Al x 10<sup>-4</sup>)



Şekil 5. BS98-09 karotunda Al ile normalize edilen metallerin derinlik boyunca dağılımları (metal/Al x 10<sup>-4</sup>)

son birkaç yüzyılda çevre üzerinde özellikle insan aktivitelerinin neden olduğu erozyon hızındaki artıştan kaynaklanmıştır.

(3) Kokolit üretimi M.S.1700 yılı civarında 100 yıllık bir zaman dilimi boyunca artmıştır. Bu zaman dilimi, “Küçük Buzul Devri” döneminin en soğuk safhası olan “Late Maunder Minimum (AD1645-1715)” periyoduna karşılık gelmektedir. Bu soğuk dönemde Karadeniz’i etkileyen okyanus-atmosfer etkileşmesi göreceli olarak yüksek Kokolit üretimine neden olmuştur.

(4) Ba, Cu, Pb ve Zn gibi metallerin konsantrasyonlarında son 80 yıl içerisinde önemli artışlar meydana gelmiştir. Ba, organik üretimin artışı gösteren önemli bir veridir (Bishop, 1988; Wefer vd. 1999; Gingele, 1999). Karotlarda son 80 yıldaki Ba zenginleşmesi doğal seviyesine göre yaklaşık 4-5 kat daha fazladır. Karotlar boyunca metal değerlerinin değişimi, Karadeniz’in son 80 yıl boyunca yoğun bir şekilde ötrüfikasyon ve metal kirliliği ile karşı karşıya kaldığını göstermektedir.

## Kaynaklar

- Arthur, M.A. ve Dean, W.E., (1999). Organic-matter production and preservation and evolution of anoxia in the Holocene Black Sea, *Paleoceanography*, **13**, 395-411.
- Bishop, J.K.B., (1988). The barite-opal-organic carbon association in oceanic particulate matter, *Nature*, **332**, 341-343.
- Buesseler, K.O. ve Benitez, C.R., (1994). Determination of mass accumulation rates and sediment radionuclide inventories in the deep Black Sea, *Deep-Sea Research*, **41**, 1605-1615.
- Buesseler, K.O., Livingston, H.D., Honjo, S., Hay, B.J., Manganini, S.J., Degens, E., Ittekkot, E., Izdar, E., ve Konuk, T., (1987). Chernobyl radionuclides in a Black Sea sediment trap, *Nature*, **329**, 825-828.
- Calvert, S.E., Vogel, J. S. ve Southon, J.R. (1987). Carbon accumulations rates and the origin of the Holocene sapropel in the Black Sea, *Geology*, **15**, 918-921.
- Calvert, S. E., Karlin, R. E., Toolin, L. J., Donahue, D. J., Southon, J. R ve Vogel, J. S., (1991). Low

- Organic-Carbon accumulation rates in the Black Sea sediments, *Nature*, **350**, 6320, 692-695.
- Carlson, P.R., Cowan, E.A., Powell, R.D. ve Cal, J., (1999). Growth of a post—Little Ice Age submarine fan, Glacier Bay, Alaska. *Geology-Marine Letters*, **19**, 227-236.
- Chapron, E., Desmet, M., De Putter, T., Loutre, M.F., Beck, C. ve Deconick, J.F., (2002). Climatic variability in northwestern Alps, France, as evidenced by 600 years of terrigenous sedimentation in Lake Bourget. *The Holocene*, **12**, 177-185.
- Crusius, J. ve Anderson, R.F., (1992). Inconsistencies in accumulation rates of Black Sea sediments inferred from records of laminae and <sup>210</sup>Pb. *Paleoceanography*, **7**, 215-227.
- Çağatay, M.N., (1999). *Geochemistry of the late Pleistocene-Holocene sediments of the Black Sea basin* in Beşiktepe, S., eds. Environmental degradation of the Black Sea: *Challenges and Remedies*, NATO Advanced Study Series, Kluwer Academic Publishers, 9-22.
- Degens, E.T., Stoffers, P., Golubic, S. ve Dickman, M.D., (1978). *Varve chronology: Estimated rates of sedimentation in the Black Sea deep-basin* in Ross, D.A, Neprochanov, Y.P, eds. *Initial Reports of Deep Sea Drilling Project*, 499-508, Leg 42B, Washington D.C..
- Degens, E.T. ve Stoffers, P., (1980). Environmental events recorded in quaternary sediments of the Black Sea- *Journal of Geological Society London*, **137**, 131-138.
- Duman, M., (1994). Late Quaternary chronology of the southern Black Sea basin, *Geology-Marine Letters*, **14**, 272-278.
- Gingele, F.X., Zabel, M., Kasten, S., Bonn, W.J. ve Nürnberg, C.C., (1999). *Biogenic Barium as a Proxy for Paleoproductivity: Methods and Limitations of Application* in Fischer, G ve Wefer, G, eds, *Use of Proxies in Paleoceanography: Examples from South Atlantic*. Springer-Verlag, **345-364**, Berlin Heidelberg.
- Grove, A.T., (2001). The “Little Ice Age” and its geomorphological consequences in Mediterranean Europe. *Climate Change*, **48**, 121-136.
- Gulin, S. B., (2000). Recent changes of biogenic carbonate deposition in anoxic sediments of the Black Sea: sedimentary record and climatic implication, *Marine Environmental Research*, **49**, 319-328.
- Hay, B.J., Arthur, M. A., Dean, W.E. ve Neff, E.D., (1991a). Sediment deposition in the late Holo-

- cene abyssal Black Sea: terrigenous and biogenic matter. *Deep-Sea Research*, **37**, 911-928.
- Hay, B.J., Arthur, M. A., Dean, W.E., Neff, E.D. ve Honjo, S., (1991b). Sediment deposition in the Late Holocene abyssal Black Sea with climatic and chronological implications, *Deep Sea Research*, **38** (suppl. 2), 1211-1236.
- Honjo, S., Hay, B.J. ve Manganini, S.J., (1987). *Seasonal cyclicity of lithogenic particle fluxes at a southern Black Sea sediment trap station*, in Degens, E.T., Izdar, E. ve Honjo, S., eds. *Particle Flux in the Oceans*, **62**, 19-39, Mitteilungen aus des Geologisch-Palaeontologischen Institute der Universität Hamburg.
- Jones, G. A ve Gagnon, A. R., (1994). Radiocarbon chronology of Black Sea sediments, *Deep Sea Research*, **41**, 3, 531-557.
- Loring, D.H. ve Rantala, R.T., (1992). Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter, *Earth-Science Reviews*, **32**, 235-283.
- Luckman, B.H., (1995). Calendar-dated, early "Little Ice Age" glacier advance at Robson Glacier, British Columbia, Canada. *The Holocene*, **5**, 149-159.
- Lutherbacher, J., Rickli, R., Xoplaki, C., Tinguely, C., Beck, C., Pfister, C. ve Wanner, H., (2001). The Late Maunder Minimum (1675-1715) – a key period for studying decadal scale climatic change in Europe. *Climate Change*, **49**, 441-462.
- Magny, M., (1993). The Holocene fluctuations of lake levels in the French Jura and sub-Alpine ranges, and their implications for past general circulation patterns. *The Holocene*, **3**, 206-313.
- Matthews, J.A. ve Karlén, W., (1992). Asynchronous neoglaciation and Holocene climatic change reconstructed from Norwegian glaciolacustrine sedimentary sequences. *Geology*, **20**, 991-994.
- Murray, J. W., Jannasch, H. W., Honjo, S., Anderson, R. F., Reeburgh, W. S., Top, Z., Friederich, G. E., Codispoti, L. A. ve İzdar, E., (1989). Unexpected changes in the oxic/anoxic interface in the Black Sea, *Nature*, **338**, 411-413.
- Oğuz, T., Malanotte-Rizzoli, P., Ducklow, H. W. ve Murray, J. W., (2002). Interdisciplinary studies integrating the Black Sea biogeochemistry and circulation dynamics, *Oceanography*, **15**, 3, 4-11.
- Oğuz, T. (2005) Black Sea ecosystem response to climatic variations. *Oceanography*, **18**, 2, 122-133.
- Paasche, E., (2002). A review of the coccolithophorid *Emiliana huxleyi* (Prymnesiophyceae), with particular reference to growth, coccolith formation, and calcification - photosynthesis interactions, *Phycologia*, **40**, 6, 503-529.
- Pfister, C., (1994). *Spatial patterns of climate change in Europe A.D. 1675-1715*. in Fresnel, B., Pfister, C. Ve Glaser, B., eds. *Climatic Trends and Anomalies in Europe since A.D. 1500*, Fischer, 287-316, Stuttgart.
- Ross, D.A. ve Degens, E.T., (1974). *Recent sediments of the Black Sea* in Degens, E.T. ve Ross, D.A. eds. *The Black Sea – Geology, Chemistry and Biology Am. Assoc. Pet. Geol. Memoir*, **20**, 183-189.
- Rumsby, B.T. ve Macklin, M.G.,(1996). *River response to the last neoglacial (the 'Little Ice Age') in northern, western and central Europe* in Branson, J., Brown, A.G., ve Gregory, K.J., eds. *Global Continental Changes: the Context of Palaeohydrology*. Geological Society, London Spect Publication, **115**, 217-233.
- Ryan, W.B.F., Pitman III, W.C., Major, C. O., Shimkus, K., Moskalenko, V., Jones, G.A., Dimitrov, P., Görür, N., Sakıncı, M. ve Yüce, H., (1997). An abrupt drowning of the Black Sea shelf, *Marine Geology*, **138**, 119-126.
- Ryan, W.B.F., Major, C., Lericolais, G. ve Goldstein, S., (2003). Catastrophic flooding of the Black Sea, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci*, **31**, 525-554.
- Wefer, G., Berger, W.H., Bijma, J. ve Fischer, G., (1999). *Clues to ocean history: a brief overview of proxies* in Fischer, G ve Wefer, G. eds, *Use of Proxies in Paleoceanography: Examples from South Atlantic*. Springer-Verlag, **1-68**, Berlin Heidelberg.