



Kahramanmaraş Sutcu Imam University

Journal of Engineering Sciences



Geliş Tarihi : 01.08.2025
Kabul Tarihi : 10.12.2025

Received Date : 01.08.2025
Accepted Date : 10.12.2025

EKOLOJİK DEĞİŞİMLERDE MOLEKÜLER FOSİLLERİN KULLANIMI: MESSİNYEN TUZLULUK KRİZİ ÖRNEĞİ

USING MOLECULAR FOSSILS IN ECOLOGICAL CHANGES: THE EXAMPLE OF THE MESSINIAN SALINITY CRISIS

Ayça DOĞRUL SELVER^{1*} (ORCID: 0000-0002-9003-5439)
Güldemin DARBAŞ¹ (ORCID: 0000-0001-9763-5923)

¹ Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Kahramanmaraş, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Ayça DOĞRUL SELVER, aycaselver@ksu.edu.tr

ÖZET

Messiniyen Tuzluluk krizi (MTK), jeoloji tarihinde son 20 milyon yılda meydana gelmiş en şiddetli ekolojik krizlerinden birisi olarak tanımlanır. İklimsel ve tektonik olayların tetiklediği bu olayın ana sebebi, Atlantik Okyanusu ile Akdeniz'in izolasyonudur. Bağlantının kesilmesi ile su bütçesi kısıtlanmış ve Akdeniz'in su seviyesinde büyük bir düşüş meydana gelmiştir. Aynı zamanda güçlü buharlaşma sebebiyle, Akdeniz'in tabanında karbonat mineralleri ile jips, anhidrit ve halit gibi evaporitik minerallerden oluşan oldukça kalın bir istif çökelmiştir. Sonrasında büyük bir erozyon meydana gelmiş ve ardından acı su (Lago Mare) ile dolmuştur. 1970 yılında, Akdeniz havzasında yürütülen derin deniz sondaj projesi sırasında, deniz tabanının altında evaporitlerin bulunmasıyla birlikte MTK daha ayrıntılı olarak ele alınmaya başlanmıştır. İlgili araştırmalar, son 50 yılda özellikle stratigrafi, manyetostatigrafi, jeofizik, tektonik, sedimantoloji ve paleontoloji çalışmalarıyla yürütülmüştür. Son yıllarda özellikle bu çökellerde, izoprenoidal dialkil gliserol dieterler (DGD'ler) ve izoprenoidal gliserol dialkil gliserol tetraeterler (GDGT'ler) tarafından temsil edilen arkeal moleküler fosillerin bolluğunda keskin bir artışın olduğu ortaya konmuştur. Bu nedenle, ekstremofil (ekstrem çevresel koşullarda yaşayabilen) arkeaların moleküler fosilleri kullanılarak yapılan paleoklimsel ve paleortamsal çalışmalar MTK ile ilgili önceki çalışmalara eklenmiştir. Bu incelemede de Messiniyen Tuzluluk Krizinin iklimsel ve tuzluluk değişimlerinin araştırılmasında kullanılan biyobelirteçler ele alınmakta ve paleoklim çalışmaları kullanımları metodolojik olarak tanıtılmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Messiniyen tuzluluk krizi, moleküler fosil, arkea, GDGT, ekolojik değişiklikler

ABSTRACT

The Messinian Salinity Crisis (MSC) occurred during the late Miocene, approximately 5.96–5.33 million years ago, and is considered one of the most extreme ecological crises in Earth's history. Triggered by climatic and tectonic events, the primary cause was the restriction of water exchange between the Atlantic Ocean and the Mediterranean Sea. This disconnection led to a significant drop in Mediterranean water levels. Simultaneously, intense evaporation resulted in the deposition of a thick sequence of carbonate and evaporitic minerals, including gypsum, anhydrite, and halite. A large basin subsequently formed, which was later filled with brackish water (Lago Mare). Detailed studies of the MSC began in the 1970s, when sediment cores were recovered during a deep-sea drilling project in the Mediterranean basin. Over the past 50 years, research has primarily focused on stratigraphy, magnetostatigraphy, geophysics, tectonics, sedimentology, and paleontology. Recent studies have shown a sharp increase in the abundance of archaeal biomarkers, particularly isoprenoidal glycerol diethers (DGDs) and isoprenoidal glycerol tetraethers (GDGTs), in these sediments. Consequently, paleoclimatic and paleoenvironmental investigations based on the niche specialization of extremophile archaea complement previous work on the MSC. This review examines the biomarkers used to track climatic and salinity changes during the Messinian Salinity Crisis and provides a methodological overview of their application in paleoclimate studies.

Keywords: Messinian salinity crisis, molecular fossil, archaea, GDGT, ecological changes

GİRİŞ

Akdeniz, Miyosen sonlarına doğru diğer bir deyişle Messiniyen'de ($7,246 \pm 0,005$ Ma ile $5,333 \pm 0,005$ milyon yıl (my) önce) özellikle jeodinamik ve iklimsel olayların kontrol ettiği bir paleo-oşinografik olaya tanık oldu (Hsü vd., 1973; Hsü, 1973). Normal deniz koşullarından aşırı tuzlu koşullara geçişin meydana geldiği bu olay sonucunda büyük ekolojik değişimler gerçekleşmiştir.

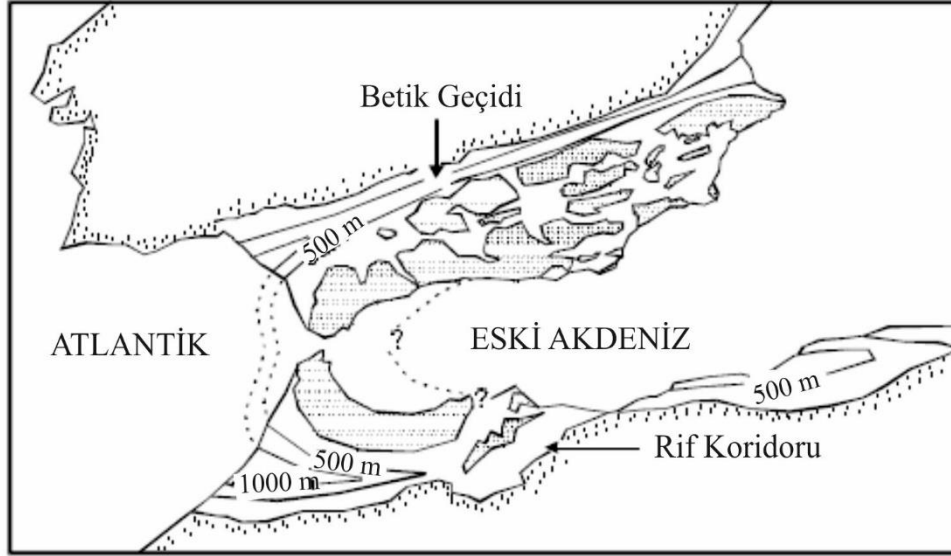
İklim ve tektonikteki bu şiddetli değişimler kıtaları yeniden şekillendirerek, kara köprülerinin oluşmasına, çeşitli hayvan ve bitki gruplarının göçüne neden olmuş, ayrıca hipersalin koşulların oluşumuna yol açarak evaporitlerin geniş çapta birikmesine ve dolayısıyla denizel organizmaların görünür şekilde yok olmasına neden olmuştur (Butiseacã vd., 2022; D.; Mascle ve Mascle, 2019; Roveri vd., 2014). 5.96 my ile 5.33 my arasında Messiniyen'de gerçekleşen bu olay Messiniyen Tuzluluk Krizi (MTK) ya da kısaca "Messiniyen Olayı" olarak bilinir (Krijgsman vd., 1999; Hsü vd., 1973). Messiniyen'de bugünkü Cebelitarık Boğazı'nın ataları olan Betik ve Rif Koridorları, Kuzey Afrika Plakası'nın Güney Avrupa ile çarpışmasıyla kapanmış, bu nedenle Atlantik ile Akdeniz arasında su alışverişi kademeli olarak kesilmiştir. 5.33 my önce ise Atlantik suları şimdiki Cebelitarık Boğazı'nı aşarak, Akdeniz'i yeniden sularıyla doldurmuştur. Bu olay Zanklean Seli (Zanclean Flood) olarak adlandırılır. Akdeniz'in küresel okyanus ile su alışverişinin kapanmasının sonucu olarak tabanda yaklaşık 1 milyon metre küplük tuz çökelleri oluşmuştur. Bu "tuzlu dev" 1970'li yıllarda Glomar Challenger adlı oşinografi gemisinin derin deniz sondaj projesi kapsamında Akdeniz'de yapılan sondajlar sayesinde keşfedilmiştir (Hsü vd., 1973). Akdeniz'e kıyısı olan hemen her yerde etkisinin görüldüğü bu olay, son elli yıldır pek çok bölgede sıklıkla çalışmalara konu olmuştur (Mascle ve Mascle, 2019; Roveri vd., 2014; Benson vd., 1991; Hsü vd., 1973; Hsü, 1973). MTK'nin erken evrelerinde evaporitler yerine organik açıdan zengin şeyller ve karbonatlardan oluşan döngüsel bir istif oluşmuştur. Bu çökellerde, genellikle izoprenoidal dialkil gliserol dieterler (DGD'ler) ve izoprenoidal gliserol dialkil gliserol tetraeterler (GDGT'ler) tarafından temsil edilen arkeal moleküler fosillerin bolluğunda keskin bir artış göze çarpmıştır. Özellikle paleoiklim ve paleoçevre çalışmalarında bu moleküler fosil kayıtları çok değerli veriler sağladığı için sıkça kullanılmaktadır.

Jeolojik dönemlerdeki çevresel ve iklimsel koşulları (hava sıcaklığı, su sıcaklığı, ortam tuzluluğu gibi) tahmin edilmesini sağlayan parametre ve oranlara "Proxy" denir (bu terim Türkçede jeokimyasal parametre olarak kullanılabilir). Biraz daha detaylandırmak gerekirse: kayaç/sediman/fosillerde saklanan izotop bileşimleri, element konsantrasyonu ve moleküler fosil konsantrasyonu gibi sayısal değerlerin kullanılmasıyla elde edilen veriler ve oranlara "Proxy" denir. "Bulk Proxy"ler (minerolojik tayinler, toplam (organik) karbon/azot içeriği (TOC/TN), ostrakodlar ve bentik foraminiferler gibi paleontolojik bulgular ve duraylı izotop analizleri) çok detaylı veriler sağlamazlar. Öte yandan, *bilesiğe özgü göstergeler* (compound specific proxy) ise bulk proksilere kıyasla daha ayrıntılı bilgi edinilmesini ve organik maddenin kaynak organizmasının belirlenmesini sağlarlar. *n*-alkanların karbon izotop bileşimleri ve Gliserol Dialkil Gliserol Tetraeterler (GDGT) analizleri bunlara örnek olarak verilebilir. MTK sırasındaki tuzluluk koşulların belirlenmesinde kullanılan, bakteri ve arkealar tarafından membran lipidi olarak sentezlenen GDGT'ler ve bunlara bağlı olarak türetilen bazı oranlar da bileşiğe özgü göstergeler olarak tanımlanırlar.

Bu derleme çalışmada, MTK dönemindeki iklimin ve çevresel koşulların (özellikle tuzluluk değerlerinin) belirlenmesi amacıyla GDGT ilişkili jeokimyasal göstergelerin kullanıldığı çalışmalar derlenmiş ve MTK referans alınarak, hipersalin koşullarda GDGT'lerin kullanılabilirliği tartışılmıştır.

AKDENİZ'İN JEODİNAMİK EVRİMİ VE MESSİNİYEN TUZLULUK KRİZİ

Akdeniz, Tetis adının verildiği eski bir okyanusun kalıntısıdır (Hsü vd., 1973). Günümüzden yaklaşık 200 milyon yıl önce, Triyas devrinde Pangea parçalanmaya başlamış, kuzey (Lavrasya) ve güney (Gondvana) olmak üzere iki büyük kıta parçasına bölünmüştür (Hsü vd., 1973). Tetis Okyanusu ise bu iki büyük kıta arasında batı-doğu yönünde uzanan eski bir okyanustur. Tetis, Paleozoyik-Mezozoyik ve erken Senozoyik sırasında parçalanmıştır (Şengör, 1986). Gondvana ve Lavrasya arasında. Tetis'in Permien'de açılıp, Triyas sonunda kapanan bölümüne Paleotetis adı verilmiştir. Triyas'dan sonra açılıp kapanan bölümü ise Neotetis olarak isimlendirilir. Orta Jura'da Afrika plakasının Avrupa plakasına göre kuzeye olan hareketi, Alpin-Himalaya dağ oluşum hareketlerine neden olmuştur (Benson vd., 1991). Alpin-Himalaya dağ oluşumuyla beraber, Akdeniz'de yeni havzalar oluşmuştur (Hsü vd., 1973). Akdeniz (Neotetis) Indo-Pasifik arasındaki bağlantı Orta Miyosen'e kadar sürmüştür. Bu bağlantı, Orta Miyosen sırasında, bu iki kıtanın Ortadoğu boyunca birleşmesi ile kesilmiştir (Nazik vd., 2013). Geç Miyosen'de ise gerek yukarıda sözü edilen buzul dönemi nedeniyle Akdeniz su bütçesindeki kayıp, gerekse Afrika plakasının Avrupa plakasının altına dalmasıyla yükselen eşik, Afrika ile Avrupa arasındaki son açıklık olan Betik ve Rif geçitlerinin kapanmasıyla sonuçlanmıştır (Şekil 1; Benson vd., 1991).



Şekil 1. Tortoniyen-Messiniyen Sınıırında Betik ve Rif Geçitlerinin Paleocoğrafik Durumu (Benson vd., 1991)

Betik ve Rif geçitlerinin olduğu bölge, güney İspanya ve kuzey Afrika'yı çevreleyen Cebelitarık Yayı ile karakterize edilir. Bugünkü Akdeniz'de şu anda bu yay şeklindeki kuşaklardan üçü bulunmaktadır: Cebelitarık Yayı, Kalabriya Yayı ve Ege Yayı. Geç Miyosen boyunca bu levha sınırının ve Cebelitarık Yayının kinematığı ve dinamiği, Messiniyen Tuzluluk krizinin nedenleriyle yakından ilişkilidir. Şekil 2'de Messiniyen dönemindeki bugünkü Akdeniz'in paleocoğrafik konumu bulunmaktadır. Akdeniz ile Atlantik Okyanusu bağlantısının bulunduğu bölgede doğrultu atımlı faylar ve kıtasal kabuk blokların dönme hareketleri şeklindeki yer değiştirmeleri ve tektonik hareketler muhtemelen geçitleri kapatmış ve yeniden açmıştır.

Krijgsman vd., (1999), büyük nap komplekslerinin yer çekimi kaynaklı kaymasıyla birlikte bir orojenik yükselmenin varlığından söz etmiş, Güneybatı Avrupa ile Kuzeybatı Afrika'nın birbirine yaklaşması sonucu iki kıta arasındaki alanın yükseldiğini, dolayısıyla, 5,59 my önce okyanus tabanının, Akdeniz'i Atlantik Okyanusu'ndan ayıran bir kara alanı haline dönüştüğünü ileri sürmüştür.

1970'li yıllarda Akdeniz'in tabanını araştırmak için hazırlanan "Deep See Drilling Project (DSDP)" kapsamında gerçekleştirilen bir araştırmada, Akdeniz'in yaklaşık 100- 200 m derinliklerinde bir tuz alanı keşfedilmiş ve bu alan M-Reflektör olarak tanımlanmıştır. Daha sonraki detaylı jeolojik çalışmalarda, Akdeniz'in tabanında 1000 m kalınlığında evaporitik çökellerin olduğu belirlenmiş ve bu çökeller Akdeniz'in diğer okyanuslarla bağlantısının kesildiğinin işareti olarak yorumlanmıştır (Hsü, 1973). Akdeniz ve çevresindeki ekolojii oldukça derinden etkileyen bu katastrofik olay (yani MTK), son 50 yıldır pek çok araştırmanın ana konusu olmuştur.

MTK'nin sebep ve etkilerinin anlaşılmasında cevaplanması gereken sorular öne çıkar: 1) Tabanda bu kadar kalın bir evaporitik birim nasıl oluştu? 2) Akdeniz'in su bütçesi neden azaldı? Yapılan çalışmalar, MTK başlamadan çok önce deniz seviyesinin yaklaşık 70 metre kadar düştüğünü ortaya konmuştur (Govers, 2009). Bu düşüşün Miyosen sonunda yaşanan küresel soğuma ile ilişkisi olduğu düşünülmektedir. Özetle, Miyosen kendisinden önceki Oligosen ve kendisinden sonraki Pliyosen'e kıyasla daha sıcak olmasına rağmen, Miyosen'in sonlarına doğru küresel bir soğuma başladığı, bu soğumaya bağlı olarak buzulların oluştuğu dolayısıyla da deniz seviyesinde düşüş meydana geldiği kabul edilmektedir. Ancak, deniz seviyesindeki bu düşüş tabanda bu kadar kalın bir evaporitik birimin oluşması için yeterli değildir. Yapılan çalışmalar, Akdeniz'deki bu kalın evaporitik oluşumların temel nedeninin Akdeniz ile Atlantik arasındaki izolasyon olduğunu göstermektedir.

Öte yandan, MTK'ni daha ayrıntılı anlayabilmek için iklimdeki değişikliklere de bakılmalıdır. Milankoviç döngülerinin serin dönemlerinde, kuzey yarımküreye daha az güneş enerjisi ulaşır. Bu durumun, Kuzey Atlantik'te daha az buharlaşmaya, dolayısıyla Akdeniz'de daha az yağışa yol açtığı, dolayısıyla da Akdeniz havzasının nehir sularından yoksun kaldığı ve kurumaya sebep olduğu önerilmiştir. Dolayısıyla, kuzey yarımkürede başlayan buzullaşma, geç Messiniyen sırasındaki iklim değişikliklerini tetiklemiş ve kademeli olarak kuraklaşmaya katkıda bulunmuştur (Herbert vd., 2016). Bununla beraber, yaklaşık 6,14 my önce başlayan bu soğumanın, buzul östatik deniz seviyesinde Miyosen-Pliyosen sınırı civarında (5,26 my), yaklaşık 30 metrelik bir deniz seviyesi düşüşüne

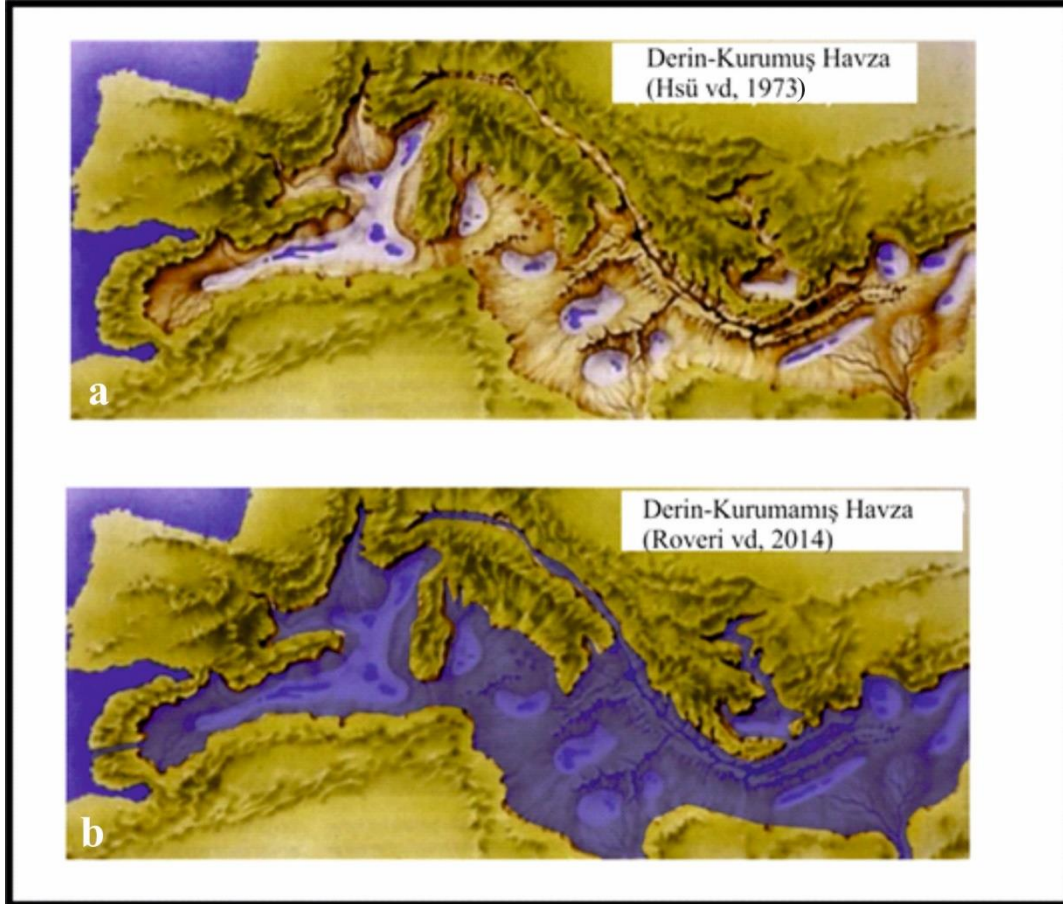
1. Akdeniz'in su dengesi oldukça yetersizdi (buharlaşıma ve yağış, Akdeniz'e dökülen nehirlerden gelen sulara göre daha fazlaydı). Bugün de bu durum öyle olmakla beraber, Cebelitarık boğazından gelen (1.5 m/s) su akışıyla dengelenmektedir (Krijgsman vd., 1999).
2. Bugünkü Akdeniz buharlaştığında, bölgesel olarak 1 km'yi aşan, yersel olarak 30 m kalınlığında bir evaporitik tabaka oluşturabilir (Krijgsman vd., 1999).

Bu iki bilgi dikkate alınarak Messiniyen'deki evaporitlerin çökmesiyle ilgili farklı modeller önerilmiştir:

1. Evaporitlerin, çöken sığ havzalarda depolandığı varsayıyordu. Ancak bu hipotez çok çabuk reddedildi, çünkü hipotez, hem Cezayir-Provans (Fransa) havzasının çökme tarihi ve zaten Messiniyen'den önce de derin bir havza olduğu bilinen Doğu Akdeniz havzasının jeolojik tarihiyle uyumsuzdu.

Sonraki modeller 2 ana grupta toplanabilir (Şekil 3):

1. **Derin çöküntüler içinde depolanmış sığ evaporitik havzalar:** Bu model, derin çöküntülerin tabanında sığ su tuzlu çökmesini içeren "Sabka" tipi modeldir. Bu model, bu çöküntülerdeki ya birbirini tekrarlayan dolma ve boşalma olmak üzere yinelenen bir beslenme mekanizmasını ya da farklı yüksekliklerde bulunan birbirinden bağımsız ancak bir su kaynağına bağlanan bir havza sistemine işaret eder. Bu sistemle ilişkili olarak, Sicilya'daki marn ve jips ardalanmalarından oluşan Üst Evaporitik Birim, ardışık olarak sel ve susuz kalma olarak yorumlanabilir. Halbuki, Apenninler'de oluşan sintektonik oluşumlar dışında, Alt Evaporitik Birim bu özelliği göstermez. Ayrıca tüm Akdeniz havzalarını kapsayacak şekilde yapılan kronolojik korelasyonlar bu kadar büyük bağlantılı havzalar sistemini desteklememektedir.
2. **Derin ve aşırı tuzlu (tuzlu su tipi) havzalar:** Bu havza modeli Schmalz (1969)'un Kanada Alberta Devoniyen evaporitleri için önerdiği "derin, hipersalin, havza" modelinden esinlenilmiştir. Bu model, Hsü, (1973); Hsü vd., (1973) tarafından Messiniyen Tuzluluk Krizini açıklamak üzere uyarlanmıştır.



Şekil 3. Messiniyen Evaporitik Havzalarına İlişkin İki Modelin Karşılaştırması a) Derin Kurumuş Havza (Hsü, vd 193); b) Derin Kurumamış Havza (Roveri vd., 2014)(Mascle ve Mascle, 2019'dan alınmıştır)

Bunların dışında, Clauzon vd., (1996) bu son modelin iki aşamalı alternatif bir versiyonunu önermiştir: İlk dönemde, nispeten ılımlı bir deniz seviyesindeki alçalmanın bir sonucu olarak, evaporitik diziler özellikle sığ havzalarda (örnek: İspanya'daki Sorbas Havzası) benzer şekilde çökelmiştir. Daha sonra, ikinci aşamada, Atlantik sularıyla iletişimin tamamen kesilmesi, deniz seviyesinde çok ani bir düşüşe neden olmuş; bu da hem havzaların en derin kısımlarında masif evaporitlerin birikmesine hem de havza kenarlarının geniş çapta erozyonuna yol açmıştır.

Son modellemeler ve detaylı analizler, Akdeniz'in bir veya daha fazla derin havzasında büyük miktarda aşırı tuzlu suyun mevcut olduğunu ve tuz çökmesinin meydana gelmiş olabileceğini oldukça mümkün kılmaktadır. Bu da Schmalz, (1969) modeli bir çökme sistemine işaret etmektedir.

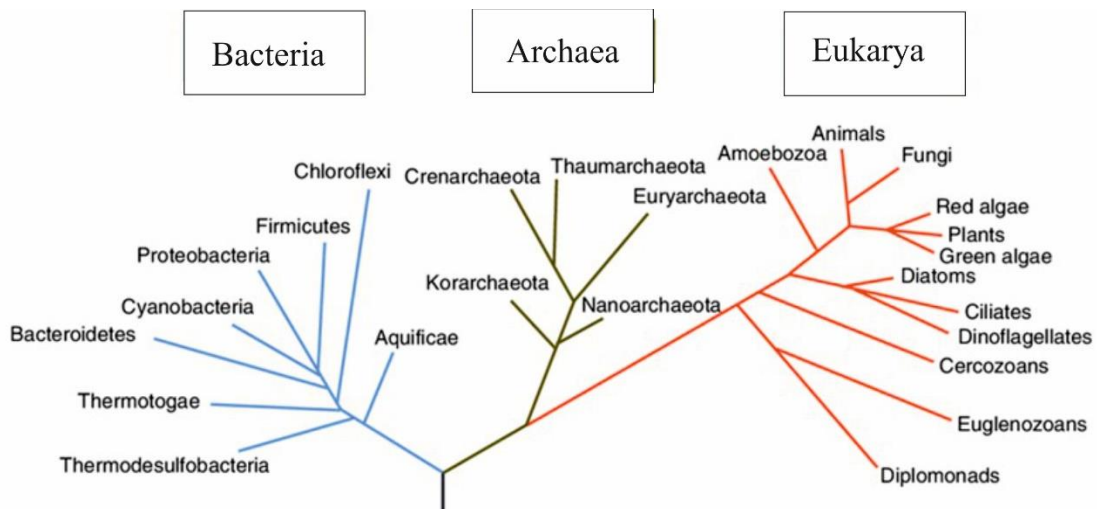
Sonuç olarak, her iki model tipi de tuzluluk krizinin nedeniyle ilgilidir. 5.96 ila 5.55 my arasında: Derin havzalarda, Alt Evaporitik Birim'in masif tuzları çökelmiştir (Schmalz tipi). Alt Evaporitik birimlerin çökme süresi 640 bin yıldır. Üst Evaporitik Birim ise 5.55 ile 5.33 my arasında (örneğin Sicilya, Girit ve Kıbrıs'taki bazı havzaların tabanlarında), sığ seviyelerde, sabka tipi olarak çökelmiştir (Krijgsman vd., 1999).

CANLILARIN SINIFLAMASI VE YAPITAŞLARI

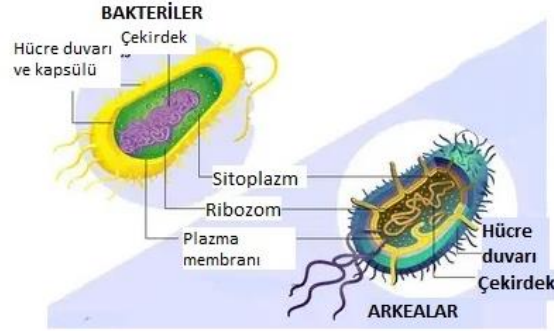
Canlıların taksonomik sınıflandırılmasında Carl Woese tarafından önerilen üç üst-âlemlî sınıflama kullanılmaktadır (Woese vd., 1990; Şekil 4). Bu sınıflandırmaya göre canlılar, ökaryotlar, bakteriler ve arkeler olmak üzere 3 üst âleme ayrılırlar (Şekil 4). Bakteri ve arkeler birlikte prokaryotlar olarak tanımlanırlar ve tek hücreli organizmalardır, diğer bir deyişle çekirdekleri ve zarla çevrili organelleri yoktur. Tek bir DNA içermeleri ve hücre duvarlarının bulunması da diğer ortak noktaları olarak sıralanabilir. Öte yandan, hücre duvarı bileşenlerinin ve membran lipidlerinin farklı olmasıyla birbirlerinden ayrılırlar (Şekil 5).

Her ne kadar ilk tanımlandıkları yıllarda sadece ekstremofil oldukları düşünülse de sonraki çalışmalarla arkelerin mezofilik ortamlarda da buldukları gösterilmiştir (Spang vd., 2017). Pek çok üyesi ekstremofil olan arkelerin aşırı sıcak (termofil), aşırı soğuk (psikofil), aşırı tuzlu (halofil) ortamlarda yaşayabilen ve ayrıca metan üreten ve sülfür indirgeyen üyeleri de vardır. Arkea üst familyasına ait şubeler şunlardır: Crenarchaeota, Korarchaeota ve Eurarchaeota (Şekil 4 ve 6).

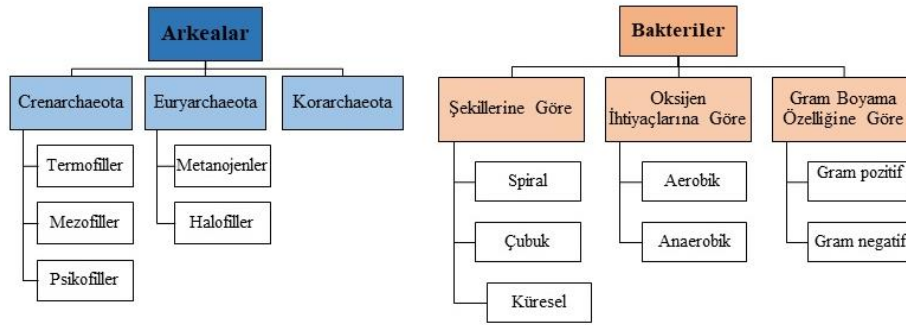
Bakteriler, şekillerine, oksijen ihtiyaçlarına ve gram boyama özelliklerine göre sınıflandırılabilirler (Şekil 6). Bu sınıflamada gram- negatif bakterilerin bir şubesi olarak tanımlanan asidobakterilerin üyeleri, dallanmış GDGT (br-GDGT; Şekil 5) sentezlemeleri dolayısıyla GDGT çalışmalarında önemli bir yer tutmaktadır (Halamka vd., 2023; Sinninghe Damste vd., 2000). Asidobakterilerin topraklardaki toplam bakterilerin yaklaşık %50'sini oluşturduğu bulunmuş olsa da (Dunbar vd., 2002) bataklıklar ve asit maden drenajı gelişen alanlar gibi farklı ortamlarda da sıklıkla bulunurlar (Falagán vd., 2017; Pankratov vd., 2008; Bryant vd., 2007; Dedysh vd., 2006).



Şekil 4. Üç Üst- Âlem Sistemine Göre Canlıların Sınıflandırılmasını Gösteren Filogenetik Ağaç (Woese vd., 1990)

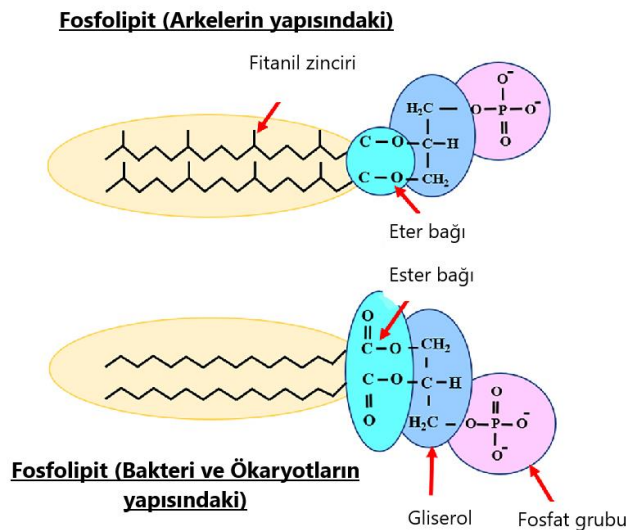


Şekil 5. Prokaryotik Hücrelerin Genelleştirilmiş Yapısı (Chambell, 1996)



Şekil 6. Arkelerin ve Bakterilerin Sınıflaması (Chambell, 1996)

Canlılar, karbonhidrat, protein, lipid ve nükleik asitler (DNA ve RNA) olmak üzere 4 temel biyomolekülden oluşurlar. Canlıların yapıtaşlarını oluşturan bu biyomoleküller arasında jeolojik süreçlere en dayanıklı olanı lipidlerdir. Dolayısıyla organik jeokimyasal çalışmalarda sıklıkla kullanılırlar. Lipitler çok genel olarak ‘tüm canlılar tarafından üretilen, suda çözünemeyen, sadece hekzan, aseton, kloroform gibi organik çözücülerle çözünebilir biyomoleküller’ olarak tanımlanırlar. Bu tanımın içine basit hidrokarbonlar, yağ asitleri, fosfolipidler ve mumlar gibi çok çeşitli lipid türleri dâhil olur. Enerji depolama, vücut sıcaklığının ayarlanması gibi farklı işlevleri olan lipidler, tek hücreli organizmalarda hücre duvarının temel bileşenidir. Fakat bakterilerin ve arkelerin membran lipidleri, yukarıda da belirtildiği gibi, birbirinden farklıdır. Çok temel olarak, arkaeal lipidler, gliserol-1-fosfata (G1P) eter bağı ile bağlanmış, metil grupları içeren izoprenoid zincirinden oluşurken, bazı bakterilerin membranlipidleri gliserol-3-fosfata (G3P) ester bağı ile bağlanmış fosfolipitlerden oluşur (Şekil 4). Gliserol Di alkil Gliserol Tetraeterler (GDGT’ler), yağ asitlerinin ve isoprenoidal zincirlerin ester veya eter bağları ile bir gliserol birimine bağlanması ile oluşan, bir tür polar lipid olup, bazı bakteriler ve arkeler tarafından membran lipidi olarak sentezlenirler (Şekil 7).



Şekil 7. Bakterilerin ve Arkelerin Membran Lipidlerin Genelleştirilmiş Kimyasal Yapıları (Summons vd., 2022). Fitanil Zincir: 5c’lu İzopren Birimlerinden Oluşan İzoprenoidal Alkanlardır

GDGT'ler ve Organik Jeokimyasal Çalışmalarda Kullanımı

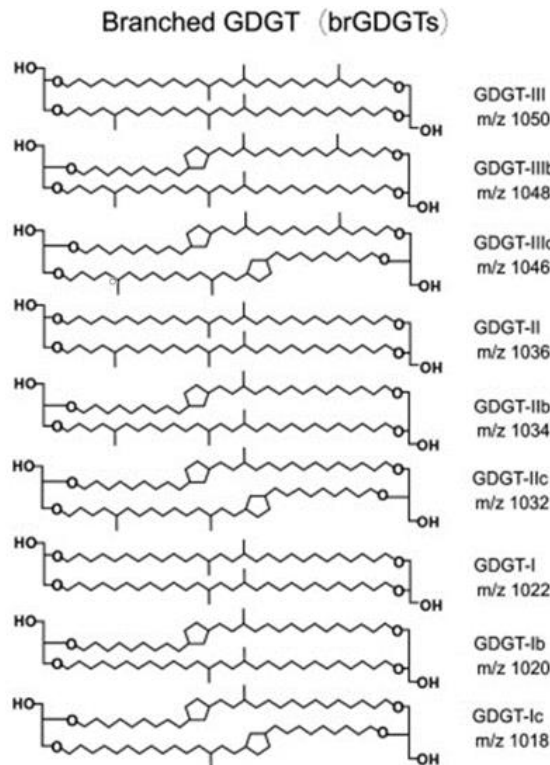
GDGT üreten mikroorganizmalar canlıyken GDGT'ler bozulmamış formdadırlar (intact). Fakat organizmanın ölümüyle GDGT'ler baş gruplarını (head group) kaybederler ve çekirdek GDGT (core GDGT) olarak kalırlar ki bunlar da jeokimyasal çalışmalarda kullanılan GDGT'lerdir.

Çekirdek GDGT'ler, karbon iskeletindeki farklılıklara bağlı olarak dallanmış (branched; br-GDGT) ve izoprenoidal (iso-GDGT; Şekil 1) olarak iki gruba ayrılırlar ve bunlara bağlı olarak önerilen oranlar (BIT, TEX₈₆ ve ACE gibi), paleoklim ve paleoçevre çalışmalarda çokça kullanılırlar.

GDGT'lerin Sınıflandırılması

Br-GDGT'ler: yapılarında, sayıları 2-6 arasında değişen metil grubu ve sayısı en fazla 2 olabilen siklopentan grubu (halkalı) içerirler (Şekil 8). br-GDGT'ler çoğunlukla toprakta, bataklıklarda (Zhu vd., 2011; Weijers vd., 2007), göl suyu ve göl sedimanlarından (Pearson vd., 2011; Powers vd., 2010; Tierney ve Russell, 2009) ve nehirlerdeki (De Jonge vd., 2014; De Jonge, vd., 2014; Zell vd., 2014; Yang vd., 2013; Kim vd., 2012) bakteriler (özellikle de asidobakteriler) tarafından üretilirler. Başlangıçta sadece topraklarda üretilip sucul ortamlara taşındığı öngörülmüş olsa da (Weijers vd., 2007) daha sonraki çalışmalarda, br-GDGT'lerin sucul ortamlarda yerinde (in-situ) olarak da üretildiğine dair ipuçları bulunmuştur (Naafs vd., 2017; De Jonge vd., 2014; De Jonge vd., 2014; Liu vd., 2013).

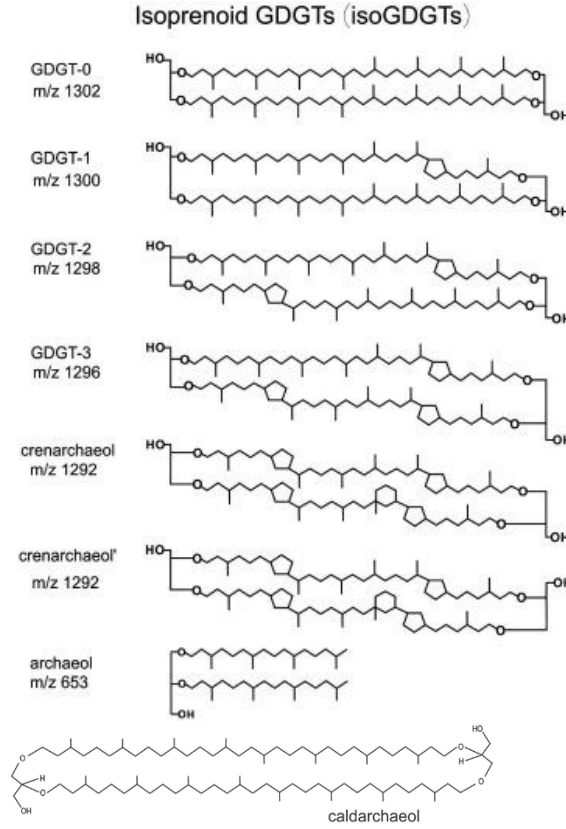
Küresel olarak dağılmış 90 lokasyondan alınan 134 toprak örneği ile yapılan çalışmada, br-GDGT'lerin yapısındaki siklopentan sayısının toprak pH'ı ile (CBT), metil grubu sayısının ise daha çok ortalama hava sıcaklığı ve daha az oranda da toprak pH'ı ile orantılı olarak değiştiği (MBT) bulunmuştur (Weijers vd., 2007). Bu bulguya dayanarak dallanmış tetraeterlerin metilasyon indeksi (Methylation of Branched Tetraether; MBT) ve dallanmış tetraeterlerin halkalanma indeksi (Cyclisation of Branched Tetraether; CBT) geliştirilmiştir (Weijers vd., 2007). Söz konusu MBT ve CBT indeksleri daha sonraki paleoklim ve paleoçevre çalışmalarda ortalama hava sıcaklığının ve toprak pH'ının belirlenmesi amacıyla çokça kullanılmıştır.



Şekil 8.Br-GDGT Yapıları (Schouten vd., 2013)

İso-GDGT'ler: yapılarındaki siklopentan sayısını temsil edecek şekilde, 0-8 arasında değişen sayılarla isimlendirilirler (Şekil 9). Yapısında 4 siklopentan ve 1 sikloheksan içeren iso-GDGT ise Crenarcheol olarak isimlendirilir ve bu bileşik sadece *Thaumarchaeota* tarafından üretilir (S. Schouten vd., 2002; DeLong vd., 1998).

Denizel sedimanlardaki iso-GDGT-1, -2,-3 ve crenarchaeol izomer (crenarchaeol; Şekil 9) dağılımlarının eski deniz suyu sıcaklığını yansıttığı bulunmuş ve TEX₈₆ indeksi önerilmiştir (S. Schouten vd., 2002). Kısaca, iso-GDGT'lerin yapısındaki siklopentan sayısının, artan pH ve deniz suyu sıcaklığı (sea surface temperature: SST) ile arttığı gözlemlenmiştir (De Rosa ve Gambacorta, 1988; Pearson vd., 2008; S. Schouten vd., 2002). Daha sonraki çalışmalarda, TEX^H₈₆ ve TEX^L₈₆ olarak indeks düzenlenmiştir. İso-GDGT temelli indekslerden birisi de tuzluluk belirleme amacıyla kullanılan *Archaeol* ve *Caldarchaeol* *Ecometric* (ACE) indeksidir.



Şekil 9. İsoprenoidal GDGT'lerin ve Caldarchaeol Yapıları (Schouten vd, 2013)

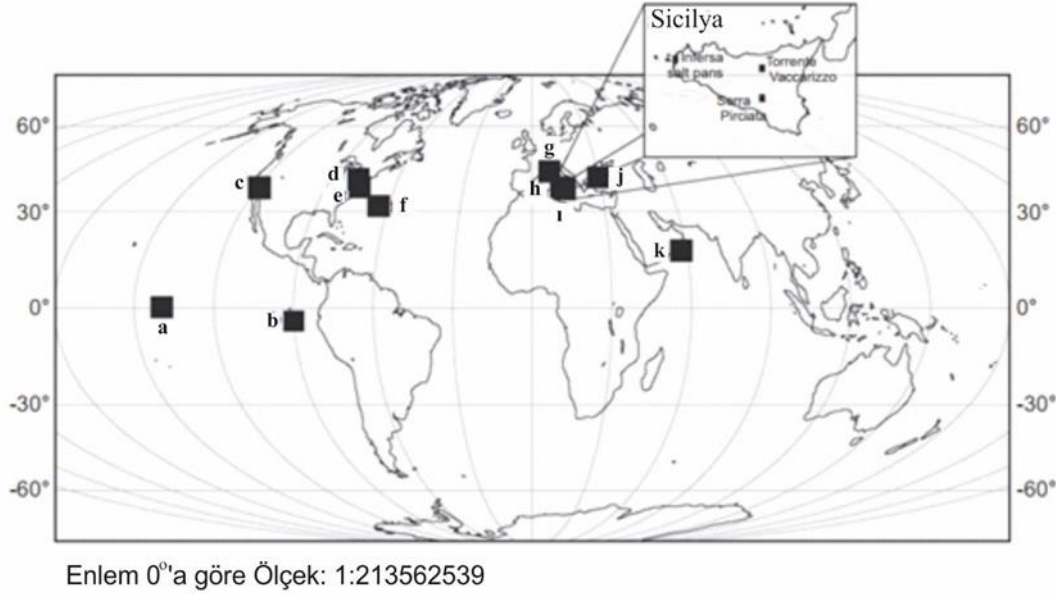
GDGT'LERİN MESSİNİYEN TUZLULUK KRİZİ DÖNEMİNDE KULLANILABİLİRLİĞİ

İlk olarak (Turich ve Freeman, 2011) tarafından önerilen ACE indeksi, bazı çalışmalarda *archaeol/ caldarchaeol oranı* olarak da tanımlanmaktadır. Çalışmanın temeli halofilik arkelerin archeol bileşimini ürettikleri fakat caldarchaeol üretmedikleri bilgisine dayanmaktadır. Çalışmada, Sicilya'daki Messiniyen yaşlı Tripoli Formasyonu kayaları ve ayrıca küresel olarak dağılmış örneklem noktalarından alınmış güncel tatlı su, hipersalin su ve suda asılı madde örnekleri kullanılmıştır (Şekil 10). Söz konusu çalışmada, Messiniyen kayalarındaki GDGT dağılımı, güncel denizel ve hipersalin ortamlardaki GDGT dağılımları ile karşılaştırılmıştır ve modern ortam örneklerinin ve Messiniyen kayalarından elde edilen lipid ekstraktlarının GDGT dağılımlarının benzerlik gösterdiği belirtilmiş ve buna dayanarak ACE indeksi önerilmiştir (Turich ve Freeman, 2011).

$$ACE = 100 \times ([\text{archaeol}] / ([\text{archaeol}] + [\text{caldarchaeol}])) \quad [1]$$

$$ACE = (0,35 * \text{salinity}) - 5,4 \quad [2]$$

Ek olarak, çalışma sonuçlarıyla caldarchaeol üretiminin hipersalin ortamda minimal olduğu bilgisi (halofilik Arkelerin sadece archaeol ürettiği) desteklenmiş ve archaeol/caldarchaeol oranının artan tuzlulukla arttığı belirtilmiştir. ACE indeksinin modern ortam örneklerinde (özellikle hipersalin ortamlarda) tuzluluk değeriyle korelasyonunun yüksek olduğu belirtilmiş, Tripoli Formasyonu örnekleri için tahmin edilen paleotuzluluk değerinin de mineralojik ve mikrofaunal değişikliklerden yola çıkılarak öngörülen tuzluluk değerleriyle uyumlu olduğu fakat indeksin üst sınırına yaklaştıkça (~ 0,8 -1) tuzluluk hesaplamasının hassasiyetinin azaldığını gösterilmiştir. Özetle, indeksin hipersalin ortamda kullanılabileceği fakat normal denizel tuzluluk koşulları için dikkatle kullanılması gerektiği belirtilmiştir.



Şekil 10. Örnek Yerlerinin Haritadaki Yerleri (a) Ekvatorial Pasifik, (b) Peru, (c) Santa Monica Havzası, (d) Bear Meadows, Pensilvanya, (e) Chincoteague Körfezi, Virjinya, (f) Bermuda Zaman Serileri, (g) Akdeniz, (h) Infersa Tuz Göletleri, Sicilya, (i) Messiniyen Yüzlekleri, Sicilya, (j) Akdeniz (Turich ve Freeman, 2011)

Tablo 1. Turich ve Freeman (2011)'in ACE İndeksi, Tuzluluk Değeri ve Ortam Yorumlamasını Özetleyen Tablo (ACE indeksinin yüzey sularının tuzluluk değerlerini verdiği belirtilmiştir)

ACE değeri	Tuzluluk (psu)	Ortam
<1	<25	Hafif tuzlu yüzey suyu
<10	<50	Normal denizel yüzey suyu
>40	>75	Hipersalin yüzey suyu

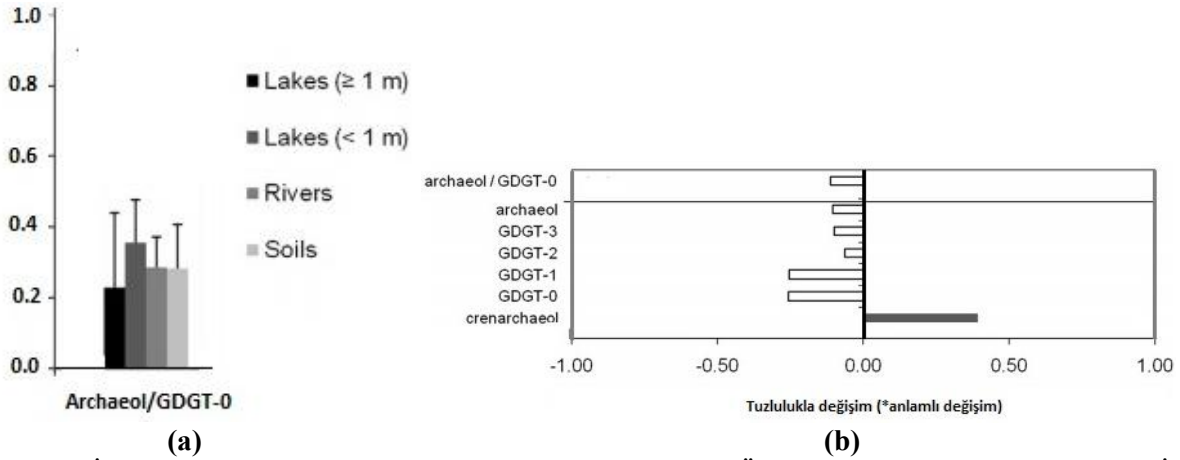
Turich ve Freeman, (2011)'in söz konusu yayınından sonra, MTK döneminde tuzluluk değerinin belirlenmesi amacıyla ACE indeksinin kullanımına dair pek çok çalışma yayınlanmıştır (Vasiliev vd., 2023; Germany vd., 2023; So vd., 2022; Natalicchio vd., 2022; Butiseacă vd., 2021; Salocchi vd., 2021; He vd., 2020; Sabino vd., 2020). Bu çalışmalar çoğunlukla İtalya ve İspanya'da yürütülmüş olup, indeksin kullanımının güvenilirliği konusunda farklı sonuçlara varılmıştır.

Turich ve Freeman, (2011)'in ACE indeksini önerdiği çalışmanın sonuçları, Çinhay-Tibet platosunda bulunan göllerden alınan göl suyu ve sediman örneklerinde yapılan ve ACE indeksinin tuzluluk ile doğru orantılı olarak değiştiğini gösteren çalışmayla onaylanmıştır (Wang vd., 2013). Ayrıca, ACE indeksinin sadece denizlerde değil göllerde de kullanılabileceği belirtilmiştir. Öte yandan, daha sonraki çalışmalar, ACE ile tuzluluğun bu kadar basit bir şekilde ilişkilendirilemeyeceğini ve ACE kullanılarak hesaplanacak tuzluluk değerinin tamamen güvenilir olmayabileceğini önermiştir. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda derlenmiştir.

Tibet'teki dokuz tuz gölü ve beslenme alanlarından alınan göl sedimanları, nehir sedimanları ve toprak örnekleri analiz edilmiş, GDGT'lerin dağılımı, dağılımına etki eden parametreler ve GDGT'lerin kaynakları incelenmiştir (Günther vd., 2014). Önceki çalışmaların aksine (Turich ve Freeman, 2011; Wang vd., 2013), GDGT dağılımının temelde sıcaklıkla ve çok daha az oranda ise tuzlulukla ve pH ile değiştiği bulunmuş (Şekil 8); tuzlulukla, iso-GDGT (crenarchaeol ve archaeol) ve caldarchaeolarasında önemli bir korelasyon olmadığına (dolayısıyla archaeol/caldarchaeol oranının artan tuzlulukla çok hafif bir düşüş gösterdiğine) işaret edilmiştir. Caldarchaeol bileşiğini üreten Euryarchaeotaların genellikle metanojen ve metanotrof oldukları ve dolayısıyla hipersalin ortamlarda caldarchaeol üretiminin minimal olduğu belirtilmiştir. Çalışmada, Tibet'te çalışılan göller için archaeol/caldarchaeol oranının tuzluluk değerini değil, arkeal mikroorganizma türünün değişimini gösterdiği sonucuna varılmıştır.

2015 yılında, Fransız Antilleri'ndeki 2 farklı adada bulunan farklı tuzluluk değerlerine sahip 4 tropikal gölde yapılan çalışmada ise, Turich ve Freeman (2011) ve Günther vd., (2014)'ün bulgularının aksine, yüksek tuzluluğa sahip göllerdeki baskın iso-GDGT türünün caldarchaeol olduğu, ACE indeksinin farklı tuzluluk değerlerine rağmen sabit

olduğu belirlenmiştir. Buna dayanarak, caldarchaeol kaynağının belirlenmesi gerektiği ileri sürülmüştür (Huguet vd., 2015). Öte yandan, Günther vd., (2014)'e paralel olarak ACE indeksinin sadece tuzluluk ile değişmediği de belirtilmiştir.



Şekil 11. ACE İndeksinin Göl, Nehir ve Topraklardaki Gösterimi: (a) Önemli Bir Farklılık Yok; (b) ACE İndeksi, Archaeol ve İso-GDGT'lerin Bolluğunun Tuzlulukla Anlamlı Bir Değişim Göstermemekte (Günther, 2014)

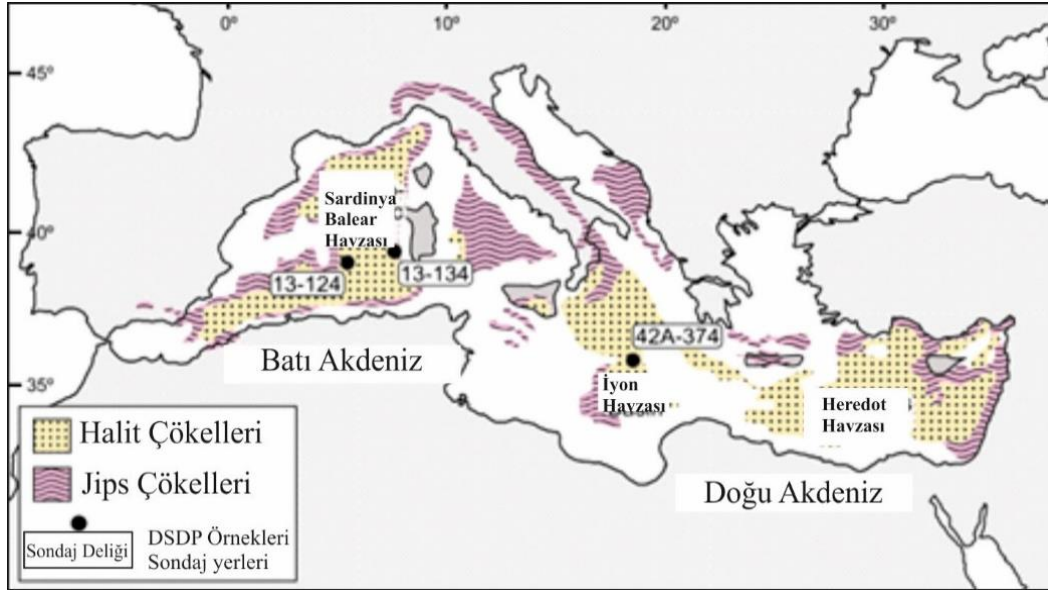
ACE ile hesaplanan tuzluluk değerlerinin güvenilir olmayacağını ileri süren çalışmaların bu görüşü dayandırdıkları temel gerekçe, hem iso-GDGT (crenarchaeol ve archaeol) hem de caldarchaeol sentezleyen farklı mikroorganizmaların var olmasıdır. Örneğin, metanojenik ve metanotrofik Arkeler hem caldarchaeol hem de crenarchaeol üretirler (Stefan Schouten vd., 2013) dolayısıyla ortamda gözlemlenen caldarchaeol bolluğunun sadece halofilik ortama işaret etmeyeceği ve tahmin edilecek tuzluluk değerinin de tamamen güvenilir olmayacağı ileri sürülmüştür. Sonuç olarak, güvenilir bir tuzluluk tahmini için caldarchaeol/crenarchaeol oranının izlenmesi ve mümkünse caldarchaeol kaynağının belirlenmesi gerektiği vurgulanmıştır (Natalicchio vd., 2017; Huguet vd., 2015).

MTK dönemini ele alan çalışmalar incelendiğinde de ACE indeksinin kullanımında iso-GDGT ve caldarchaeol bileşiklerinin kaynaklarının belirlenmesinin önemini vurgulandığı dikkati çeker.

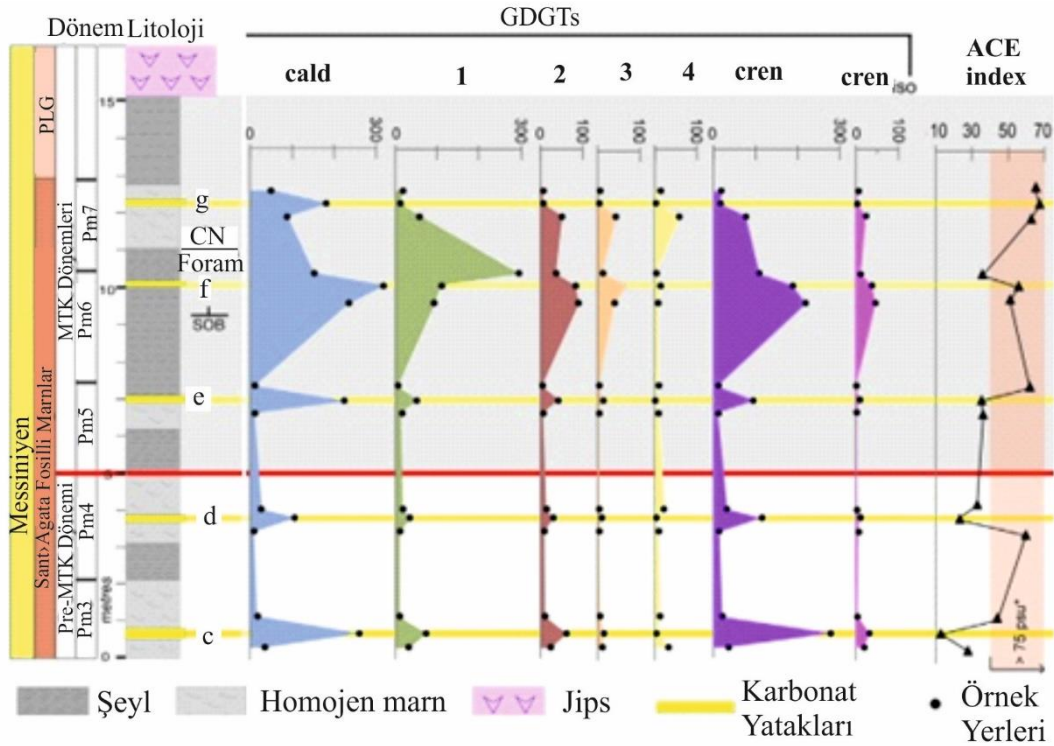
Akdeniz ülkelerinin pek çoğunda gözlemlenen, MSC döneminde çökelen ve evaporitli birimlerin temelinde bulunan karbonatlı birimlere İtalya'da Calcarea di Base (CdB) adı verilmiştir. CdB'nin çökeltme koşullarını belirlemek (normal denizel veya evaporitik?) MTK'ni aydınlatma konusunda önem taşır ve bu konuda farklı görüşler mevcuttur (Birgel vd., 2014). İtalya'nın güneyindeki Sicilya ve Calabria bölgelerindeki dört lokasyonda CdB'den alınan erken Messiniyen yaşlı karbonat örneklerinde yapılan biyobelirteç ve yağ asitlerinin duraylı karbon izotop analizleri sonunda bu karbonatlı birimlerin, daha önceki yaygın kabulün aksine, hipersalin ortamda çöktüğü sonucuna varılmıştır. Analizi yapılan tüm CdB birimlerinin GDGT ve archaeol karakteristiklerinin hipersalin ortamlarına benzemesi, elde edilen yüksek ACE değerleri (> 56) ve ayrıca halitten sonra psödomorfların bulunması, CdB'nin hipersalin ortam etkisinde oluştuğuna işaret ettiği belirtilmiştir. Archaeol bileşiğinin baskın olmasının, çökeltme ortamında halofilik Euryarchaeota'nın varlığına işaret ettiği ve bu organizmalardan bazılarının yüksek pH ve yüksek tuzluluğu tolere edebildiği de belirtilmiştir.

İtalya'nın kuzeybatısındaki Piedmont Baseni'nde Erken Messiniyen'de çökelmiş karbonat ve şeyllerde yapılan çalışmada ise MTK'nin başlamasıyla arkelerin arttığı ve buna bağlı olarak iso-GDGT ve archaeol konsantrasyonunda da artış olduğu gözlemlenmiştir (Natalicchio vd., 2017; Şekil 8). Her ne kadar archaeol'deki artış halofilik Euryarchaeota'nın ortaya çıkışına işaret etse de crenarchaeol bileşiğinin tüm formasyon boyunca bulunması normal denizel koşullarında sürdüğüne işaret etmektedir. Ek olarak, MTK başlangıcındaki birimlerde ACE değerinin büyük değişkenlik gösterirken, daha genç karbonatlı seviyelere doğru artış göstermesi ortamdaki tuzluluğun arttığına işaret ettiği belirtilmiştir (Şekil 13). Fakat, ACE ile hesaplanan tuzluluk değerinin, jipsin çökeltme değerinin çok üstünde olması (~200 ppt) buna rağmen söz konusu seviyede jips dâhil hiçbir evaporitin bulunmaması sebebiyle ACE indeksinin yanıltıcı olduğuna işaret edilmiştir. Önceki bulgulara paralel olarak, ACE temelli tuzluluk hesaplamasının sapabileceği, caldarchaeol havuzuna Thaumarchaeota ve metanotrofik Euryarchaeotalar tarafından üretilen caldarchaeol katkısının ne kadar olduğunun belirlenmesi için caldarchaeol/crenarchaeol oranının izlenmesi gerektiği

belirtilmiştir. Bu oran, karbonatlı birimler için 1,5 ve üstünde ise ACE indeksinin güvenle kullanılabileceği önerilmiştir (Natalicchio vd., 2017).



Şekil 12. Akdeniz Havzasında Messiniyen Yaşlı Evaporitlerin Dağılımı (Christeleit vd., 2015’den alınmıştır)



Şekil 13. İtalya'nın Kuzeybatısındaki Piedmont Havzası'nda Erken Messiniyen'de çökelmiş Karbonat ve Şeyllerde Yapılan Çalışmada GDGT Bolluklarının ve ACE Değerinin Değişimi (Natalicchio vd., 2017)

Akdeniz'deki Sardinya-Baleaer, İyonya havzalarındaki 3 sondaj sahasından elde edilen ve Messiniyen yaşlı abisal çökel deposunun en üst kısmında bulunan jips, anhidrit ve halit örnekleri kullanılarak yapılan çalışmada, ACE ile hesaplanan tuzluluk değerlerinin normal denizel tuzluluk değerinde olduğu bulunmuştur (Christeleit vd., 2015). Bu ACE değerlerinin, Turich ve Freeman (2011)'in de belirttiği gibi, yüzey suyu değerlerini yansıttığını ve çalışılan abisal bölge evaporitlerinin su tablasında tabakalanma olan basenlerde olduğu vurgulanmıştır. Bu sebeple, yüzey sularında, normal denizel ortam tuzluluğunda Thaumarchaeota tarafından üretilen creanarchaeolün daha sonra derinlere taşınıp sedimanlarda birikmiş olduğu teorisi ileri sürülmüştür (Christeleit vd., 2015).

SONUÇ

Messiniyen Tuzluluk Krizi, Miyosen'in Messiniyen çağında meydana gelen oldukça önemli bir paleoosinografik olaydır. Hem meydana gelme nedeni hem de sürecin nasıl geliştiği son 50 yıldır pek çok araştırmaya konu olmuştur. MTK'nın nedenleri ve kronolojisiyle ilgili sedimantolojik, paleontolojik, paleomanyetizma, astrokronoloji ve radyo kronolojik çalışmalar önemli sonuçlar ortaya koymuştur. Bu çalışmalara 2000'li yıllardan itibaren biyobelirteçlerle ilgili yapılan çalışmalar da eklenmiştir. Biyobelirteç olarak bilinen Br-GDGT ile İso-GDGT'ler özellikle paleotuzluluk konusunda veri sağlamaktadır. İso-GDGT temelli indislerden birisi tuzluluk belirleme amacıyla kullanılan Archaeol ve Caldarchaeol Ecometric (ACE) indisi ile tuzluluk arasında güçlü bir bağlantı olduğu önerilmiştir. Her ne kadar yeni çalışmalar ACE indisinin tuzluluk konusunda yanıtıcı bilgi ortaya koyabileceğini gösterse de, çökeltme koşullarını belirlemek (normal deniz suyu ya da hipersalin ortam) amacıyla test edilebilirliği göz önünde bulundurulmalıdır. Sonuç olarak, MTK dönemi paleoçevresel koşullarını belirlemede GDGT'lerin kullanımına dair yapılan çalışmalar bütün olarak ele alındığında,

- (1) GDGT temelli ACE indisinin kullanımında dikkatli olunması gerektiği,
- (2) Caldarchaeol/crenarchaeol oranının izlenmesi ve mümkünse caldarachaeol, iso-GDGT (crenarchaeol) ve archaeolün kaynaklarının belirlenmeye çalışılmasının yararlı olacağı
- (3) MTK dönemi çökellerinin bulunduğu diğer alanlarda da benzer çalışmalar yapılmasının gerekli olduğu sonucuna varılır.

Yapay Zeka Katkı Beyanı

Bu makale tamamen herhangi bir yapay zeka aracının yardımı olmadan yazılmış, düzenlenmiş, analiz edilmiş ve hazırlanmıştır. Metin, veri analizi ve şekiller dahil tüm içeriğin yalnızca yazarlar tarafından oluşturulduğunu beyan ederim.

KAYNAKLAR

- Benson, R. H., Rakic-El Bied, K. & Bonaduce, G. (1991). An important current reversal (influx) in the Rifian Corridor (Morocco) at the Tortonian-Messinian boundary: The end of Tethys Ocean. *Paleoceanography*, 6(1), 165-192.
- Birgel, D., Guido, A., Liu, X., Hinrichs, K. U., Gier, S. & Peckmann, J. (2014). Hypersaline conditions during deposition of the Calcare di Base revealed from archaeal di- and tetraether inventories. *Organic Geochemistry*, 77, 11-21.
- Bryant, D. A., Costas, A. M. G., Maresca, J. A., Chew, A. G. M., Klatt, C. G., Bateson, M. M. & Ward, D. M. (2007). Candidatus Chloracidobacterium thermophilum: an aerobic phototrophic Acidobacterium. *Science* (New York, N.Y.), 317(5837), 523-526.
- Butiseacă, G. A., van der Meer, M. T. J., Kontakiotis, G., Agiadi, K., Thivaïou, D., Besiou, E. & Vasiliev, I. (2022). Multiple crises preceded the Mediterranean Salinity Crisis: Aridification and vegetation changes revealed by biomarkers and stable isotopes. *Global and Planetary Change*, 217(August).
- Butiseacă, G. A., Vasiliev, I., van der Meer, M. T. J., Krijgsman, W., Palcu, D. V., Feurdean, A. & Mulch, A. (2021). Severe late Miocene droughts affected western Eurasia. *Global and Planetary Change*, 206(September).
- Chambell, N.A. (1996). *Biology*. Fourth Edition. University of California, Riverside. Publisher, Benjamin/Cummings Publishing Company. 1296 s.
- Christeleit, E. C., Brandon, M. T. & Zhuang, G. (2015). Evidence for deep-water deposition of abyssal Mediterranean evaporites during the Messinian salinity crisis. *Earth and Planetary Science Letters*, 427, 226-235.
- Clauzon, G., Suc, J.-P., Gautier, F., Berger, A. & Loutre, M.-F. (1996). Alternate interpretation of the Messinian Salinity Crisis: controversy resolved?. *Geology*, 24, 363-366.
- D. Birgel, M. Natalicchio, J. Peckmann, X.-L. Liu, K.-U. & Hinrichs, F. D. P. (2017). Testing the Reliability of Gdgt-Based Proxies At the Advent of the Messinian Salinity Crisis. *European Association of Organic Geochemistry*, 106-108.
- Dedysh, S. N., Pankratov, T. A., Belova, S. E., Kulichevskaya, I. S. & Liesack, W. (2006). Phylogenetic Analysis and In Situ Identification of Bacteria Community Composition in an Acidic Sphagnum Peat Bog. *Applied and Environmental Microbiology*, (3), 2110-2117.

- De Jonge, C., Hopmans, E. C., Zell, C. I., Kim, J. H., Schouten, S. & Sinninghe Damsté, J. S. (2014). Occurrence and abundance of 6-methyl branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers in soils: Implications for palaeoclimate reconstruction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 141, 97-112.
- De Jonge, C., Stadnitskaia, A., Hopmans, E. C., Cherkashov, G., Fedotov, A. & Damste, J. S. S. (2014). In situ produced branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers in suspended particulate matter from the Yenisei River, Eastern Siberia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 125, 476-491.
- DeLong, E. F., King, L. L., Massana, R., Cittone, H., Murray, A., Schleper, C. & Wakeham, S. G. (1998). Dibiphytanyl ether lipids in nonthermophilic crenarchaeotes. *Applied and Environmental Microbiology*, 64(3), 1133-1138.
- De Rosa, M. & Gambacorta, A. (1988). The lipids of archaeobacteria. *Progress in Lipid Research*, 27(3), 153-175.
- Dunbar, J., Barns, S. M., Ticknor, L. O. & Kuske, C. R. (2002). Empirical and theoretical bacterial diversity in four Arizona soils. *Applied and Environmental Microbiology*, 68(6), 3035-3045.
- Falagán, C., Foesel, B. & Johnson, B. (2017). *Acidicapsa ferrireducens* sp. nov., *Acidicapsa acidiphila* sp. nov., and *Granulicella acidiphila* sp. nov.: novel acidobacteria isolated from metal-rich acidic waters. *Extremophiles*, 21(3), 459-469.
- Germany, S., Acharya, S., Zech, R., Strobel, P., Bliedtner, M. & Jonge, C. De. (2023). Environmental controls on the distribution of GDGT molecules in Lake Höglwörth, Southern Germany. *Organic Geochemistry*, 104689.
- Govers, R. (2009). Choking the Mediterranean to dehydration: The Messinian salinity crisis. *Geology*, 37(2), 167-170.
- Günther, F., Thiele, A., Gleixner, G., Xu, B., Yao, T. & Schouten, S. (2014). Distribution of bacterial and archaeal ether lipids in soils and surface sediments of Tibetan lakes: Implications for GDGT-based proxies in saline high mountain lakes. *Organic Geochemistry*, 67, 19-30.
- Halamka, T. A., Raberg, J. H., McFarlin, J. M., Younkin, A. D., Mulligan, C., Liu, X. L. & Kopf, S. H. (2023). Production of diverse brGDGTs by *Acidobacterium Solibacter usitatus* in response to temperature, pH, and O₂ provides a culturing perspective on brGDGT proxies and biosynthesis. *Geobiology*, 21(1), 102-118.
- Herbert, T. D., Lawrence, K. T., Tzanova, A., Peterson, L. C., Caballero-Gill, R. & Kelly, C. S. (2016). Late Miocene global cooling and the rise of modern ecosystems. *Nature Geoscience*, 9(11), 843-847.
- He, Y., Wang, H., Meng, B., Liu, H., Zhou, A., Song, M. & Liu, Z. (2020). Appraisal of alkenone- and archaeal ether-based salinity indicators in mid-latitude Asian lakes. *Earth and Planetary Science Letters*, 538, 116236.
- Hsü, K., Cita, M. & Ryan, W. (1973). The origin of the Mediterranean evaporites. *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*, 13, 1203-1231.
- Hsü K.J, Ryan W.B.F. & Cita M.B. (1973). Late Miocene desiccation of the Mediterranean. *Nature*, 242, 240-244.
- Huguet, A., Grossi, V., Belmahdi, I., Fosse, C. & Derenne, S. (2015). Archaeal and bacterial tetraether lipids in tropical ponds with contrasting salinity (Guadeloupe, French West Indies): Implications for tetraether-based environmental proxies. *Organic Geochemistry*, 83-84, 158-169.
- Kim, J.-H., Zell, C., Moreira-Turcq, P., P., P. M. A., Abril, G., Mortillaro, J.-M. & Sinninghe Damsté, J. S. (2012). Tracing soil organic carbon in the lower Amazon River and its tributaries using GDGT distributions and bulk organic matter properties. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 90(1), 163-180.
- Krijgsman, W., Hilgen, F., Raffi, I., Sierro, F. & Wilsonk, D. (1999). Chronology, causes and progression of the Messinian Salinity Crisis. *Nature*, 400.
- Liu, W., Wang, H., Zhang, C. L., Liu, Z. & He, Y. (2013). Distribution of glycerol dialkyl glycerol tetraether lipids along an altitudinal transect on Mt. Xiangpi, NE Qinghai-Tibetan Plateau, China. *Organic Geochemistry*, 57, 76-83.
- Mascle, G. & Mascle, J. (2019). The Messinian salinity legacy: 50 years later. *Mediterranean Geoscience Reviews*, 1(1), 5-15.
- Naafs, B. D. A., Gallego-Sala, A. V., Inglis, G. N. & Pancost, R. D. (2017). Refining the global branched glycerol dialkyl glycerol tetraether (brGDGT) soil temperature calibration. *Organic Geochemistry*, 106, 48-56.

- Natalicchio, M., Birgel, D., Dela Pierre, F., Ziegenbalg, S., Hoffmann-Sell, L., Gier, S. & Peckmann, J. (2022). Messinian bottom-grown selenitic gypsum: An archive of microbial life. *Geobiology*, 20(1), 3-21.
- Natalicchio, M., Birgel, D., Peckmann, J., Lozar, F., Carnevale, G., Liu, X. & Dela Pierre, F. (2017). An archaeal biomarker record of paleoenvironmental change across the onset of the Messinian salinity crisis in the absence of evaporites (Piedmont Basin, Italy). *Organic Geochemistry*, 113, 242-253.
- Nazik, A., Türkmen, İ., Aksoy, E., Orhan, H., Koç Tışgın, C., Ognjanova Rumenova, N., Şeker, E. (2013). Güneydoğu Anadolu'da Neotetis'in Kapanması ile ilgili yeni paleontolojik ve sedimantolojik veriler. *TPJD Bülteni*, 25, (1), 29-53.
- Pankratov, T. A., Serkebaeva, Y. M., Kulichevskaya, I. S., Liesack, W. & Dedysh, S. N. (2008). Substrate-induced growth and isolation of Acidobacteria from acidic Sphagnum peat. *ISME Journal*, 2(5), 551-560.
- Pearson, E. J., Juggins, S. & Farrimond, P. (2008). Distribution and significance of long-chain alkenones as salinity and temperature indicators in Spanish saline lake sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(16), 4035-4046.
- Pearson, E. J., Juggins, S., Talbot, H. M., Weckström, J., Rosén, P., Ryves, D. B. & Schmidt, R. (2011). A lacustrine GDGT-temperature calibration from the Scandinavian Arctic to Antarctic: Renewed potential for the application of GDGT-paleothermometry in lakes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(20), 6225-6238.
- Powers, L., Werne, J. P., Vanderwoude, A. J., Sinninghe Damsté, J. S., Hopmans, E. C. & Schouten, S. (2010). Applicability and calibration of the TEX86 paleothermometer in lakes. *Organic Geochemistry*, 41(4), 404-413.
- Roveri, M., Flecker, R., Krijgsman, W., Lofi, J., Lugli, S., Manzi, V. & Stoica, M. (2014). The Messinian Salinity Crisis: Past and future of a great challenge for marine sciences. *Marine Geology*, 352, 25-58.
- Sabino, M., Schefuß, E., Natalicchio, M., Dela Pierre, F., Birgel, D., Bortels, D. & Peckmann, J. (2020). Climatic and hydrologic variability in the northern Mediterranean across the onset of the Messinian salinity crisis. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 545(February), 109632.
- Salocchi, A. C., Krawielicki, J., Eglinton, T. I., Fioroni, C., Fontana, D., Conti, S. & Picotti, V. (2021). Biomarker constraints on Mediterranean climate and ecosystem transitions during the Early-Middle Miocene. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 562(September 2020), 110092.
- Schmalz, R. F. (1969). Deep-Water Evaporite Deposition: A Genetic Model. *AAPG Bulletin*, 53(4), 798-823.
- Schouten, S., Hopmans, E. C., Schefuß, E. & Sinninghe Damsté, J. S. (2002). Distributional variations in marine crenarchaeotal membrane lipids: a new tool for reconstructing ancient sea water temperatures?. *Earth and Planetary Science Letters*, 204(1-2), 265-274.
- Schouten, Stefan, Hopmans, E. C. & Sinninghe Damsté, J. S. (2013). The organic geochemistry of glycerol dialkyl glycerol tetraether lipids: A review. *Organic Geochemistry*, 54, 19-61.
- Şengör A.M.C., (1986). Tetis'in Öyküsü. *Yeryuvarı ve İnsan*, sayı 37, cilt 11, 7-17
- Sinninghe Damsté, J. S., Hopmans, E. C., Pancost, R. D., Schouten, S. & Geenevasen, J. A. J. (2000). Newly discovered non-isoprenoid glycerol dialkyl glycerol tetraether lipids in sediments. *Chemical Communications*, (17), 1683-1684.
- So, R. T., Lowenstein, T. K., Jagniecki, E., Tierney, J. E. & Feakins, S. J. (2022). Holocene water balance variations in Great Salt Lake, Utah: application of GDGT indices and the ACE salinity proxy. *ESSOAr*.
- Spang, A., Caceres, E. F. & Ettema, T. J. G. (2017). Genomic exploration of the diversity, ecology, and evolution of the archaeal domain of life. *Science*, 357(6351), eaaf3883.
- Summons, R. E., Welander, P. V. & Gold, D. A. (2022). Lipid biomarkers: molecular tools for illuminating the history of microbial life. *Nature Reviews Microbiology*, 20(3), 174-185.
- Tierney, J. E. & Russell, J. M. (2009). Distributions of branched GDGTs in a tropical lake system: Implications for lacustrine application of the MBT/CBT paleoproxy. *Organic Geochemistry*, 40(9), 1032-1036.
- Turich, C. & Freeman, K. H. (2011). Archaeal lipids record paleosalinity in hypersaline systems. *Organic Geochemistry*, 42(9), 1147-1157.

Vasiliev, I., Boehn, D., Volkovskaja, D., Schmitt, C.& Agiadi, K. (2023). A warmer Mediterranean region at the Miocene to Pliocene transition, (Stage 3).

Wang, H., Liu, W., Zhang, C. L., Jiang, H., Dong, H., Lu, H.& Wang, J. (2013). Assessing the ratio of archaeol to caldarchaeol as a salinity proxy in highland lakes on the northeastern Qinghai-Tibetan Plateau. *Organic Geochemistry*, 54, 69-77.

Weijers, J. W. H., Schouten, S., van Den Donker, J. C., Hopmans, E. C.& Sinninghe Damste, J. S. (2007). Environmental controls on bacterial tetraether membrane lipid distribution in soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(3), 703-713.

Woese, C. R., Kandler, O.& Wheelis, M. L. (1990). Towards a natural system of organisms: proposal for the domains Archaea, Bacteria, and Eucarya.. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 87(12), 4576-4579.

Yang, H., Wang, J. D., Lo, T. C.& Chen, P. C. (2013). Occupational Exposure to Herbs Containing Aristolochic Acids Increases the Risk of Urothelial Carcinoma in Chinese Herbalists. *Journal of Urology*, 189(1), 48-52.

Zell, C., Kim, J.-H., Hollander, D., Lorenzoni, L., Baker, P., Silva, C. G.& S., S. D. J. (2014). Sources and distributions of branched and isoprenoid tetraether lipids on the Amazon shelf and fan: Implications for the use of GDGT-based proxies in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 139, 293-312.

Zhu, C., Talbot, H. M., Wagner, T., Pan, J. M.& Pancost, R. (2011). Distribution of hopanoids along a land to sea transect: Implications for microbial ecology and the use of hopanoids in environmental studies. *Limnology and Oceanography*, 56(5), 1850-1865.