

AÇIK DENİZ PETROL ENDÜSTRİSİNİN EKOTOKSİKOLOJİK ETKİLERİ

Alkın Erdal DEMİRHAN*, Sevil Deniz YAKAN

* İstanbul Teknik Üniversitesi, Gemi İnşaatı ve Deniz Bilimleri Fakültesi, Gemi ve Deniz Teknolojisi Mühendisliği Bölümü | demirhana@itu.edu.tr, yakans@itu.edu.tr

ÖZET

Sanayi Devrimi'nden sonra petrole duyulan ihtiyacın artmasıyla ilk başta karadaki petrol rezervlerinden petrol çıkartılmaya başlanmıştır. Ancak hem artan ihtiyacın karşılanabilmesi hem de petrolün varil fiyatını düşürmek amacıyla denizlerde bulunan petrol rezervlerine de yönelim olmuştur. Günümüzde, neredeyse dünyadaki bütün denizlerde petrol ve doğal gaz çıkartılmaktadır. Petrol çıkartılırken veya işlenirken geçtiği işlemler sonucunda, üretimden oluşan su, sondaj sıvıları, sondaj çamurları veya sondaj kesintileri gibi bazı ürünler oluşabilmekte ve bazen bunlar denize deşarj edilebilmektedir. Bu deşarj, o çevrede yaşayan canlılara, canlıların yaşam alanlarına, sedimentlere, deniz ortamına veya ekolojik dengeye ciddi zararlar verebilmektedir. Bu çalışmada, açık deniz petrol endüstrisinin ekotoksikolojik etkileri göz önüne serilmiştir.

Anahtar kelimeler: Açık deniz yapısı, petrol platformu, sondaj, üretimden oluşan su, ekotoksikoloji.

1. Giriş

Açık deniz petrol endüstrisi, deniz canlıları ve çevresi için son derece ölümcül olan ekotoksikolojik etkilere sahip olabilmektedir. Bu etkiler, sondaj deliğini korumak için kullanılan sondaj sıvılarından, sondaj deliğinden çıkan kesmelerden (cuttings), çamurlardan veya üretimden oluşan sudan (PFW – produced formation water) kaynaklanabilmektedir.

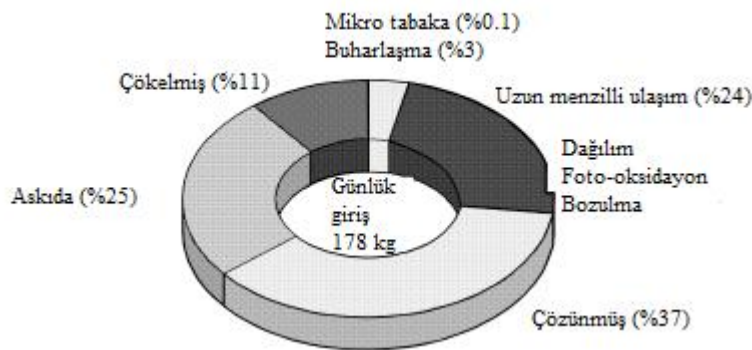
Üretimden oluşan su (PFW), genellikle petrolden ayrıldıktan sonra denize boşaltılan petrollü (yağlı) formasyon suyundan (rezervdeki petrolle ilişkili su) oluşmakta ve potansiyel olarak basınç ve petrol üretimini korumak için rezerve enjekte edilen suyu içermektedir. 1997 yılı verilerine göre, üretilen PFW hacimleri 234 milyon tonla çok büyük değerlere sahiptir ve Kuzey Denizi'ndeki Birleşik Krallık bölgelerinde denize boşaltılmıştır (Henderson v.d., 1999). Her yıl PFW deşarjlarından 7500-11500 ton hidrokarbonun global olarak doğal ortama girdiği tahmin edilmektedir (Black v.d., 1994a, b). Zaman geçtikçe petrol alanlarındaki PFW hacmi, üretilen petrol hacminin birkaç katına da çıkabilmektedir (Henderson v.d., 1999).

Formasyon suyunun hidrokarbon içeriği, toplam organik bileşimin yalnızca küçük bir kısmıdır ve genellikle maksimum 40 mg/L veya daha az petrol içeriği ile sınırlandırılmıştır (Brendehaug v.d., 1992). Hidrokarbon malzemesinin çoğu, doğal olarak üretilen düşük molekül ağırlıklı organik bileşiklerden ve üretim sürecinde kullanılan çeşitli kimyasal maddelerden oluşmaktadır (Davies ve Kingston, 1992). Bu hidrokarbonlar, uçucu bileşiklerin yanı sıra platformda kullanılan, ayırma rejimi tarafından uzaklaştırılmayan ve uçucu olmayan hidrokarbonları da içermektedir. PFW'lerin çevresel etkileri, platformlar arasında büyük farklılık gösteren spesifik kimyasal bileşimleriyle ilgilidir. Atıkların buharlaşması, sedimentlere doğru çökme ve adsorpsiyon, su akıntılarıyla

dağılıma ve hem pelajik hem de bentik deniz organizmaları tarafından metabolizmalarına alınma gibi çeşitli akıbetleri vardır (Holdway, 2002). Tekil kimyasallar veya malzemeler (örneğin, düşük moleküler ağırlıklı alkoller veya karbonhidratlar, NH_4), mikro organizmaların içlerine alımı ve metabolize etmesi için uygun substratlar olabilir ya da bir veya daha fazla organizma türü için toksik olabilir (örneğin uçucu hidrokarbonlar, ağır metaller). Üretimden oluşan su (PFW) deşarjının alıcı ekosistem üzerindeki etkisi; dağılıma, uzaklaştırma ve bozunma süreçlerinin oranlarına ve dengesine bağlıdır. Üretimden oluşan su ile ilgili yayınlanan çalışmaların çoğu, nispeten derin soğuk su kıta sahanlığı alanlarında yürütülmüştür (örneğin Terrens ve Tait, 1994; Kennicutt v.d., 1996a; Burns v.d., 1999).

2. Üretimden Oluşan Suda (PFW) Hidrokarbon Çalışmaları ve Toksikite Etkileri

Petrol üretim sürecinin bir parçası olarak, petrol hidrokarbonlarının ayrılmasını kolaylaştırmak ve boruların aşınmasını önlemek için işlenmemiş hidrokarbon / PFW akımına çeşitli kimyasallar eklenir. Hidrokarbonların sudan ayrılmasından sonra PFW, üretim tesisinin bulunduğu yer, maliyet / fayda ve yönetmeliklere bağlı olarak ya çevreye deşarj edilebilir ya da kuyu içine geri enjekte edilebilir. Şekil 5.1'de gösterildiği üzere, çeşitli dağılım süreçlerinin bağlı önemini tanımlamak için yaklaşık ilk 900 metredeki platformu kuşatan ekosistemde bir hidrokarbon kütlesi dengesi oluşturulmuştur (Burns v.d., 1999).



Şekil 5.1: 0,5 nmil (yaklaşık 900 m) yarıçap içinde Harriet A petrol platformu (Varanus Adası'nın 8 km kuzeydoğusu, Batı Avustralya) tarafından günlük olarak boşaltılan petrol hidrokarbonları için tahmini kütle dengesi (Burns v.d., 1999).

PFW potansiyel toksisitesinin olası çevresel etkilerinin değerlendirilmesinin en iyi yolu, çeşitli canlı organizmalar (tercihen yerli deniz canlıları) kullanarak "bütün PFW" toksisitesini değerlendirmektir. Bu yaklaşımla, dünyanın birçok bölgesindeki çeşitli üretim alanlarından alınan akut toksisite verileri, bütün PFW'de yaklaşık %5 ila %50 arasında değişen oranda akut LC/EC50 değerlerini vererek çeşitli deniz canlıları arasında nispeten düşük toksisiteyi göstermiştir. Buna, toksisite, biyolojik birikim ve yerinde biyolojik bozunum ve foto-oksidasyon oranlarının değerlendirilmesi de dahildir (Burns v.d., 1999).

İşlenmiş suyun akut toksisitesine katkıda bulunan PFW'deki alifatik karışımına, aromatik ve polar bileşiklere ilaveten, korozyon önleyiciler, ölçek önleyiciler, emülsiyon gidericiler, flokulantlar, köpük önleyici maddeler ve biyosidler (Brendehaug v.d., 1992) dahil olmak üzere işlem veya ayırma hattı vasıtasıyla farklı amaçlar için ilave edilen bir takım üretim kimyasalları da vardır (Holdway, 2002). Karışım bölgesinde meydana geldiği bildirilen PFW'lerin akut etkileri şunları içerir: Deniz platformlarından 100 metreye kadar kısa ömürlü fırsatçı kıllı solucanların (*polychaetes*) egemen olduğu değiştirilmiş bentik topluluklar (Neff v.d., 1992); platform

yapılarında kabuklu deniz hayvanlarının (*barnacle*) azalan bolluğu ve boşaltım noktasının 23 m içerisindeki istiridyelerin ölümü (Black v.d., 1994a, b). Birçok dağılım modeli, PFW'ye maruz kalmaktan kaynaklanan akut toksisitenin karışım bölgesi dışında ihmal edilebilir olacağını öngörmektedir (Brendehaug v.d., 1992). Endonezya, Batı Java Denizi'nde bulunan iki platformdan üretimden oluşan sular üzerine yapılan bir çalışmada Smith v.d. (1998), tahmin edilen vücut artıkları ve zamanla değişen entegre fizikokimyasal ulaşım modeli temel alınarak akut toksisitenin %5'ini aşmamak üzere düşük seviyelerde olabileceğini bulmuşlardır (Holdway, 2002).

PFW'lerin kronik toksik etkileri ile ilgili çok daha az veri vardır. Potansiyel etkilerin bazıları, hidrokarbon üretim platformlarını çevreleyen yüzey mikro tabaka üzerindeki etkiler, değişen bentik topluluk türünün kompozisyonu, değişmiş davranış ve fizyoloji, büyümenin azalması ve kısa süreli kronik toksisite testleri kullanılarak laboratuvarında maruz kalmış organizmaların verimliliğinin azalmasını içermektedir (örneğin, Hinkle-Conn v.d., 1998; Krause, 1995).

Ham petrol terminali PFW konsantrasyonlarına 0,08 ppm kadar az maruz kalan filtre-besleme organizmalarında kronik etkiler rapor edilmişken, diğer çalışmalar PFW konsantrasyonlarında %1,6'dan %11,7'ye kadar bir etki göstermemiştir. Petrol platformlarına yakın bir yerde yaşayan resif balıklarındaki karaciğer enzim aktivitelerinin değişmesi gibi etkiler, düşük seviyelerde hidrokarbonlara maruz kalınmış olduğunu gösterir; ancak maruz kalmanın çoğunun biyogöstergelerinde olduğu gibi bu etkilerin nüfusa olabilecek zararlı etkilerine göre yorumlanması zordur (Holdway v.d., 1995). Deniz sistemlerinde, PFW'ların çıkış ağızlarında birçok planktonik larva organizmaları ve erken gelişme evrelerinde potansiyel olarak PFW'lere maruz kalabilir. Erken yaşam evrelerinin düşük konsantrasyonlarda PFW'lere maruz bırakılmasının, deniz kestanelerinde daha sonraki bir aşamada gelişme tepkisine neden olabileceğine dair bazı kanıtlar vardır (Krause v.d., 1992). Planktonik larvalar, erişkin formlara metamorfoz geçirirken genellikle hassas bir geçiş evresinden geçmeleri gerektiği göz önüne alındığında, bu önemli yaşam öyküsü olayında PFW'lerde bulunan toksik maddelere maruz kalmanın belirgin etkileri olabilir (Holdway, 2002).

Carpinteria, CA, ABD yakınlarındaki PFW difüzöründen çeşitli mesafelerde kafeslere nakledilen laboratuvarında yetiştirilen kırmızı abalon (kabuklu bir deniz hayvanı, deniz kulağı, *Haliotis rufescens*) larvaları üzerinde yapılan bir çalışmada; %0,01 (100ppm) kadar düşük PFW konsantrasyonunun difüzörden 500 m'ye kadar olan mesafelerde ölümlülük, yerleşim, metamorfoz, canlılık ve yüzme davranışı gibi hayatsal faaliyetlere önemli etkileri olduğu görülmüştür (Raimondi ve Schmitt, 1992). Otoriteler ilk kez, planktonik larvaların, yüksek enerjili, açık sahil ortamlarına deşarj edilen PFW'den olumsuz etkilenebileceğini ve açık sahil ortamlarında planktonik türlere PFW riskinin olmaması konusunda geçerli varsayımların yanlış olduğunu göstermiştir. Ayrıca hem meroplankton için ekotoksikolojik risk hem de PFW deşarjlarının plankton nüfusuna olan etkisinin daha kapsamlı değerlendirilmesine ihtiyaç duyulduğuna karar vermiştir. Carpinteria, CA, ABD yakınlarındaki bir difüzörden PFW'ye maruz bırakılan iki tür midye (*Mytilus californianus* ve *Mytilus edulis*) araştırılmış ve kabuk büyümesi ve büyüme oranı ile ölçülen PFW'ye maruz kalan her iki midye türünde de kaynak mesafesine bağımlı yarı ölümcül etkiler gözlenmiştir. Ayrıca PFW difüzöründen uzaklaştıkça bentik infaunal dağılımında farklılıklar gözlemlenmiş ve nematodların difüzöre yakın oldukça arttığını; ancak nematodlar ve birçok poliket aileleri dahil olmak üzere etçil grupların sayılarında azalma olduğunu bulmuştur (Osenberg v.d., 1992).

Carpinteria'dan elde edilen aynı PFW'yi kullanarak deniz kestanesi dölleni konusunda Krause v.d. (1992) tarafından bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, test edilen en düşük PFW konsantrasyonunda (%0,0001 veya 1 ppm), fertilizasyon başarısı, kontrollerden %10-20 kadar önemli ölçüde azalmasına rağmen önemli bir fraksiyonda (>% 50), test edilen en yüksek konsantrasyonda (% 1) başarılı bir şekilde dölleni gerçekleştirilmiştir. Bu etkilerin konumsal değişkenliği düşük olsa da önemli bir zamansal değişkenlik sergilediği ve toksisitesinin genel konumsal örneğinin bir kesit boyunca nispeten sabit olduğu gösterilmiştir (Krause, 1995). Potansiyel olarak mikrotübül aracılı etkileri içeren diğer çalışmalar arasında, abalon larvalarının yüzebilmesi ve kimyasal alımı (Raimondi ve Schmitt, 1992), yosun sporlarının yüzmesi (Reed v.d., 1994) ve midyelerin büyümesi (Osenberg v.d., 1992) bulunmaktadır (Holdway, 2002).

Deşarj edildiği noktadan 800 metre mesafeye kadar ulaşan PFW yüzünden, Louisiana sahili, Meksika Körfezi, ABD'deki bentik topluluklarda etkiler görülmüştür (Rabalais v.d., 1992). Etki mesafeleri boyunca bireysel türlerin bolluğu, etkisi olmayan mesafeden 800 m'ye kadar geniş bir aralıkta değişmektedir. İstiridyeleri (*Crassostrea virginica*) kullanarak yapılan biyoakümülyasyon çalışmaları, PFW kirleticilerinin, hem deşarjlara yakın hem de deşarjlardan 1000 metreye kadar mesafelerde istiridye tarafından toplandığını ve biriktiklerini göstermektedir. Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAHs), eser metalleri ve radyum gibi maddeleri içeren kirleticiler, başka çalışmalarda Meksika Körfezi bölgesinden alınan PFW'lerde de bulunmuştur (Neff v.d., 1992, Holdway, 2002).

PFW üzerine yapılan bir başka araştırma ise PFW'nun, yüzey mikrotabakasındaki zooplankton üzerindeki etkisinin ekolojik önemi üzerine yapılan bir çalışmadır ve özellikle PFW'nin embriyo ve larval balıkların canlılığına etkileri üzerinedir. Aynı derecede ilgiyle, ama tam tersi fiziksel yönde, asılı sondaj sıvısı parçacıklarının, dünyanın birçok yerinde dinamik bir enerji bölgesi olan BBL (benthic boundary layer-bentik sınır tabakası)'ye etkileri de vardır. Bu inceleme, bu bölgelerin her ikisinde de uzun vadeli etkilerin oluşabileceğini; ancak şu ana kadar yapılan çalışmaların ölçeğinde sınırlı olduğunu ve sonuçlarının çevresel önemlerine göre belirsiz olduğunu belirtmektedir (Holdway, 2002).

3. Sondaj Sıvıları ve Kimyasallar

Kuyuların delinmesi, Birleşik Devletlerde üretilen toplam atık hacminin % 2'sini oluşturduğu tahmin edilen önemli miktarda atığı da üretmektedir (Reis, 1992). Bu atık, sondaj sıvılarından ve sondaj sırasında üretilen kesintilerden oluşmaktadır. Sondaj sıvıları; delikten kesmeleri çıkarmak, arka basıncını kontrol ederek patlamaları önlemek, bir kılıfın kurulmasına izin vermek için deliğin bütünlüğünü korumak ve matkap ucunu soğutmak ve yağlamak için kullanılır. Ayrıca sondaj sıvıları; matkap ucunun güç tedarikini, sondaj deliğinin geçirgen oluşumunun mühürlemesini, yeni bir sondaj borusu eklenirken sirkülasyon kesildiğinde kesmenin askıya alınmasını, sondaj siciminin ağırlığının yüzdürme yardımıyla desteklemesini, başarılı bir değerlendirmeye izin vermek için delinen formasyonla ilgili önemli bilgilerin güvence altına alınmasını sağlar (Hinwood v.d., 1994, Holdway, 2002).

Sondaj sıvılarının üç temel türü vardır: Akışkan fazın su olduğu su bazlı; sıvı fazın petrol olduğu yerde petrol bazlı ve akışkan fazın ester gibi bir sentetik baz bileşiği olduğu sentetik bazlı sıvılar (Burke ve Veil, 1995). Su bazlı sondaj sıvıları en yaygın olanıdır ve çoğunlukla genel olarak sınırlı bir katkı listesinden talep edildiği şekilde formüle edilmiş çeşitli kimyasal maddeler içerir. ABD sularında denizde kullanılan çoğu su bazlı sondaj sıvılarının toplam içeriklerinden %90'dan fazlası dört malzemeden oluşur: Barit, bentonit, linyit ve linyosülfonat (Hinwood v.d., 1994).

Sondaj sıvılarını formüle etmek için 1000'den fazla ürün bulunurken, çoğunun içerisindeki toplam bileşen sayısı 8-12 arasındadır (Holdway, 2002).

Günümüzde petrol esaslı çamurların kullanım maliyetleri daha yüksek olduğu ve dünyanın birçok yerinde boşaltımı yasaklandığı için (örneğin, Meksika Körfezi) bir yeniden kullanma / geri dönüşüm sistemi gerekmektedir. Diğer alanlar, dizel tabanlı çamurları ve mineral petrol esaslı çamurları (örneğin Kuzey Denizi) ayırır ve daha zehirli mineral petrol esaslı çamurların tek tek onaylanmış bir temelde boşaltılmasına izin verir (Bleier v.d., 1993, Holdway, 2002). Balık yağı esterleri, petrol esaslı sondaj sıvılarında mineral yağların yerini alması için başarıyla kullanılmaktadır. Hem Biogreen sıvı hem de BG5500 baz sıvısının deniz organizmaları için akut toksisitesi daha da düşük bulunmuştur. Bu sıvıların, alg türü *Isochrysis* ve larva karides (*Penaeus monodon*) için LC50 değerleri 100.000 ppm'den (%10) daha büyüktür. Kopepod *Gladioferens imparipes* üzerindeki akut etkiler, Biogreen sıvı konsantrasyonu 100.000 ppm'den daha büyük olduğunda 48 saatlik bir LC50 ile hemen hemen hiç toksik olmamıştır ve BG5500 baz sıvısı için 48 saatlik LC50, 67.100 ppm veya %6,71 olarak tespit edilmiştir (Papp ve West 1999). Ayrıca otoriteler, sondaj sıvılarının uzun vadeli etkilerini değerlendirmenin önemli olduğunu ve fiili sondaj akışkan dağılımının simülasyonunun, gerçek maruz kalma konsantrasyonlarını ve alanlarını ve denizin seyreltme etkilerini anlaması için gerekli olduğunu kabul etmektedir (Holdway, 2002).

Sondaj sıvısının askıdaki parçacık fazının (SPP, suspended particulate phase) deniz çayırları üzerindeki etkisi, 12 haftalık laboratuvar ve arazi çalışmalarında (Macauley v.d., 1990) *Thalassia testudinum* ve epifitler kullanılarak araştırılmıştır. Bu testin sonuçlarına göre, uzun süre sondaj sıvısına maruz kalan deniz çayırları ve epifitlerinde kronik etkilerin olması muhtemel görünmemektedir. Ayrıca otoriteler, heterotrofik mikrobiyal süreçlerin, deniz ortamında hafif bir jeomikrobiyolojik süreç inhibisyonu genel eğilimi olan sondaj sıvısına maruz kalmasından olumsuz etkilendiği sonucuna varmışlardır (Holdway, 2002).

3.1 Ham petrolün akut ve kronik toksisitesi

Ham petrolün deniz organizmalarına ve ekosistemlerine etkilerini inceleyen çok büyük ama biraz düzensiz bir literatür vardır. Bilginin büyük çoğunluğu, balık ve ardından deniz omurgasızlarındaki etkiler üzerinedir (Volkman v.d., 1994; Holdway, 2002).

Tatlısu omurgasızları, deniz omurgasızlarından biraz daha duyarlıdır (Mitchell ve Holdway, 2000). Balıklar, omurgasızlara kıyasla petrole ya benzer hassasiyette ya da çok daha az hassastır (örneğin, Gulec ve Holdway, 2000; Moles, 1998). Dağıtıcı türünün sonuçtaki WAF (su barındıran fraksiyon, water accommodated fraction)'nin akut toksikliğini de etkileyebileceği için, dağıntık petrolün toksikliği hakkında genelleme yapmak zordur. En önemli husus, daha fazla miktarda TPH (toplam petrol_hidrokarbonları-total petroleum hydrocarbons)'nin su kolonuna konması ve böylece deniz organizmaları için daha büyük akut toksisiteye neden olmasıdır. Gerçek TPH ve PAH konsantrasyonları açısından görece toksisite, kullanılan dağıtıcı türüne bağlı olarak sadece hafifçe orta derecede daha toksik görünmektedir (örneğin, Gulec ve Holdway, 1999, 2000; Mitchell ve Holdway, 2000).

Ham petrol WAF'larla ve ayrılmış ham petrole kıyasla, yakılan petrol WAF'nin akut toksisitesi, WAF veya ayrılmış petrolün etkilediği hem deniz salyangozlarına (*P. conicus*) hem de amfipodlara (*Allorchestes compressa*) göre önemli derecede düşük bulunmuştur (Gulec ve Holdway, 1999). Yanmış petrol kalıntısı karışımı aynı amfipod türü için akut olarak toksik değildir ve akut etkilere

maruz kaldıktan sonra deniz salyangozu sadece çok düşük toksisite sergilemiştir (Holdway, 2002).

Ham petrolün suda yaşayan organizmalar üzerine yarı öldürücü ve kronik etkileri üzerine yapılan çalışmaların sayısı artmaktadır. Bunun nedeni, petrol sızıntılarının uzun vadeli etkilerinin çevreye zararlı olup olmadığının belirsiz olmasıdır. 1989 Exxon Valdez sızıntıları ve diğer büyük ölçekli ve yüksek profilli sızıntılar ve daha sonraki siyasi ve sosyal endişeleri takiben, ham petrole maruz kalmanın deniz ortamları üzerindeki uzun vadeli etkilerini anlamaya yönelik çok sayıda araştırma yapılmıştır (örneğin, Botello v.d., 1997; Moore v.d., 1997). Kronik petrole maruz bir sonucu olarak çeşitli etkiler bildirilmiştir. Bu etkilerden bazıları; davranışsal (örneğin, Gulec ve Holdway, 1999; Temara v.d., 1999), bastırılmış büyüme (örneğin, Mitchell ve Holdway, 2000; Moles ve Norcross, 1998), indüklenen veya inhibe edilen enzim sistemleri ve diğer moleküler etkiler (örneğin; Anderson v.d., 1999; Gagnon ve Holdway, 2000), fizyolojik etkiler (örneğin; Alkindi v.d., 1996; Middaugh v.d., 1998), üreme (Beckman et al., 1995), hastalıklara ve parazitlere karşı daha az bağışıklık (Moles, 1999; Moles and Norcross, 1998) ve histopatolojik lezyonlar (doku bozulması) ve diğer hücrel etkilerdir (örneğin; Marty v.d., 1997, 1999; Khan, 1995, 1998).

3.2 Diğer Etkiler

Hem ılıman hem de tropikal deniz ekolojik süreçlerinde açık deniz petrol ve gaz üretimiyle ilgili olarak rapor edilen başka etkiler de vardır. Potansiyel etkinin önemli bir kısmı, sondaj sıvılarıyla ilişkili olan metallere kaynaklanmaktadır. Son yıllarda yapılan araştırmalar, ham petrol varlığı (Dekkers ve Daane, 1999) ile petrol ve gaz üretim tesislerinin çevresindeki deniz sedimentlerindeki metallere çevresel kaygılar açısından önemli bir konu olabileceğini doğrulamıştır (Kennicutt v.d., 1996a, b). Dokularda biyolojik olarak birikme kabiliyeti ve bazı durumlarda besin ağlarında biyolojik olarak birikerek artma yetenekleri onları, önemli potansiyel bulaşıcı maddeler yapmaktadır (örneğin, Gulec, 1994; Plasman, 1998). Sediment kontaminasyon seviyelerinin, çeşitliliğin azalması ve suda yaşayan organizmalarda artan toksisite ile ilişkili olduğu görülmektedir (Gulec, 1994; Hartwell v.d., 1998; Holdway, 2002).

Baryum (Ba), sondaj platformları çevresinde sıkça görülen bir metaldir ve Santa Marie Havzası, CA, ABD'de 500 m açık deniz petrol ve gaz platformlarında kalıntı fazlalığı, zemindeğerinin üstünde bir seviyeye kadar rapor edilmiştir (Phillips v.d., 1998). Analizde yer alan iki sondaj süreci boyunca sedimentteki Ba artışı, toplam Ba'nın %6-11'ini temsil eder ve yükselmiş seviyeler muhtemelen platformların tabanının yakınında biriken parçacıklar (kaya küpleri) ile ilişkilidir (Phillips v.d., 1998). Barit (BaSO₄), doğal olarak oluşan yoğun bir mineraldir ve hemen hemen tüm sondaj sıvılarının önemli bir bileşenidir. Bu nedenle sediment içerisindeki baryum konsantrasyonları, denizde petrol ve gaz deşarjlarını izlemek için sıklıkla bir izleyici (tracer) olarak kullanılmıştır (Hartley, 1996; Phillips v.d., 1998; Holdway, 2002).

4. Petrol Tabanlı, Sentetik ve Su Bazlı Çamurlar

Kuzey Denizi arama ve üretiminin tarihi boyunca kullanılmış olan sondaj çamurları; petrol esaslı çamurları (OBM, oil based mud), sentetik sondaj çamurları (SM, synthetic mud) ve su bazlı çamurlardır (WBM, water based mud). Gerekli kimyasal ve fiziksel özellikleri korumak için özel kimyasallar OBM ve WBM'ye eklenir. Bunlar arasında viskozlaştırıcılar, emülgatörler, yağlayıcılar, ıslatma maddeleri, korozyon önleyiciler, yüzey aktif maddeler, deterjanlar, kostik soda, tuzlar ve organik polimerler bulunmaktadır (Hudgins, 1994).

Petrol tabanlı çamurlarda emülsiyon olarak baz petrol ve su veya tuzlu su kullanılmaktadır (Hudgins, 1994). OBM'nin önceki kullanımı, petrolün deniz tabanına kadar ulaşmasına neden olmuştur. Bu çamurlar, o bölgelerde yaşayan dip canlılarına geniş kapsamlı ve uzun süreli zarar vermektedir (Daan ve Mulder, 1994). Bunun sonucunda, Kuzey Denizi'nin tüm kesimlerinde OBM'nin denize açık basılması büyük ölçüde kısıtlanmıştır (Hudgins, 1994).

Petrol bazlı kesintilerin deşarjı üzerine kontrollerin başlatılmasının ardından, "sentetik" veya "sahte" OBM'lerin kullanımında bir artış olmuştur. SM (Synthetic mud-sentetik çamur)'deki yağlayıcılar etilen gibi ürünlerden sentezlenmektedir. Temel olarak, düşük toksisite ve biyolojik bozunma yeteneği nedeniyle seçilen farklı konfigürasyonlarda karbon, hidrojen ve oksijen atomları içermektedirler. Yaygın olarak kullanılan sentetik sıvılardan birkaçıyla yapılan çalışmalar, biyolojik bozunma özelliklerinin yerlerine kullanılmış oldukları mineral yağınkine çok benzer olduğunu göstermiştir (Breuer v.d., 2004).

Su bazlı çamurlar (WBM, water based mud); deniz suyu çamurları, KCl / polimer çamurları, doymuş tuzlu su çamurları ve kireç çamurları olabilmektedir. Günümüzde su bazlı çamurların deşarjına izin verilmektedir (Hudgins, 1994).

Radyoaktif madde doğal olarak petrol ve gazın esansının çıkartıldığı şeylerde bulunur. Ekstraksiyon sırasında, çözülmüş radyoaktif çekirdeklerin sondaj sıvıları içinde çözülmesine veya çökmesine ve sondaj kesintilerinin katı bileşenlerine dahil edilmesine yol açan bir dizi kimyasal dönüşüm meydana gelebilmektedir (Houghton v.d., 1981). Sondaj yoluyla nakliye esnasında radyoaktif çekirdeklerin çözünürlüğünü ve çökmesini etkileyen koşullar öncelikle tuzluluk, sıcaklık ve basınçtır (Breuer v.d., 2004).

Petrol ve gaz üretimi sırasında oluşan sıvı ve katı atıklardaki radyoaktif çekirdeklerin varlığı bilinmektedir (Chambers v.d., 1994; Veil ve Smith, 1999). Sondaj kesintilerine ilişkin önemli radyoaktif çekirdekler ^{226}Ra ve ^{228}Ra 'dır. Endişe konusu olan diğer radyoaktif çekirdekler arasında ^{226}Ra ve ^{228}Ra 'nın bozunmasından meydana gelen ^{210}Pb gibi radyoaktif çekirdekler bulunmaktadır. Radyum; baryum, stronsiyum ve kalsiyum gibi diğer alkalın toprak elementleri ile birlikte çöker ve sondaj kesintilerinin malzemelerindeki metal sülfatlar ile birlikte bulunur (Veil ve Smith, 1999). Sığ su (<50 m) ve kuvvetli akımların olduğu alanlarda (örneğin Kuzey Denizi'nin güneyi) sondaj kesintileri hızla dağılmıştır (Daan ve Mulder, 1996). Nispeten zayıf akımların olduğu çökme bölgelerinde (örneğin Kuzey Denizi'nin kuzey ve orta havzalarında), kesintiler topaklaşır ve platformların altında ve çevresinde birikir. Sondaj kesintileri, fiziksel ve biyolojik işlemler ile (bentoslar tarafından yapılan biyofizik ve biyomekanik karıştırma) yeniden dağıtılabilir veya karıştırılabilir; ancak biriktirdikten sonra kesintiler birleşir ve erozyona karşı daha dirençli bir hal alırlar. Kesintilerin taşınması için gerekli eşik akış stresi yaklaşık $0.1-0.2 \text{ Nm}^{-2}$ 'dir (ALTRA, 1996). Kuzey Denizi gelgit yatağı kayma gerilmesi daha düşük bir büyüklüktür ve bu nedenle kesintilerin buldukları yerlerden taşınmaları pek mümkün değildir (Breuer v.d., 2004).

Kuzey Denizi'ndeki petrol bazlı kesinti çamurlarının (based cutting muds-OBM), su bazlı kesinti çamurlarının (water-based cutting muds-WBM) ve ester temelli kesinti çamurlarının (ester-based cutting muds-EBM) deşarjına maruz kalan makrozoobentik türlerin önemli saha çalışmalarında hem OBM hem de WBM'nin makrozoobentik tür bolluğu üzerindeki belirgin etkileri sondaj platformundan 500 m ve hatta 1000 m mesafelere kadar dayanmaktadır (örneğin, Daan v.d., 1995, 1996; Daan ve Mulder, 1994). Özellikle ilginç olan, OBM deşarj bölgelerinin yakınında azalmış bolluk gösteren 15 makrozoobentik türü üzerinde önemli WBM etkilerinin bulunmaması idi (Daan

v.d., 1994). Türlerin bolluğunda benzer bir azalma, EBM'e maruz kalan makrobentoslar ile değişen bolluk gösteren bazı 12 tür için bulunmuştur. Fırsatçı su kurdu *Capitella capitata*, OBM (Daan v.d., 1994) ve EBM alanlarının (Daan v.d., 1996) yakınında bolluk göstermekte; diğer gösterge türleri ise OBM ve EBM kaynakları yakınlarında azalmaktadır. Otoriteler, OBM kesinti (cutting) deşarjlarına maruz kalma ile ilişkili başlangıç etkileri ile EBM deşarjlarına maruz kalmadan dolayı kaynaklanan etkiler arasındaki çarpıcı nitel benzerlik olduğunu belirtmişlerdir. Özellikle ekinoderm *Echinocardium cordatum* ve onun simbiyozu olan çift kabuklu yumuşakça *Montacuta ferruginosa*'nın büyük bireylerinin bollukları hem OBM hem de EBM kesinti (cuttings) kaynaklarından en uzak mesafelerde azalmaktadır. Stresin, sedimentin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde meydana gelen değişikliklere bağlı olarak içindeki mevcut oksijenin azalması ile organik maddelerce zenginleşmesi ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Parçalanmanın bir sonucu olarak artan oksijen tüketiminin, EBM kesinti deşarjları için en makul açıklama olduğu öne sürülmüştür (Daan v.d., 1996). Sondaj çamur esterlerinin tahmini bozunma oranı, 68 günlük güvenilir alt sınırı ile birlikte ortalama 133 günlük bir yarı ömrü olduğunu belirtmektedir (Holdway, 2002).

5. Sondaj Kesintilerinde (Drill Cuttings) Biriken Kimyasallar

Kuzey Denizi kesinti yığınlarının kimyasal bileşimi; uygun boyut, sondaj malzemesi ve kullanılan çamurların, çevresel koşulların ve delinmiş hedef rezervin üstündeki tabakaların mineralojisinin bir sonucudur. Böylelikle yığınlar hem antropojenik hem de doğal süreçten etkilenen bileşenlerin çeşitli karışımını içerecektir. Sondaj kesintileri yığınlarında bulunan ağır metaller, barit, bentonit, özel kimyasallar, hidrokarbonlar, organik kirleticiler ve radyoizotopları içerir. Sondaj kesintileri hakkındaki bilgiler üç kimyasal gruba odaklanmaktadır: Hidrokarbonlar, ağır metaller ve daha düşük derecede radyoaktif çekirdekler (Breuer v.d., 2004).

Kuzey Denizi'nin kuzey ve orta bölgelerinde, önemli gelişimler boyunca denize yaklaşık 68 bin ton petrol boşaltılmıştır. Kuzey Denizi'ndeki petrol üretim platformlarını çevreleyen sediment ve kesintilerde artan hidrokarbon konsantrasyonları, zemin değerinin 10.000 katına kadar ulaşmıştır (ALTRA, 1996). Poliaromatik hidrokarbonlar, fosil yakıt ve fişek yığını yanması gibi pirolitik kaynakların artan kullanımının bir sonucu olarak Kuzey Denizi'nde bulunur. NPD (2 ve 3 halkalı PAHlar, naftalen, fenantren, dibenzothiofen) fraksiyonu, poliaromatik hidrokarbon oranlarının en büyük bölümünü oluşturur ve karışık pirolitik ve son petrojenik girdilerini belirtir. Bunlar genellikle yanma türevli olan diğer PAH grubuna kıyasla bir mertebe (10 kat) daha yüksek konsantrasyondadır. Bu hidrokarbonların birincil kaynağı, sondaj işlemleri sırasında OBM ve SM kullanılması ve yıkandıktan sonra bu kesintilerin deniz dibi üzerine deşarj edilmesidir. Sondaj işlemleri ile ilgili olarak bulunan hidrokarbonlar, C₁₅-nC₂₂ alkanlar (dizel), nC₁₀-C₂₇ alkanlar (düşük toksik) ve çözülmemiş 4-30,000 µg/g konsantrasyon aralığında kompleks karışımlardır (ALTRA, 1996).

Kuzey Denizi sondaj kesintileri birikimlerinde yüksek konsantrasyonlu metaller (Cr, Cu, Ni, Pb ve Zn) ve özellikle doğal sedimentlerde zemin değeri olarak Ba ölçülmüştür. Kesinti yığınlarında görülen yükseltilmiş metal konsantrasyonlarının kaynağı; deşarj edilen baritten ve sondaj çamurundaki özel kimyasallardan, platformun kendisinden (örneğin boya, korozyon vb.), rüzgâr nedeniyle oluşan girdilerden, doğal sedimentin birikim ve yer değiştirmesinden olabilir. Mineral barit (BaSO₄), sondaj çamurunda kullanılan temel bileşenlerden biridir ve kesinti yığınlarında yüksek baryum seviyesine neden olur. Metallerin en yüksek konsantrasyonları yığınların en yakın tepesinde bulunur. Kuzey Denizi'ndeki platformları çevreleyen sedimentlerde baryum ve toplam petrol arasında pozitif korelasyonlar gözlemlenirken (Gardline, 1996; Hartley, 1996),

zemindeğerlerine göre yüksek metal konsantrasyonları, kesinti birikimlerin Kuzey Denizi'ndeki belirli ağır metaller için birincil kaynak ve kuyu olduğu yönündeki öneriyi desteklemektedir (Breuer v.d., 2004).

Sondaj kesintisi yığınlarının incelenmesi esas itibarıyla petrol hidrokarbonlarına ve kesinti deşarjlarıyla ilişkili özel kimyasallara odaklanmıştır (örneğin, Bakke v.d., 1989a, b; Daan ve Mulder, 1993, 1994, 1995). Radyoaktif çekirdek konsantrasyonları, üretilen su (produced water) deşarjlarına göre belgelendirilmiştir (Hart v.d., 1995; Meinhold v.d., 1996). Düşük Esaslı Etkinlik Skalası olarak bilinen işlem ekipmanlarındaki çökeltilerde bulunan radyoaktif çekirdekler de belgelendirilmiştir (OLF, 1998, Breuer v.d., 2004).

Geri dönüşüm, doğal olarak ya da fiziksel / kimyasal bozukluklarla oluşabilir. Deniz sedimentlerindeki bentik hayvanlar, biyojeokimyasal döngü oranlarını azaltmada önemli bir rol oynamaktadır. Bentik organizmalar; yemleme, oyuk açma, tüp yapımı ve sulama sırasında parçacıkları ve sıvıları hareket ettirmektedir. Bentik organizmaların oyuk açması, organik maddenin parçalanmasını tetikleyen sedimentlere oksijen akışını arttırmaktadır (Aller ve Aller, 1998). Kesinti yığınlarının yakınında bulunan bentik toplulukların doğrudan incelenmesi, sondaj kesintilerinden etkilenmeyen bitişik alanlara kıyasla biyotürbasyon (sedimentin içinde yaşayan canlılar tarafından karıştırılarak yeniden düzenlenmesi, biyokarıştırma) oranlarının azaldığını göstermiştir (Daan v.d., 1994, 1995). Bu durumda oksijenin aşağıya doğru taşınması yalnızca difüzyon veya gelgit iletimiyle ve pompalamayla yapılmalıdır. Az miktarda oksijen mevcut olduğunda biyolojik bozunum, yığınlar içindeki kimyasal bileşenlerin değişimini ve yıkımını sınırlayarak çok daha yavaş hale gelmektedir (Breuer v.d., 2004).

Zamanla kesinti yığınlarının bentik organizmalar tarafından yeniden kolonize edilmesi beklenebilir (Bakke v.d., 1989a,b; Hartley ve Watson, 1993). Bentik biyokütle ve biyotürbasyon oranlarının yüksek olduğu kıta sahanlığında, zamanla deniz yatağındaki infauna geri kazanımı meydana gelir. Organizmaların artan varlığı kirlenmiş pore water (gözenek suyu) ve sondaj kesintileri materyallerini sediment yüzeyine geri gönderir ve buradan da üstteki su sütununa tekrar verilebilir. Bununla birlikte bentik organizmalar öncelikle üst sediment katmanları içerisinde faaliyet göstermektedir (dünya çapında ortalama 9.8 ± 4.5 cm) (Boudreau, 1998). Böylece zamanla değişim oranlarındaki artış eğilimi, bireysel alanlardaki sediment biriktirme oranı ile hafifletilecektir. Bentik kolonizasyon, sedimentlere oksijen nüfuzu ve sedimentasyon hızının dinamik etkileşimi, bireysel kesinti yığınları ile ilgili kimyasal malzemelerin genel etkisini yönetmektedir (Breuer v.d., 2004).

6. Sondaj Kesinti Birikimlerinde Kimyasalların Akıbetleri

Kuzey Denizi'ndeki deniz yatağına bırakılan petrol ve diğer hidrokarbonların büyük bir kısmı zamanla değişmemiştir (AURIS, 1993). Kesintilerin yerleşimi sırasında ve hidrokarbonların mikrobiyal ve kimyasal bozulmaları nedeniyle su sütununda meydana gelen kayıplar, deşarj sonrasında önemli miktarda bir düşüşe yol açmamıştır (AURIS, 1993). Yığınlarda kalan hidrokarbonların miktarı ve bütünlüğü; yığınlarda azalmış olan çözünmüş oksijen içeriğinin, kullanılan sondaj sıvılarının türünün, karşılaşılan düşük sıcaklıkların ve var olan bentik toplulukların büyük bir kısmının yok olmasının bir sonucudur. Laboratuvar deneyleri, yüksek oranda petrol bazlı kesintilerle kirlenmiş olan sedimentlerin anaerobik hale geldiğini ve hidrokarbon parçalamayı desteklemediğini göstermiştir (Dow v.d., 1990). Yapılan bir araştırma, bozulmayı yavaşlatan oksijensiz (anoksik) koşullara ilaveten petrol sızıntısı dağıtıcıları

(dispersant) ve sondaj sıvılarının, deniz bakterilerinin bu alt katmanları (substrat) metabolize etme yeteneğini etkilediğini göstermiştir (Okpokwasili ve Nnubia, 1995).

Sondaj kesinti deşarjlarıyla ilgili radyoaktif çekirdekler (örneğin Radium izotopları) boşaltılmış malzemelere metal sülfat olarak katılmaktadır. Sondaj kesintileri yığınlarında, radyoaktif çekirdek seviyeleri üzerinde doğrudan ölçüm eksikliği olmasına rağmen, bu materyallerin uzun vadeli davranışları metallerinkine benzemek zorundadır. Baryum ve radyum çevrede benzer davranır (Carroll v.d., 1993; Legeleux ve Reyss, 1996). Bu nedenle, sondaj kesintilerindeki baryumun uzun vadeli akıbeti hakkında bilgi, radyumun radyoizotoplarının uzun vadeli kimyasal akıbetinin tahmini için iyi bir göstergedir (Breuer v.d., 2004).

Kimyasal transformasyonlardan kaynaklanan kayıplara ek olarak, radyoaktif çekirdekler radyoaktif bozunuma uğrarlar. Sondaj kesintileri yığınlarında bulunan radyoaktif çekirdek konsantrasyonları, radyoaktif bozunmayı yöneten fizik kanunlarının bir sonucu olarak zamanla azalacaktır (IAEA, 1990). Bu kanunlar, radyoaktif çekirdeğin ilk olarak ana radyoaktif çekirdekten ayrıldığı zamandan (bu durumda sondaj deliğinden çıkarılması) beş yarım ömrün geçmesinin ardından orijinal radyoaktivitenin yalnızca %3'ünün kaldığını belirtir. Yarılanma ömrü uzun radyoaktif çekirdekler için, örneğin ²²⁶Ra (yarı ömrü 1600 yıl) radyoaktif bozunum, yüzlerce yıllık zaman çizelgeleri üzerinde belirgin bir kayıp oluşturmaz; ancak ²²⁸Ra (yarı ömrü 5,75 yıl) için, beş yarılanma ömrü 30 yıl, ²¹⁰Pb (yarı ömrü 22,3 yıl) için beş yarılanma ömrü yaklaşık 100 yıldır (Breuer v.d., 2004).

7. Sonuç

PFW'lerin çevresel etkileri, platformlar arasında büyük farklılık gösteren spesifik kimyasal bileşimleriyle ilgilidir. Bozulma ve dağılma işlemlerinin, nokta kaynaklı petrol ve diğer PFW bileşenleri çevresinde yeterince hızlı olması ve kalın tanecikli kumlu sedimentlerde uzun süre kirletici madde birikiminin tespit edilememektedir. Sedimentlerdeki düzeyler, platformdan gelen günlük petrol boşaltma oranının doğrudan bir yansımasıdır. Kuzey Denizi'ndeki petrol bazlı kesinti çamurlarının (based cutting muds-OBM), su bazlı kesinti çamurlarının (water-based cutting muds-WBM) ve ester temelli kesinti çamurlarının (ester-based cutting muds-EBM) deşarjına maruz kalan makrozoobentik türlerin önemli saha çalışmalarında hem OBM hem de WBM'nin makrobentik tür bolluğu üzerindeki belirgin etkileri sondaj platformundan 500 m ve hatta 1000 m kadar mesafelere dayanmaktadır. Stresin, sedimentin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde meydana gelen değişikliklere bağlı olarak içindeki mevcut oksijenin azalması ile organik maddelerce zenginleşmesi ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Parçalanmanın bir sonucu olarak artan oksijen tüketiminin, EBM kesinti deşarjları için en makul açıklama olduğu öne sürülmüştür. Tatlısu omurgasızları, deniz omurgasızlarından biraz daha duyarlıdır. Balıklar, omurgasızlara kıyasla petrole ya benzer hassasiyette ya da çok daha az hassastır. Kronik petrole maruz bir sonucu olarak çeşitli etkiler bildirilmiştir. Bu etkilerden bazıları; davranışsal, bastırılmış büyüme, indüklenen veya inhibe edilen enzim sistemleri ve diğer moleküler etkiler, fizyolojik etkiler, üreme, hastalıklara ve parazitlere karşı daha az bağışıklık ve histopatolojik lezyonlar (doku bozulması) ve diğer hücrel etkilerdir.

İki adet sondaj kesinti yığını aynı özellikte değildir. Her biri sediment özelliklerinin, kirleticilerin ve bentik topluluğun benzersiz bir kombinasyonunu temsil eder ve her biri yerel hidrodinamik rejimden etkilenir. Metal kirleticilerin kesinti yığınlarının davranışları şu faktörlere bağlıdır: Parçacık boyutu, organik madde içeriği, bentik fauna türü ve yerel sedimantasyon hızı. Ek olarak, demir ve manganezin oksihidroksitlerinden adsorbsiyon ve desorpsiyon gibi biyojeokimyasal

yollarla organik maddeye adsorpsiyon veya bentik infaunanın bağırsağına asimilasyonu da bu faktörler arasında sayılabilmektedir. İlişkili kirleticilerin ve ilgili radyoaktif çekirdeklerin önemli oranları, bozulmadığı sürece yığınların içinde kalır. Fiziksel yeniden işleme ve kesinti yığınlarının biyolojik olarak yıkanması biçimindeki bozulmalar, gözenek suyunun ve katların deniz tabanı yüzeyine geri dönüşümünü artırabilir ve organizmalar için çeşitli maruziyet yollarına neden olabilir. Petrol konsantrasyonlarının zamanla ne kadar azaldığına dair belirsizlik olmasına rağmen, çoğu petrolün ilk biriktirme sırasında dağıldığı görülmektedir. Bu nedenle, yığındaki petrolün daha da bozunması çok yavaş olacaktır. Potansiyel olarak tehlikeli kimyasallar içeren sondaj kesinti yığınları söz konusu olduğunda birden fazla kirleticinin sinerjik etkileri de düşünülmelidir.

Kaynaklar:

Alkindi, A.Y.A., Brown, J.A., Waring, C.P. ve Collins, J.E., 1996. Endocrine, osmoregulatory, respiratory and haematological parameters in flounder exposed to the water-soluble fraction of crude oil, *Journal of Fish Biology*, **49**, 1291–1305.

Aller, R.C. ve Aller, J.Y., 1998. The effect of biogenic irrigation intensity and solute exchange on diagenetic reaction rates in marine sediments. *ICES Journal of Marine Research*, **56**, 905–936.

ALTRA, 1996. Review of drill cuttings piles. UKOOA and Department of Trade and Industry report. Altra Safety and Environment Ltd.

Anderson, J.W., Jones, J.M., Steinert, S., Sanders, B., Means, J., McMillin, D., Vu, T. ve Tukey, R., 1999. Correlation of CYP1 A1 induction, as measured by the P450 RGS biomarker assay, with high molecular weight PAHs in mussels deployed at various sites in San Diego Bay in 1993 and 1995, *Marine Environmental Research*, **48**, 389–405.

AURIS, 1993. Northwest Hutton Drill Cutting Survey, report of sediment, chemical and biological analyses. Auris Environmental Report prepared for Brown and Root Survey Ltd. Auris Report BE75.

Bakke, T., Berge, J.A., Naes, K., Orelid, F., Reiersen, L.O. ve Bryne, K., 1989a. Long-term recolonization and chemical-change in sediments contaminated with oil-based drill cuttings. In: Engelhardt, F.R., Ray, J.P., Gillam, A.H. (Ed.), *Drilling Wastes*. Elsevier, London, 521–544.

Bakke, T., Berge, J.A., Schaanning, M., Skeie, G.M. ve Orelid, F., 1989b. Effects of low-aromatic drill cuttings on an enclosed deep-water sediment community. In: Engelhardt, F.R., Ray, J.P., Gillam, A.H. (Eds.), *Drilling Wastes*. Elsevier, London, pp. 495–519.

Beckman, M., Hardege, J.D. ve Zeeck, E., 1995. Effects of the volatile fraction of crude oil on spawning behavior of nereids (Annelida, Polychaeta), *Marine Environmental Research*, **40** (3), 267–276.

Black, K.P., Brand, G.W., Grynberg, H., Gwyther, D., Hammond, L.S., Mourtikas, S., Richardson, B.J. ve Wardrop, J.A., 1994a. Environmental Implications of Offshore Oil and Gas Development in Australia Production Activities, Australian Petroleum Exploration Association (APEA), Energy Research and Development Corporation (ERDC), 344–385.

- Black, K.P., Brand, G.W., Gwyther, D., Hammond, L.S., Mourtikas, S., Noyes-Fitzsimmons, R.L., Smith, J.M. ve Richardson, B.J., 1994b. Environmental Implications of Offshore Oil and Gas Development in Australia Coastal Facilities, Australian Petroleum Exploration Association (APEA), Energy Research and Development Corporation (ERDC), 460–492.
- Bleier, R., Leuterman, A.J.J. ve Stark, C., 1993. Drilling fluids: making peace with the environment. *Journal of Petroleum Technology*, **45** (1), 6–10.
- Botello, A.V.S., Villanueva, F. ve Diaz, G., 1997. Petroleum pollution in the Gulf of Mexico and Caribbean Sea, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, **153**, 91–118.
- Boudreau, B.P., 1998. Mean mixed depth of sediments: the wherefore and the why. *Limnology and Oceanography*, **43**, 524–526.
- Brendehaug, J., Johnsen, S., Bryne, K.H., Gjose, A.L., Eide, T.H. ve Aamot, E., 1992. Toxicity testing and chemical characterization of produced water a preliminary study, *Produced Water: Technological/Environmental Issues and Solutions*, Ray, J.P., Engelhardt, F.R. (Ed.), Plenum Press, New York, 245–256.
- Breuer E., Stevenson A.G., Howe J.A., Carroll J., Shimmield G.B. Drill cutting accumulations in the Northern and Central North Sea: a review of environmental interactions and chemical fate. *Marine Pollution Bulletin* 48 (2004) 12–25.
- Burke, C.J. ve Veil, J.A., 1995. Synthetic-based drilling fluids have many environmental pluses, *Oil and Gas Journal*, **93** (48), 59–71.
- Burns, K.A., Codi, S., Furnas, M., Heggie, D., Holdway, D., King, B. ve McAllister, F., 1999. Dispersion and fate of produced formation water constituents in an Australian northwest shelf shallow water ecosystem, *Marine Pollution Bulletin*, **38**, 593–603.
- Carroll, J.L., Falkner, K.K., Brown, E.T. ve Moore, W.S., 1993. The role of the Ganges–Brahmaputra mixing zone in supplying barium and radium to the Bay of Bengal, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, 2981–2990.
- Chambers, D.G., Woods, S.E. ve Abernathy, S.E., 1994. Processing and disposal of scales containing naturally occurring radioactive materials, *Petroleum Abstracts of the ASME Energy Sources Technology Conference*, New Orleans, Abstract No. 580, 925 V. 34 No. 36.
- Daan, R., Booij, K., Mulder, M. ve Van Weerlee, E.M., 1995. A study of the environmental effects of a discharge of drill cuttings contaminated with ester-based drilling muds in the North Sea. NIOZ-Rapport 1995-2, Netherlands Institute for Sea Research, North Sea Directorate, Rijswijk, The Netherlands.
- Daan, R., Booij, K., Mulder, M. ve Van Weerlee, E.M., 1996. Environmental effects of a discharge of drill cuttings contaminated with ester-based drilling muds in the North Sea, *Environmental Toxicology and Chemistry*, **15** (10), 1709–1722.

Daan, R. ve Mulder, M., 1993. Long term effect of OBM cutting discharges at a drilling site on the Dutch Continental Shelf, Netherlands Institute of Oceanography (NIOZ) internal report 1993-15.

Daan, R. ve Mulder, M., 1994. Long-term effects of OBM cutting discharges in the sandy erosion area of the Dutch continental shelf, NIOZ-Rapport 1994-10, Netherlands Institute for Sea Research, North Sea Directorate, Rijswijk, The Netherlands.

Daan, R., Mulder, M. ve Vanleeuwen, A., 1994. Differential sensitivity of macrozoobenthic species to discharges of oil contaminated drill cuttings in the North Sea, Netherlands Journal of Sea Research, **33**, 113–127.

Daan, R. ve Mulder, M., 1995. Long-term effects of OBM cutting discharges in the sedimentation area of the Dutch Continental Shelf, Netherlands Institute of Oceanography (NIOZ) internal report 1995-11.

Davies, J.M. ve Kingston, P.F., 1992. Sources of environmental disturbance associated with offshore oil and gas developments. In: Cairns, W.J. (Ed.), North Sea Oil and the Environment. Developing Oil and Gas Resources, Environmental Impacts and Responses. Elsevier, London, 417–440.

Dekkers, C. ve Daane, R., 1999. Metal contents in crudes much lower than expected, Oil and Gas Journal, **97 (44)**, 44–57.

Dow, F.K., Davies, J.M. ve Raffaelli, D., 1990. The effects of drill cuttings on a model marine sediment system, Marine Environmental Research, **29**, 103–134.

Gagnon, M.M. ve Holdway, D.A., 2000. EROD induction and biliary metabolite excretion following exposure to crude oil or dispersed crude oil, Archives of Environmental Contamination and Toxicology, **38**, 70–77.

Gardline, 1996. Baseline environmental survey of the sediments around UKCS 15/23a. Gardline Report no 4822.

Gulec, I., 1994. Evaluation of toxicity of drilling fluids and their impact on marine environment, M.Eng. Thesis, University of New South Wales.

Gulec, I. ve Holdway, D.A., 1999. The toxicity of laboratory burned oil to the amphipod *Allorchestes compressa* and the snail *Polinices conicus*. Spill Science and Technology Bulletin, **5 (2)**, 135–139.

Gulec, I. ve Holdway, D.A., 2000. Toxicity of crude oil and dispersed crude oil to ghost shrimp *Palaemon serenus* and Australian bass larvae *Macquaria novemaculeata*, Environmental Toxicology, **15 (2)**, 91–98.

Hart, A.D., Graham, B.D. ve Gettleson, D.A., 1995. NORM associated with produced water discharges, SPE/EPA Exploration and Production Environmental Conference, Houston, TX.

Hartley, J.P., 1996. Environmental monitoring of offshore oil and gas drilling discharges – a caution on the use of barium as a tracer, Marine Pollution Bulletin, **32 (10)**, 727–733.

- Hartley, J.P. ve Watson, T.N., 1993. Investigation of a North Sea oil platform drill cuttings pile. In: Proceedings 25th Annual Offshore Technology Conference, Houston, TX, USA, 749–752.
- Hartwell, S.I., Dawson, C.E., Durell, E.Q., Alden, R.W., Adolphson, P.C., Wright, D.A., Coelho, G.M. ve Magee, J.A., 1998. Integrated measures of ambient toxicity and fish community diversity in Chesapeake Bay tributaries, *Ecotoxicology*, **7** (1), 19–35.
- Henderson, S.B., Grigson, S.J.W., Johnson, P. ve Roddie, B.D., 1999. Potential impact of production chemicals on the toxicity of produced water discharges from North Sea oil platforms. *Marine Pollution Bulletin*, **38** (12), 1141–1151.
- Hinkle-Conn, C., Fleeger, J.W., Gregg, J.C. ve Caman, K.R., 1998. Effects of sediment-bound polycyclic aromatic hydrocarbons on feeding behavior in juvenile spot (*Leiostomus xanthurus*), *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*. **227**, 113–132.
- Hinwood, J.B., Potts, A.E., Dennis, L.R., Carey, J.M., Houridis, H., Bell, R.J., Thomson, J.R., Boudreau, P. ve Ayling, A.M., 1994. Environmental Implications of Offshore Oil and Gas Development in Australia – Drilling Activities. Australian Petroleum Exploration Association (APEA), Energy Research and Development Corporation (ERDC), 123–206.
- Holdway, D.A., Brennan, S.E. ve Ahokas, J.T., 1995. Short review of selected fish biomarkers of xenobiotic exposure with an example using fish hepatic mixed-function oxidase, *Australian Journal of Ecology*, **20**, 34–44.
- Holdway D.A. The acute and chronic effects of wastes associated with offshore oil and gas production on temperate and tropical marine ecological processes. *Marine Pollution Bulletin* 44 (2002) 185–203.
- Houghton, J.P., Critchlow, K.R., Lees, D.C. ve Czapinski, R.D., 1981. Fate and effects of drilling fluids and cuttings discharges in Lower Cook Inlet, Alaska, and on Georges Bank. Dames & Moore Report.
- Hudgins, C., 1994. Chemical use in north sea oil and gas E&P, *Journal of Petroleum Technology*, 67–75.
- IAEA, 1990. The environmental behaviour of radium. IAEA Technical Report Series No. 310. International Atomic Energy Agency, Vienna.
- Kennicutt, M.C., Green, R.H., Montagna, P. ve Roscigno, P.F., 1996a. Gulf of Mexico offshore operations monitoring experiment (GOOMEX), Phase 1: Sublethal responses to contaminant exposure – introduction and overview, *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, **53**, 2540–2553.
- Kennicutt, M.C., Boothe, P.N., Wade, T.L., Sweet, S.T., Rezak, R., Kelly, F.J., Brooks, J.M., Presley, B.J., Wiesenburg, D.A., 1996b. Geochemical patterns in sediments near offshore production platforms, *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, **53**, 2554–2566.
- Khan, R.A., 1995. Histopathology in winter flounder, *Pleuronectes mericanus*, following chronic exposure to crude oil, *Bulletin of Environmental Toxicology*, **54**, 297–301.

Khan, A., 1998. Influence of petroleum at a refinery terminal on feral winter flounder, *Pleuronectes americanus*, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **61**, 770–777.

Krause, P.R., Osenberg, C.W. ve Schmitt, R.J., 1992. Effects of produced water on early life stages of a sea urchin: stage-specific responses and delayed expression. In: Ray, J.P., Engelhardt, F.R. (Ed.), *Produced Water: Technological/Environmental Issues and Solutions*, Plenum Press, New York, 431–444.

Krause, P.R., 1995. Spatial and temporal variability in receiving water toxicity near an oil effluent discharge site, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **29**, 523–529.

Legeleux, F., Reyss, J.L., 1996. Ra-228/Ra-226 activity ratio in oceanic settling particles: implications regarding the use of barium as a proxy for paleoproductivity reconstruction, *Deep-Sea Research Part 1*, **43**, 1857–1863.

Macauley, J.M., Clark, J.R. ve Pitts, A.R., 1990. Use of *Thalassia* and its epiphytes for toxicity assessment: effects of a drilling fluid and tributyltin, *Plants for Toxicity Assessment*, ASTM STP, **1091**, 255–266.

Marty, G.D., Hose, J.E., McGurk, M.D., Brown, E.D. ve Hinton, D.E., 1997. Histopathology and cytogenetic evaluation of Pacific herring larvae exposed to petroleum hydrocarbons in the laboratory or in Prince William Sound, Alaska, after the Exxon Valdez oil spill, *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, **54**, 1846–1857.

Marty, G.D., Okihiro, M.S., Brown, E.D., Hanes, D., Hinton, D.E., 1999. Histopathology of adult Pacific herring in Prince William Sound, Alaska, after the Exxon Valdez oil spill. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, **56**, 419–426.

Meinhold, A.F., Holtzman, S. ve DePhillips, M.P., 1996. Produced water discharges to the Gulf of Mexico: Background information for ecological risk assessments. Upton, New York. UNT Digital Library. <http://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc684746/>. Accessed December 30, 2016.

Middaugh, D.P., Shelton, M.E., McKenney Jr., C.L., Cherr, G., Chapman, P.J. ve Courtney, L.A., 1998. Preliminary observations on responses of embryonic and larval Pacific herring, *Clupea pallasii*, to neutral fraction biodegradation products of weathered Alaska North Slope oil, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **34**, 188–196.

Mitchell, F.M. ve Holdway, D.A., 2000. The acute and chronic toxicity of the dispersants Corexit 9500 and 9527, water accommodated fraction (WAF) of crude oil, and dispersant enhanced WAF (DEWAF) to *Hydra viridissima* (green hydra), *Water Research*, **34** (1), 343–348.

Moles, A., 1998. Sensitivity of ten aquatic species to long-term crude oil exposure, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **61**, 102–107.

Moles, A. ve Norcross, B.L., 1998. Effects of oil-laden sediments on growth and health of juvenile flatfishes, *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, **55**, 605–610.

Moles, A., 1999. Parasitism, feeding rate, and hydrocarbon uptake of pink shrimp *Pandalus borealis* fed a crude oil contaminated diet, *Environmental Contamination and Toxicology*, **62**, 259–265.

Moore, J., Evans, S., Bullimore, B., Hodges, J., Crump, R., Cremona, J., Bunker, F., Rostrom, D., Little, A., Chamberlain, Y., Dyrinda, P. ve Worley, A., 1997. Sea Empress Spill: impacts on marine and coastal habitats, *International Oil Spill Conference*, 213–216.

Neff, J.M., Sauer Jr., T.C. ve Maciolek, N., 1992. Composition, fate and effects of produced water discharges to nearshore marine waters, Ray, J.P., Engelhardt, F.R. (Ed.), *Produced Water: Technological/ Environmental Issues and Solutions*. Plenum Press, New York, 371–385.

Okpokwasili, G.C. ve Nnubia, C., 1995. Effects of oil spill dispersants and drilling fluids on substrate specificity of marine bacteria, *Waste Management*, **15(7)**, 515–520.

OLF, 1998. The Norwegian Oil Industry Association Environmental Report 1995–1997.

Osenberg, C.W., Schmitt, R.J., Holbrook, S.J. ve Canestro, D., 1992. Spatial scale of ecological effects associated with an open coast discharge of produced water. Ray, J.P., Engelhardt, F.R. (Ed.), *Produced Water: Technological/Environmental Issues and Solutions*, Plenum Press, New York, 387–402.

Papp, R.J.A. ve West, N.F., 1999. Drilling fluids and their environmental management: the introduction of an ester oxygen-based fluid, *APPEA (The Australian Petroleum Production and Exploration Association) Journal*, 640–645.

Phillips, C., Evans, J., Hom, W. ve Clayton, J., 1998. Long-term changes in sediment barium inventories associated with drilling-related discharges in the Santa Maria basin, CA, USA, *Environmental Toxicology and Chemistry*, **17(9)**, 1653–1661.

Plasman, C., 1998. The state of the marine environment of the North Sea and of the Baltic Sea: a comparison in relation to dangerous substances, *International Journal Of Marine And Coastal Law*, **13 (3)**, 325–336.

Rabalais, N.N., McKee, B.A., Reed, D.J. ve Means, J.C., 1992. Fate and effects of produced water discharges in coastal Louisiana, Gulf of Mexico, USA, *Produced Water: Technological/Environmental Issues and Solutions*, Ray, J.P., Engelhardt, F.R. (Ed.), Plenum Press, New York, 355–369.

Raimondi, P.T. ve Schmitt, R.J., 1992. Effects of produced water on settlement of larvae: field test using red abalone. *Produced Water: Technological/Environmental Issues and Solutions*, Ray, J.P., Engelhardt, F.R. (Ed.), Plenum Press, New York, 415–430.

Reed, D.C., Lewis, R.J. ve Anghera, M., 1994. Effects of an open-coast oil-production outfall on patterns of giant kelp (*Macrocystis pyrifera*) recruitment, *Marine Biology*, **120**, 25–31.

Reis, J.C., 1992. Coping with the waste stream from drilling for oil, *Mechanical Engineering – CIME (International Conference on Industrial and Mechanical Engineering)*, **114 (6)**, 64–71.

Temara, A., Gulec, I. ve Holdway, D.A., 1999. Oil-induced disruption of the foraging behaviour of the asteroid keystone predator, *Coscinasterias muricata* (Echinodermata), *Marine Biology*, **133** (3), 501–507.

Terrens, G.W. ve Tait, R.D., 1994. Effects on the marine environment of produced formation water discharges from offshore development in Bass Strait, Australia, *The Proceedings of the Second International Conference on Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production*, Society of Petroleum Engineers publication no. SPE27149.

Veil, J.A. ve Smith, K.P., 1999. NORM-disposal options, costs vary. *Oil and Gas Journal*, **97**, 37–43.

Volkman, J.K., Miller, G.J., Revill, A.T. ve Conell, D.W., 1994. Environmental Implications of Offshore Oil and Gas Development in Australia Oil Spills. Australian Petroleum Exploration Association (APEA), Energy Research and Development Corporation (ERDC), 556–626.