Ankara Çayı Dere Yatağı Sedimanlarının Zararlı Element İçeriği

Çiğdem SAYDAM EKER^{1*}, Özay ÖZKAN²

¹Gümüşhane Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 29100, Gümüşhane ²Gümüşhane Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı, 29100, Gümüşhane

Geliş tarihi/Received 30.01.2017 Düzeltilerek geliş tarihi/Received in revised form 25.05.2017 Kabul tarihi/Accepted 23.06.2017

Öz

Bu çalışmanın amacı, Ankara Çayı dere yatağı sedimanlarının içermiş olduğu zararlı elementlerin bolluğunu ve kaynağını yorumlamaktır. Ankara Çayı dere yatağı sedimanlarının ortalama Zn, Ni, Cu, Pb, As, Co ve Cd değerleri sırasıyla 111, 65.7, 32, 17.6, 16.4, 16.1 ve 0.2 ppm olarak hesaplanmıştır. İncelenen örneklerin Al/Si oranı ile Cu, Pb, Ni ve Co arasında ve TOK içeriği ile Cu, Pb ve Zn arasında pozitif ilişki gözlenmektedir. Zararlı elementlerin ZF ve Ijeo değerlerine göre söz konusu sedimanlar As ve Ni bakımından önemli, Co, Zn, ve Cu bakımından genel olarak orta, Pb ve Cd bakımından lokal olarak orta derecede kirlenmiştir. Sedimanlardaki ortalama antropojenik (insan kaynaklı) Pb (%) değeri >100% olarak tespit edilmiştir. Dolayısıyla Pb, Cu, Zn, ve Co elementleri genel olarak jeolojik kaynaklı olmakla beraber yer yer antropojenik katkı söz konusudur. Cd çoğunlukla insan kaynaklı olmakla beraber kısmen jeolojik katkı görülmektedir, ancak Ni ve As'nin tamamen insan kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

Anahtar kelimeler: Ankara Çayı, Antropojenik Pb, Ijeo indeksi, Sediman, Zararlı element, Zenginleşme faktörü

Harmful Element Content Of The Ankara Stream Bed Sediments

Abstract

The study aimed to interpret the abundance and provenance of harmful elements in the bed sediments of the Ankara Stream. Average Zn, Ni, Cu, Pb, As, Co and Cd values in the Ankara Stream sediments are calculated as 111, 65.7, 32, 17.6, 16.4, 16.1 and 0.2 ppm, respectively. The Al/Si ratio of the examined samples exhibit a positive correlation with Cu, Pb, Ni and Co, and TOC content of the examined samples shows a positive correlation with Cu, Pb ve Zn. The EF and I_{geo} values indicated that the sediments were significantly polluted by As and Ni and generally moderately polluted by Co, Zn, and Cu, and locally moderately polluted by Pb and Cd. Pb anthropogenic contribution was estimated at an average of >100% in the sediments. Therefore, Pb, Cu, Zn, and Co elements are generally geologically sourced and there is locally an anthropogenic contribution, but it is thought that Ni and As are completely anthropogenic sourced.

Keywords: Ankara Stream, Anthropogenic Pb, Igeo index, Sediment, Harmful element, Enrichment factor

DOI: http://dx.doi.org/10.17714/gufbed.2017.07.014

^{*} Çiğdem SAYDAM EKER, csaydam@gumushane.edu.tr, Tel: (0456) 233 10 00-1709

1. Giriş

Gerek dünyada gerekse ülkemizde su ürünleri tarımsal sulama, besiciliği, icme suyu, taşımacılık ve turizm gibi birçok alanlarda nehir sularından faydalanılmaktadır. Çeşitli bilimsel ve politik hedeflere davanarak nehirler üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bunlar kısaca, hidroloji (Ilkem ve Adisa, 2011), su kalitesi (Zhang vd., 2012), sediman kalitesi (Nilin vd., 2013) vejetasyon. topluluğu (Cui vd., 2013) ve sucul hayvanlar (Ryu vd., 2011). Bunlar arasında en dikkat çeken sediman kalitesi olmuştur. Çünkü nehir yatağı sedimanlarında biriken zararlı elementler, direk olarak bütün canlıları etkilemektedir (Fu vd., 2014; Liao vd., 2017). Bunun nedeni; akarsular, yüksek kesimlerden getirdikleri malzemeleri enerjilerinin bittiği yerde biriktirerek dere yatağı çökellerini oluştururlar. Dolayısıyla bu çökeller genel olarak kaynak alanındaki kayaçların jeolojik özelliklerini yansıtır. Ayrıca son yıllarda vapılan araştırmalar ile dere yatağı çökellerinin metallerle önemli derecede kirlendiği ortaya konulmuştur. Bu kirliliği oluşturan başlıca etkenler arasında jeolojik kaynaklar ve antropojenik etkiler (Da Silva vd., 2002; Oskierski vd., 2009) gelmektedir. Antropojenik etkiler baslıca; atmosferik kirlilik (Demirak vd., 2006), tarımsal aktiviteler (Iqbal ve Shah, 2014), endüstriel atıklar ve hızlı şehirleşme (Park vd Presley, 1997; Suthar vd., 2009; Xio vd., 2013; Hanif vd., 2016)'den olusmaktadır. Akarsu çökellerinin içermiş olduğu yüksek oranlardaki zararlı elementler özellikle başta insan sağlığı olmak üzere bütün canlılar için potansiyel risk taşımaktadır. Çünkü söz konusu kirleticiler, fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlevlerin bir sonucu olarak besin zincirlerine veya serbest kalarak çökel üzerindeki su tabakasına geçiş yapmaktadırlar ve bu elementler (As, Hg, Cu, Pb, Zn, Ni, Sb, Bi, Cd ve diğer zararlı elementler) düsük konsantrasyonlarda olsalar bile canlılar için toksik madde oluşturmaktadırlar.

Doğal sularda, çözülmemiş askıda bulunan organik maddeler ile bu elementler arasında güçlü bir etkileşim vardır. Söz konusu

maddeler ortamlarda organik zararlı elementler için toplayıcı görevi yaparak dip sedimanlarında birikmelerine neden olurlar. Bu bağlamda sedimentlerdeki organik madde sedimentin kirlilik derecesini iceriği belirlemede önemli rol oynamaktadır (Lin ve Chen, 1997). Bunun yanı sıra Pb, kimyasal reaksiyonlara karsı duravlı element olmasından dolayı, son zamanlarda duraylı Pb izotopları kirlilik seviyesini belirlemek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Duraylı Pb izotopları, ²⁰⁴Pb, ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb ve ²⁰⁸Pb dir. Bunlardan sadece ²⁰⁴Pb doğal olarak oluşur ve radyoaktif değildir (Álvarez-Iglesias vd., 2012). Antropojenik Pb, metal endüstrisi, Pb içerikli maden yataklarından, kömür ve petrol atıklarından kaynaklanmaktadır (Monna vd., 1997; Vèron vd., 1999). Fakat sedimentlerin icindeki doğal Pb litojenik kökenlidir (Álvarez-Iglesias vd., 2012).

Bu çalışmanın amacı Ankara Çayı dere yatağı sedimanlarının zararlı element iceriği ve yaklaşık kaynağını ortaya koymaktır. Ankara Çayı, Sakarya Nehri havzası içinde yer almaktadır. Çubuk Çayı ve Hatip Çayı'nın, İncesu Deresi ile Akköprü civarlarında birleşmesi ile oluşan Ankara Çayı yaklaşık alarak Sakarya Nehrine 140 km yol dökülmektedir. İnceleme alanı, yıllık yaklaşık 300-500 mm arasında yağış almakta olup kurak bir iklime sahiptir. Yağışlar mevsimsel olup, maksimum yağış ilkbahar, minimum ise vaz mevsimlerinde bölgeve vağıs düşmektedir. Sıcaklık yaz aylarında yaklaşık 20 °C - 30 °C, kiş aylarında ise 0 °C --5 °C arasında değişmektedir.

2. Genel Jeoloji

Ankara Çayı'nın geçtiği yerlerde en yaşlı kayacı Triyas yaşlı çakıltaşı, kumtası. (şeyl) ve kireçtaşı karakterli çamurtası Karakaya Formasyonu oluşturmaktadır. Bunun üzerine uyumsuz olarak Gec Jura-Erken Kretase yaşlı neritik kirectası özellikli Bilecik kireçtaşları gelmektedir. Bilecik Kireçtaşları, Lütesiyen (Erken Eosen) yaşlı, andezit, bazalt, tüf, aglomera ve Triyas, Jura-Kretase vaslı kireçtaşı blokları iceren Abdüssemeddağı Volkanit karmaşığı ve aynı yaşlı, andezit bazalt, tüf ve aglomeradan Tekke Volkanitleri tarafından olusan uyumsuzlukla örtülmektedir. Bunların üzerine uyumsuzlukla Erken-Orta Eosen yaşlı Alıcı Formasyonu gelmektedir. Alıcı Formasyonu, olistoliti içeren volkano-tortul kirectası seriden oluşmaktadır. Erken-Orta Miyosen yaşlı, çakıltaşı, kumtaşı, silttaşından olusan Kumartaş Formasyonu, ve en altta bazalt ile başlayıp yukarıya doğru kireçtaşı, silttaşı, camurtaşı, çakıltaşı, killi kireçtaşı, marn, kumtası ve cört ardısımı özelliğindeki Hancili Formasyonu, Alıcı Formasyonu üzerine uyumsuzlukla gelmektedir. Kumartaş ve Hançili Formasyonları üzerine Orta-Geç Miyosen yaşlı Alagöz formasyonu uyumsuzlukla oturmaktadır. Söz konusu formasyon çakıltaşı, kumtaşı, çamurtaşı, gölsel kireçtaşı volkanitlerden olusmaktadır. Bunun ve üzerine çakıltaşı, kumtaşı, silttaşı, çamurtaşı ardalanmasından oluşan Pliyosenve Kuvaterner yaşlı Karaahmet Formasyonu gelmektedir. Calısma alanında en genc birimi Pleistosen vaslı eski alüvyonlar ve Holosen yaşlı yamaç molozları oluşturmaktadır ve alttaki bütün birimleri uyumsuzlukla örtmektedirler (Akyürek vd., 1997; Bilgin vd., 2009; Özkan, 2016, Şekil 1).

3. Analiz Yöntemleri

Bu kapsamda çalışma sahasının mevcut jeolojik haritalarından yararlanarak, önemli yağışların olmadığı Mart ayında (Örnek alım esnasında ve 3 hafta öncesine kadar çalışma alanına önemli miktarda yağış düşmemiştir.) belirli aralıklarla (yaklaşık 2 km aralıklarla) Ankara Cayı dere yatağından (suyunun gectiği kanaldan) pekismemis örnekler toplanmıştır. Bu örnekler öncelikle Gümüşhane Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü Jeokimya laboratuvarında açık hava kurutulmustur. sıcaklığı ile Kurutulan örnekler 200 numaralı eleklerden geçirilerek boyutlu malzeme) jeokimvasal (kil-silt analizler için hazır hale getirilmiştir.

Ana ve iz element analizleri için elenen toplam 35 adet örnekten yaklaşık 15 g ağırlığındaki miktarı poşetlenerek, ACME (Vancouver, Kanada) analitik laboratuvarına gönderilmiştir. Söz konusu laboratuvarda tane örnekler, büyüklüğü secilen 200 mesh'den daha küçük olacak biçimde agat bir havan içinde öğütülmüştür. Ana ve iz element içerikleri, 0.2 g toz kayaç örneğinin 1.5 g LiBO₂ ile çözdürülmesi ve daha sonra 100 ml %5 HNO₃'de çözdürülmesi ile analiz edilmiştir. Ateşte kayıp (A.K.), örnekler 1000 °C'de yakıldıktan sonra ağırlık farkından hesaplanmıştır. Dedeksiyon limitleri, ana oksitler için % ağırlık olarak 0.002 - 0.04, iz elementler icin 0.1 - 8 ppm dir. Avrıca örneklerin TOK içeriği LECO analizatörü ile gerçekleştirilmiştir.

En yüksek Pb içeriğine sahip örneklerden 10 adet seçilerek tüm kayaç Pb izotop analizine tabii tutulmuştur. Söz konusu analiz ACME (Vancouver, Kanada) analitik laboratuvarında yaptırılmıştır. Hazırlanan örnek, HCI, HNO₃ ve DIH₂O eşit şekilde konsantre edilerek değiştirilmiş Aqua Regia solüsyonu ile ısıtılmış blok veya sıcak su banyosunda bir saat süre ile parçalanmıştır. Örnek seyreltik HCI ile belirli hacimde ayarlanarak 0.5 g, 15 g veya 30 g şeklinde bölünmüş olan örnek analiz edilmiştir. İzotop değerleri hem konsantrasyon hem de yoğunluk şeklinde rapor edilmiştir.

4. Ankara Çayı Dere Yatağı Çökellerinin Zararlı Element ve TOK İçeriği

Doğal sularda, çözülmemiş askıda bulunan organik maddeler ile metaller arasında güclü bir etkilesim vardır. Söz konusu ortamlarda organik maddeler metaller için toplayıcı görevi yaparak dip sedimanlarında birikmelerine neden olurlar. Bu bağlamda sedimentlerdeki organik madde içeriği sedimentin kirlilik derecesini belirleme de önemli rol oynamaktadır (Lin ve Chen, 1997). Ankara Cayı dere yatağı çökellerine ait Al, Si, Cu, Pb, Zn, Cd, Ni, As, Co, toplam organik karbon (TOK) içerikleri ile hesaplanmış Al/Si oranları, ortalama değerleri ile aynı metallerin Üst Kıtasal Kabuk (ÜKK) değerleri Tablo 1'de verilmiştir. Çalışılan çökellerde en yüksek ortalama değer 111 ppm ile Zn'ye ait iken en düşük ortalama değer 0.2 ppm olarak Cd için hesaplanmıştır (Zn > Ni > Cu > Pb >As > Co > Cd).



yaşlı Alıcı Formasyonu, 6: Erken-Orta Miyosen yaşlı Kumartaş Formasyonu, 7: Erken-Orta Miyosen yaşlı Hançılı Formasyonu, 8: Orta-Geç Miyosen yaşlı Alagöz

Formasyonu, 9: Pliyosen-Kuvaterner yaşlı Karaahmet Formasyonu, 10: Pliyestoesn yaşlı Eski Alüvyon, 11: Holosen Yamaç molozu, 12: Örnek lokasyonları)

Saydam Eker ve Özkan / GUFBED 7(2) (2017) 208-220

OTHER NO	Al	Si	Al/Si	Cu	Pb	Zn	Cd	Ni	As	Co	TOK
		%			ppı	n					%
YA1	14.1	61.9	0.23	54.2	42.2	230	0.7	56	10.8	14.2	4.37
YA2	14.3	56.9	0.25	57.9	43.7	218	1.2	65	12.7	14.6	4.75
YA3	13.7	62	0.22	52.6	27.9	273	0.4	71	16.9	16.7	3.17
YA7	13.3	65.8	0.20	28.9	16.2	111	0.3	56	11.3	15	1.64
YA8	14.2	64.3	0.22	27.3	13.6	87	0.1	56	12.5	16.4	1.59
YA9	13.7	65.2	0.21	28.9	16.1	105	0.2	58	12.0	15.1	1.66
YA10	14.0	64.7	0.22	25.9	12.4	73	0.1	60	12.4	16	1.49
YA11	13.6	65.1	0.21	31.2	17.0	113	0.2	60	12.6	15.4	1.77
YA12	14.2	63.7	0.22	33.8	16.4	113	0.3	65	12.9	16.4	2.00
YA13	15.4	59.7	0.26	31.3	12.4	63	0.1	81	26.5	19.8	1.66
YA14	15.5	59.7	0.26	31.8	12.1	54	0.1	91	28.6	20.5	1.63
YA15	15.4	59.1	0.26	32.5	13.3	63	0.1	88	23.9	21.1	1.90
YA16	15.6	59.2	0.26	31.6	13.5	69	0.1	83	23.7	21.1	1.90
YA17	13.7	62.3	0.22	27.0	16.9	69	0.1	75	17.3	17.8	2.09
YA18	13.7	61.9	0.22	29.3	18.5	74	0.2	78	18.4	18.9	2.19
YA19	13.6	62.2	0.22	30.6	17.4	73	< 0.1	78	17.6	15.8	2.11
YA20	13.3	62.8	0.21	27.1	16.5	68	0.2	74	16.4	16.3	2.07
YA21	13.6	62.4	0.22	28.2	17.8	71	0.1	80	16.5	16.7	2.05
YA22	13.9	61.2	0.23	31.1	19.3	72	0.2	85	18.7	17.8	2.29
YA23	13.5	62.3	0.22	29.8	16.7	69	0.2	79	17.5	17.4	2.05
YA24	13.4	62.9	0.21	29.1	16.4	66	0.2	79	17.0	16.9	2.02
YA25	13.4	62.6	0.21	31.2	17.7	71	0.2	74	17.8	16.2	2.09
YA26	11.7	69.1	0.17	21.5	9.8	81	0.1	51	14.6	13.7	1.50
YA27	12.3	66.6	0.18	27.2	12.7	99	0.2	60	15.7	13.6	1.89
YA28	11.5	69.2	0.17	20.4	10.0	77	0.1	50	14.3	12.8	1.52
YA29	11.3	69.7	0.16	18.4	10.0	83	0.2	51	13.5	12.9	1.41
YA30	11.7	69.1	0.17	17.2	9.9	72	0.2	60	13.4	13.7	1.45
YA31	12.4	65.6	0.19	25.5	13.4	98	0.2	58	16.8	13.9	2.03
YA32	11.9	67.9	0.18	19.2	11.1	88	0.2	61	14.1	13.7	1.43
YA33	12.2	67.3	0.18	19.9	11.5	82	0.2	62	13.3	12.6	1.60
YA34	11.5	69.6	0.16	18.8	10.3	78	0.1	54	13.4	12	1.31
YA35	12.5	66.3	0.19	23.4	12.3	87	0.2	61	15.0	15.1	1.83
Ortalama	13.4	63.7		32.19	17.6	111	0.2	67.9	16.4	16.1	2.1

Tablo 1. Ankara Çayı dere yatağı sedimanlarının zararlı element, TOK içerikleri ve Al/Si oranları

^aTaylor and McLennan (1985)

Ayrıca dere yatağı çökellerinde, ortalama Pb değerleri (17.6 ppm) <ÜKK iken, ortalama Cu, Zn, Ni, As, Cd ve Co değerleri (sırasıyla 32, 111, 65.7, 16.4, 0.2 ve 16.1 ppm) >ÜKK dir (Tablo 1) (Özkan, 2016).

Dere yatağı çökellerinin Al/Si oranı ile Cu, Pb, Ni ve Co içeriği arasında pozitif korelasyon varken, Zn ve Cd arasında herhangi bir ilişki gözlenmemiştir (Tablo 2). Cu, Pb, Ni ve Co elementlerinin Al/Si oranı ile pozitif korelasyon göstermesi, söz konusu elementlerin çökel tane boyutunun incelmesi ile arttığını gösterir, bu bağlamda tane boyutunun Cu, Pb, Ni ve Co dağılımını kontrol ettiği söylenebilir. Söz konusu çökellerin TOK içeriği ile Cu, Pb ve Zn arasında güçlü pozitif korelasyon, Cd, Ni, As ve Co arasında ise herhangi bir ilişki gözlenmemiştir (Tablo 2). Ayrıca Al/Si ile TOK arasında pozitif korelasyon vardır.

Ankara Çayı dere yatağı çökellerinin bazı zararlı element değerleri, Ankara Çayı eski alüvyal çökellerinin (Gümüş, 2016), Fırat Nehri dere yatağı (Kalender ve Uçar, 2013), Dicle Nehri dere yatağı (Varol, 2011) ve Çoruh Nehri dere yatağı (Demirkol Kılıç, 2015) çökellerinin aynı element değerleri ile kıyaslanmıştır (Tablo 3). Ankara Çayı dere yatağı çökellerinin Cu içeriği, Ankara Çayı eski alüvyonlarının ve Dicle Nehri dere yatağı çökellerinin Cu içeriğinden yüksek, Fırat ve Çoruh Nehri dere yatağı çökellerinin Cu düsüktür. iceriğinden daha Calısılan örneklerin Pb, Zn ve Cd içeriği Ankara Çayı

eski alüvyonların ve Çoruh nehri yatak sedimanlarının Pb, Zn ve Cd içeriğinden yüksek Dicle ve Fırat Nehri dere yatağı çökellerinin Pb, Zn ve Cd içeriğinden daha düşüktür. Ankara Çayı dere yatağı çökellerinin Ni içeriği eski alüvyonların ve Çoruh Nehri dere yatağı çökellerinin Ni içeriğinden düşüktür. Söz konusu çökellerin As içeriği Dicle Nehri yatak sedimanlarının Ni içeriğinden yüksek, diğerlerinden daha düşüktür. Ankara Çayı dere yatağı çökellerinin Co içeriği eski alüvyonların ve Dicle Nehri yatak sedimanlarının Co içeriğinden daha yüksek, Fırat ve Çoruh Nehri yatak sedimanlarının Co içeriğinden daha düşüktür (Tablo 3).

Tablo 2. Ankara Çayı yatak sedimanlarının jeokimyasal verilerinden elde edilen korelasyon katsayıları (r) (n=35 dere yatağı çökel örneği)

	Al/Si	Cu	Pb	Zn	Cd	Ni	As	Co	TOK
Al/Si	1.00								
Cu	0.59	1.00							
Pb	0.47	0.90	1.00						
Zn	0.24	0.90	0.83	1.00					
Cd	0.05	-0.01	0.01	-0.08	1.00				
Ni	0.75	0.26	0.11	-0.10	0.15	1.00			
As	0.63	0.16	-0.10	-0.12	0.05	0.82	1.00		
Со	0.86	0.32	0.10	-0.02	-0.02	0.86	0.80	1.00	
TOK	0.47	0.90	0.98	0.82	0.01	0.15	-0.02	0.12	1.00

Tablo 3. Bu çalışmada belirlenen zararlı element içeriklerinin literatürden seçilen Türkiye'deki bazı nehir sedimanları ile karşılaştırılması

Lokasyon	Cu	Pb	Zn	Cd	Ni	As	Со	Kaynaklar
Ankara Çayı sedimanları, Ankara	32.2	17.6	111	0.2	67.9	16.4	16.1	Bu çalışma
Ankara Çayı eski alüvyonları,								Gümüş, 2016
Ankara	26.1	12.9	70.5	0.1	71	16.83	15.6	
Dicle Nehri, Batman	24.1	163.7	129.6	1.20		3.6	9.0	Varol, 2011
Fırat Nehri, Elazığ	85.1	46.7	153	0.58		37.9	22.7	Kalender ve Uçar, 2013
Çoruh Nehri, Bayburt	53.7	5.9	42	<1	676	20.2	42	Demirkol Kılıç, 2015

5. Tartışma

5.1. Zenginleşme Faktörü (ZF)

Zararlı elementler, dere yataklarına başlıca kaynak kayaların ayrışmasından ve insansal kaynaklardan taşınmaktadır. Bu tür çökellerde insan ve kaynak kaya katkısını değerlendirmek için "zenginleştirme faktörü" (ZF) kavramı geliştirilmiştir (Chester ve Stoner, 2009). 1973; N'guessan vd., Zenginleşme faktörü (ZF) referans alınan element ile ölçülen element arasında doğrusal olduğu varsayımına dayanan ilişki

jeokimyasal bir yaklaşımdır (Sultan ve Shazili, 2010). Normalleştirme yapmak için referans element olarak alüminyum kullanılmaktadır. Çünkü Al kimyasal ayrışma süresince diğer elementlere göre daha az hareketlidir (Garrels ve Mackenzie, 1971; Nesbitt ve Wilson, 1992; Das ve Krishnaswami, 2007), ayrıca ince taneli sedimentin (kil ve ince silt) ana bileşeni olduğu için metal (Pb, Zn, Cd, TI, Hg) ve meteloid (As, Sb)'ce zengin partikülleri icermektedir (Owens vd., 2005). ZF, bağıntı kullanılarak hesaplanasağıdaki maktadır:

ZF=[(C_{Element}/C_{Alüminyum})_{Sediment örneği}]/ [(C_{Element}/C_{Alüminyum})_{ÜKK}]

örneği, incelenen (C_{Element}/C_{Alüminyum})_{Sediment} örneklerin element ve Al konsantrasyonunu ifade etmektedir, $[(C_{\text{Element}}/C_{\text{Alüminvum}})]$ değerleri, Taylor ve McLennan (1985)' dan alınmıştır. ZF değeri kullanılarak zararlı element kirlilik seviyesi tespit edilmektedir (Feng vd., 2004; Chen vd., 2007). Sediman icindeki elementin ZF değeri<1 ise jeolojik kaynaklı, >1 ise insan kaynaklı kirliliği gösterdiği düşünülmektedir (Zhang ve Liu, 2002; Hanif vd., 2016). Ayrıca Ghrefat et al. (2011), ZF değerlerine göre sedimentlerdeki kirliliği 7 gruba ayırmıştır, bu sınıflamaya göre ZF<1 kirliliğin olmadığını, >50 aşırı derecede kirlilik olduğunu göstermektedir (Tablo 4). Ankara Çayı dere yatağı çökelleri Cu, Pb, Zn ve Co elementlerinin ortalama ZF değerleri sırasıyla 1.6 (0.97-3.40 arasında değismektedir). 1.2 (0.69 - 2.88)arasında 2 değişmektedir), (0.84 - 5.17)arasında değişmektedir) ve 2 (1.71-2.39 arasında değişmektedir) olarak hesaplanmıştır. Buna bağlı olarak söz konusu çökeller Pb, Cu, Zn ve Co elementlerince genel olarak cok az, lokal olarak da orta derecede kirlenmiştir ve genel olarak kirlenme şehirleşme ve endüstri alanına yakın yerlerde tespit edilmiştir. Cd, ve Ni' nin ortalama ZF değerleri sırasıyla 3.3 (1.20-16.14)ve 4.3 (3.37 - 5.08)olarak hesaplanmıştır. Dolayısıyla dere yatağı cökelleri söz konusu elementlerce genel olarak orta derecede kirlenmekle beraber yer yer önemli oranda kirlilik göstermektedir. Çalışılan örneklerin As ortalama ZF değeri 13.9 (9.47-21.17) olarak hesaplanmış olup, kirliliğe sahip önemli oranda olduğu belirlenmiştir (Tablo 4, Şekil 2, Özkan 2016). Dolayısıyla incelenen örneklerin Pb, Cu, Zn ve Co içeriğinin ZF değerlerine göre jeolojik olmakla beraber, yer yer antropojenik, Cd, çoğunlukla antropojenik olmak üzere yer yer jeolojik kaynaklı, Ni ve As'nin tamamen antropojenik olduğu düşünülmektedir.

5.2. Jeo-akümülasyon İndeksi (Ijeo)

Çökellerin içermiş olduğu zararlı elementlerin insan kaynaklı olup olmadığını tespit etmek için bir diğer yöntem ise jeo-akümülasyon indeksini (*Ijeo*) hesaplamaktır. Söz konusu indeks aşağıdaki formülle hesaplanmaktadır (Aiman vd., 2016):

$$I_{geo} = \text{Log}_2((C_n)/[(1.5)(B_n)])$$
 (2)

Cn, çalışılan örneklerdeki n elementinin konsantrasyonu, Bn, kıtasal kabuk değeridir (Turekian ve Wedepohl, 1961). Bu çalışmada Muller (1969)'in geliştirmiş olduğu Ijeo sınıflaması kullanılmıştır (Tablo 5). Cu, Pb, Zn ve Cd için *Ijeo* değerleri 0-1 arasındadır ve bu sınıflamaya göre incelenen çökel söz elementlerce kirlenmemiş-orta konusu derecede kirlenmiştir. Co için *Ijeo* değeri 1-2 arasındadır ve cökeller Co bakımından orta derecede kirlenmiştir. Ni için Ijeo değeri 2-3 arasındadır ve orta-çok kirlenmiştir. As için Ijeo değeri 3-4 arasındadır ve çok kirlenmiştir (Tablo 5).

5.3. Kurşun (Pb) izotop oranları

Bir ortamdaki kurşun izotop oranları rezervuar kaynağın yaşına ve U/Pb, Th/Pb bağlıdır. Pb oranlarına izotop fraksivonlasmasını kontrol eden faktörler (atomik ağırlığında ve davranısındaki farklılıklar) kurşunun değişmesinde önemli bir rol oynamaz (N'guessan vd., 2009). bu özelliğinden dolayı Kursun insan kaynaklarını ve doğal kaynakları ayırt etmek için yaygınca kullanılmaktadır (Chow vd., 1975; Elbaz-Poulichet vd., 1986; Monna vd., 1997; Liu vd., 2003; Roussiez vd., 2005; N'guessan vd., 2009; Özkan, 2016). Dere yatağı çökellerinin ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb, ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb ve ²⁰⁸Pb/²⁰⁷Pb oranları sırasıyla 1.117 - 1.200, 2.057 - 2.144 ve 2.355 - 2.478 arasında ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb (Tablo değismektedir 6). ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb diyagramında örnekler jeolojik – antropojenik hat boyunca sıralanmakla birlikte nispeten insan kaynaklı alana daha verleşmişlerdir (Sekil yakın 3A). Antropojenik kaynağın birçok bileşenden oluştuğu bilinmektedir (Maden atıkları, fosil yakıtlar, demir çelik fabrikalarından gelen atıklar, araç egzoslarından gelen atıklar vs). Antropojenik bileşeni yaklaşık olarak görmek $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ - $^{206}Pb/^{207}Pb$ cizilen icin diyagramında örneklerden 3 tanesi endüstri öncesi sediment (kirlenmemiş sediment) bölgesinde yer alırken, 6 tanesinin endüstriyel emisyon bölgesine yakın alanda toplandığı görülmüştür (Şekil 3B, N'guessan vd., 2009).

I abio 4. Ankara	Çayı seq	umaniari iç	un zenginieș	me laktor ((ZF) aegerien	, inceraturaek	1 ZF SIMILIA		
	Cu	Pb	Zn	Cd	Ni	As	Co	ZF sınıfları ^a	Zenginleşme seviyesi ^a
			ZF orta	lama değerle	n				
Ankara Çayı dere	1.6	1.2	2.0	3.3	4.3	13.9	2.1	ZF<1	Zenginleşme yok
yatağı sedimanları								ZF=1-3	Az zenginleşme
	ZF=1-3	ZF=1-3	ZF=1-3	ZF=3-5	ZF=3-5	ZF=10-25	ZF=1-3	ZF=3-5	Orta zenginleşme
	(A:	z zenginleşme)		(Orta Zeng	inleşme)	(Ciddi	(Az	ZF=5-10	Orta derecede ciddi zenginleşme
						Zenginleşme)	Zenginleşme)	ZF=10-25	Ciddi zenginleşme
								ZF=25-50	Çok ciddi zenginleşme
								ZF>50	Aşırı derecede zenginleşme

ainleeme fahtör (7F) de čerleri literatiirdehi 7F enniflam t 2: -÷ Č -• Tablo 4.

^aGhrefat et al. (2011)

Tablo 5. Ankara Çayı dere yatağı sedimentlerinin Ijeo indeks değerleri, literatürdeki Ijeo sınıfları ve kıtasal kabuk değerleri

s seviyesi ^b	simis	smiș-orta derecede kirli	scede kirlenniş	ok kirlenmiş	nmiș	k fazla kirlenmiş	ecede kirlenmiş		
Kirlenme	Kirlenme	Kirlenme	Orta dere	Orta – ço	Çok kirle	Çok – ço	Aşırı der		
I _{ieo} sınıfi ^b	0	1	2	ю	4	5	9		
I _{ieo} değeri ^b	0=	0-1	1-2	2-3	3-4	4-5	>5		
Co	Ч			1			7		
\mathbf{As}	40						1.9		
Ni	2.1						15		
Cd	0.71						0.13		
$\mathbf{Z}\mathbf{n}$	0.85						60		1969)
$^{\mathrm{Pb}}$	0.54						15		^b Muller (
Cu	0.50						30		ohl (1961),
	Ankara Çayı dere	Yatağı çökelleri					Kıtasal kabuk	değerleri ^a	^a Turekian and Wedep



Şekil 2. Ankara Çayı sedimanlarının zararlı elementleri için Zenginleşme Faktör diyagramı.

Dolayısıyla dere yatağı çökelleri genel olarak Pb açısından önemli oranda kirlenmemiştir, fakat lokal olarak kirlenmiştir ve kirlenen örnekler endüstriyel kaynaklı Pb ile kirlenmiştir. Pbantropojenik (%) bağıntısı yardımı ile Pb'nin antropojenik katkısı görülebilmektedir. Burada 1.205 değeri doğal Pb izotop değeri (Üst kıtasal kabuk değeri, Millot vd., 2004) ve 1.168 değeri ise antropojenik Pb izotop değeri (N'guessan vd., 2009) olarak kullanılmaktadır ve aşağıdaki formülle hesaplanmaktadır;

Çalışılan örneklerin 1 tanesinde antropojenik kaynaklı Pb(%) değeri çok düşük (YA9), diğerlerinde ise ≥100 dür (Tablo 6). Bu izotopik metoda dayanarak kirlenen örneklerdeki kurşunun nerede ise tamamının insan kaynaklı olduğu söylenebilmektedir.

Pb _{antropojenik} (%) =
$$\frac{\left[\binom{206}{Pb}\binom{207}{Pb}_{\text{örnek}} - \binom{206}{Pb}\binom{207}{Pb}_{\text{doğal}}\right]}{\left[\binom{206}{Pb}\binom{207}{Pb}_{\text{antropojenik}} - \binom{206}{Pb}\binom{207}{Pb}_{\text{doğal}}\right]} X100$$
(3)

Tablo 6. Ankara Çayı dere yatağı sedimanlarının Pb izotop oranları ve Pb_{antropojenik (%)} değerleri

Örnek no	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁷ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁷ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	Pb antropojenik (%) değerleri
YA1	1,122	2,398	2,137	223
YA2	1,117	2,395	2,144	237
YA3	1,157	2,381	2,057	129
YA5	1,167	2,420	2,074	103
YA9	1,200	2,478	2,065	14
YA15	1,169	2,420	2,070	98
YA20	1,168	2,355	2,016	99
YA25	1,155	2,435	2,109	136
YA31	1,164	2,434	2,090	109
YA35	1,149	2,433	2,117	152
Ortalama				130
Doğal Pb izotop ^a	1.205			
Antropojenik Pb ^b	1.168			

^aMillot et al. (2004), ^bN'guessan et al. (2009)

6. Sonuçlar

Ankara Çayı dere yatağı sedimanlarının ortalama Zn, Ni, Cu, Pb, As, Co ve Cd değerleri sırasıyla 111, 65.7, 32, 17.6, 16.4, 16.1 ve 0.2 ppm olarak hesaplanmıştır. Ortalama Pb değeri üst kıtasal kabuğun Pb değerinden daha küçük, ortalama Cu, Zn, Ni, As, Cd ve Co değerleri ise üst kıtasal kabuğa ait aynı elementlerin değerinden daha yüksektir. Dere yatağı sedimanlarının Al/Si oranı ile Cu, Pb, Ni ve Co arasında pozitif korelasyon vardır ve söz konusu elementlerin dağılımı tane boyu ile kontrol edilmiştir. Ayrıca TOK içeriği ile Cu, Pb ve Zn arasında pozitif ilişki olması, bu elementlerin dağılımının TOK bolluğu ile kontrol edildiğinin göstergesidir.



Şekil 3. Ankara Çayı sedimanlarının (A) 208 Pb/ 206 Pb ve 206 Pb/ 207 Pb ilişkisi, (B) 206 Pb/ 207 Pb ve 208 Pb/ 207 Pb Pb ilişkisi (N'guessan vd., 2009).

İncelenen sedimanlar, Cu, Pb, Zn ve Co elementlerince lokal olarak orta derecede kirlenmiştir ve kirlenme genel olarak yerleşim alanı ve sanayi sitesine yakın yerlerde tespit edilmiştir. Söz konusu sedimanlar, Cd ve Ni elementlerince genel olarak orta fakat ver ver önemli oranda, As elementince önemli oranda kirlilik tespit edilmiştir. Ijeo değerlerine göre Ankara Çayı dere yatağı sedimanları, Cu, Pb, Zn ve Cd acısından kirlenmemis-orta derecede kirlenmiştir, Co bakımından orta derecede kirlenmiş, Ni bakımından orta-çok kirlenmiş ve As bakımından çok kirlenmiştir. Dolayısıyla Pb, Cu, Zn, ve Co elementleri genel olarak jeolojik kaynaklı olmakla beraber yer yer antropojenik katkı söz çoğunlukla antropojenik konusudur. Cd beraber kısmen jeolojik katkı olmakla görülmektedir, ancak Ni ve As'nin tamamen antropojenik olduğu düsünülmektedir. Ayrıca, Pbantropojenik (%) değerlerine göre Pb bakımından kirlenen örneklerin tamamının (YA9 hariç) insan kaynaklı olarak kirlendiği ve bu kirliliğin endüstriyel kaynaklardan sedimanlara karıştığı belirlenmiştir.

Sonuç olarak Ankara Çayı dere yatağı sedimanlarında Pb, Cu, Zn, Co ve Cd elementlerince lokal olarak, Ni ve As elementlerince ise genel olarak kirlilik tespit edilmiştir. Ankara Çayı'nın korunabilmesi ve zamanla oluşacak daha fazla kirliliğin önüne geçilebilmesi için özellikle sanayi sitelerinde arıtma tesislerinin kurulması kurulan tesislerin özenli ve düzenli bir şekilde işletilmesi ve bunun yanı sıra evsel atık su deşarjlarının önüne geçilmesi gerekmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma TÜBİTAK projeleri (Proje No: 114Y803) kapsamında desteklenmistir. Makaleye yapmış olduğu katkılarından dolayı Sipahi'ye teşekkür F. ederiz. Ayrıca makalenin inceleme değerlendirme ve aşamasında yapmış oldukları katkılardan dolayı Editör S. Alemdağ ve Hakemlere teşekkürü borç biliriz.

7. Kaynaklar

- Aiman, U., Mahmood, A., Waheed, S. ve Malik. R.N. 2016. Enrichment. geoaccumulation and risk surveillance toxic metals for different of environmental compartments from Mehmood Booti dumping site. Lahorecity, Pakistan. Chemosphere 144 2229-2237.
- Akyürek, B., Duru, M., Sütçü, Y.F., Papak, İ., Şaroğlu, F., Pehlivan, N., Gönenç, O., Granit, S. Ve Yaşar, T. 1997. 1/100000
 Ölçekli Açınsama Nitelikli Türkiye Jeoloji Haritaları Ankara-İ29 Paftası Jeoloji Etütleri Dairesi Ankara, 55.
- Álvarez-Iglesias, Rubio, B. ve Millos, J. 2012. Isotopic identification of natural vs. anthropogenic lead sources in

marine sediments from the inner Ría de Vigo (NW Spain). <u>Sci. Total Environ.</u>, 437, 22-35.

- Bilgin, Z.B., Oğuz, F., Sevin, M., Parlak O., Erdem, Y., Özden ve U.A. 2009. 1/100
 000 Ölçekli Açınsama Nitelikli Türkiye Jeoloji Haritaları Ankara-İ28 Paftası. Ankara: Jeoloji Etütleri Dairesi, 11215.
- Chen, C.W., Kao, C.M., Chen, C.F. ve Dong, C.D. 2007. Distribution and accumulation of heavy metals in the sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan. <u>Chemosphere</u> 66 (8), 1431– 1440.
- Chester, R. ve Stoner, J. H. 1973. "Pb in particulates from the lower atmosphere of the eastern Atlantic", <u>Nature</u>, 245, 27-28.
- Chow, T.J., Snyder, C.B. ve Earl, J.L. 1975. Isotope ratios of lead as pollutant source indicators. IAEA-SM, Vienna.
- Cui, N., Wu, J., Xiang, D., Cheng, S., Zhou, Q., 2013. A field study on seed bank and its potential applications in vegetation restoration of polluted urban river in China. <u>Ecol. Eng.</u>, 60, 37-44.
- Da Silva, I.S., Abate, G., Lisghtig J. ve Masini, J.C. 2002. Harmful element distribution in recent sediments of the Tiete-Pinheiros river system in Sao Paulo state, Brazil. <u>Apple. Geochem.</u>, 17, 105-116.
- Das, A. ve Krishnaswami, S. 2007. Elemental geochemistry of river sediments from the Deccan Traps, India: Implications to sources of elements and their mobility during basalts-water interaction. <u>Chemical Geology</u>, 242, 232-254.
- Demirak, A., Yılmaz, F., Levent Tuna, A. ve Ozdemir, N. 2006. Harmful elements in water, sediment and tissues of Leuciscus cephalus from stream in southwestern Turkey. <u>Chemosphere</u> 63(9), 1451-1458.

- Demirkol Kılıç, E. 2015. Çoruh Nehri (Bayburt) Dere Yatağı Çökellerinin Jeokimyasal Özellikleri ve Ağır Metal İçeriğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gümüşhane Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gümüşhane.
- Elbaz-Poulichet, F., Holliger, P., Martin, J.M. ve Petit, D. 1986. Stable lead isotope ratios in major French rivers and estuaries. <u>Sci. Total Environ.</u>, 54, 61-76.
- Feng, H., Han, X., Zhang, W. ve Yu, L. 2004. A preliminary study of heavy metal contamination in Yangtze River intertidal zone due to urbanization. <u>Mar.</u> <u>Pollut. Bull</u>. 49 (11),910-915.
- Fu, J., Zhao, C., Luo, Y., Liu, C., Kyzas, G.Z., Luo, Y., Zhao, D., An, S., Zhu, H., 2014. Heavy metals in surface sediments of the Jialu River, China: their relations to environmental factors. J. Hazards. Mater. 270, 102-109.
- Ghrefat, H.A., Abu-Rukah, Y., Rosen, M.A., 2011. Applicationof geoaccumulation index and enrichment factor for assessing metal contamination in the sediments of Kafrain Dam, Jordan. Environ. <u>Mont. Assess.</u>, 178 (1-4), 95-109.
- Garrels, R. M. ve Mackenzie, F. 1971. Evolution of Sedimentary Rocks. New York: W.W.Norton.
- Gümüş, M.K. 2016. Ankara Çayı'na Ait Eski Alüvyonlarının Jeokimyasal ve İzotopik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gümüşhane Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gümüşhane.
- Hanif N., Eqani, S.A.M.A.S., Ali A.M., Cincinelli, A., Ali, N., Katsoyyiannis, I,A., Tanveer, Z.I. ve Bokhari, H. 2016.
 Geo-accumulation and enrichment of trace metals in sediments and their associated risks in the Chenab River, Pakistan. J. Geochem. Explor., 165, 62-70

- Iqbal, J. ve Shah, M.H. 2014. Occurrences, risk assessment, and source apportionment of harmful elements in surface sediments from Khanpur Lake, Pakistan. J. Anal. Sci. Technol. 5 (1), 1-12.
- Ilkem, A., Adisa, S. 2011. Runoff effect on eutrophic lake water quality and heavy metal distribution in recent litoral sediment. <u>Chemosphere</u>, 82, 259-267.
- Kalender, L. ve Uçar, S.Ç. 2013. Assesment of metal contamination in sediments in the tributaries of the Euphrates River, using pollution indices and determination of the pollution source, Turkey. J. Geochem. Explor., 134, 73-84.
- Liao, J.B., Chen, J., Ru, X., Chen J., Wu, H., Wei, C. 2017. Heavy metals in river surface sediments affected with multiple pollution sources, South China: Distribution, enrichment and source apportionment. J. Geochem. Explor., 176, 9-19.
- Lin, J.G., Chen, S.Y. 1997. The Relationship Between Adsorbtion of Heavy Metal and Organic Matter in River Sediments. <u>Environment International</u>, 24, 345-352.
- Liu, W.X., Li X.D., Shen, Z.G., Wang, D.C., Wai, O.W.H. ve Li, Y.S. 2003. Multivariate statistical study of heavy metal enrichment in sediments of the Pearl River Estuary, <u>Environ Pollut</u>, 121, 377-388.
- Millot, R., Allègre, C-J. ve Gaillrdet, J. 2004. Lead isotopic systematic of major river sediments: a new estimate of the Pb isotopic composition of the Upper Continental Crust. <u>Chem. Geol.</u>, 203, 75-90.
- Monna, F., Lancelot, J., Croudace I.W., Cunday, A.B. ve Lewis, J.T. 1997. Pb isotopic composition of airborne particulate material from France and southern United Kingdom: implication

for Pb pollution sources in urban areas. <u>Environ Sci Techno</u>l, 31, 2277-2286.

- Muller, G. 1969. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. <u>Geo. J</u>, 2 (3), 108-118.
- Nesbitt, H.W. ve Wilson, R.E. 1992. Recent chemical weathering of basalts. <u>Am. J.</u> <u>Sci</u>., 292, 740-777.
- Nilin, J., Moreira, I.B., Aguiar, J.E. Marins, R., Moledo De Souza Abessa, D., Monteiro, Da Cruz Lotufo, T., Costa-Lotufo, L.V., 2013. Sediment quality assessment in a tropical estuary: the case of Ceará River, northeastern Brazil. <u>Mar. Environ.</u> Res., 91, 89-96.
- N'guessan, Y.M., Probst, J.L., Bur, T. ve Probst, A. 2009. Trace elements in stream bed sediments from agricultural catchments (Gascogne region, S-W France): Where do they come from?. <u>Science Of The Total Environment</u>, 407, 2939-2952.
- Oskierski, H.C., Sindern, S., Lima, R.F.S. ve Petta, R.A. 2009. Geogenic and anthropogenic lead isotope signatures in the urban environment of Natal (NE-Brazil). <u>Environ. Geol.</u>, 58, 1811-1817.
- Owens, P.N., Batalla, R.J., Collins, A J., Gomez, B., Hicks, D. M. ve Horrowitz, A. J. 2005. Fine-grained sediment in river systems: environmental significance and management issues. <u>River Res. Appl.</u>, 21, 693-717.
- Özkan, Ö. 2016. Ankara Çayı Dere Yatağı Çökellerinin Jeokimyasal, İzotopik Özellikleri ve Ağır Metal İçeriği, Yüksek Lisans Tezi, Gümüşhane Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gümüşhane.
- Park, J. ve Presley, B.J. 1997. Trace metal contamination of sediments and organisms from the Swan Lake area of Galveston Bay. <u>Environ. Pollut.</u>, 98, (2), 209-221.

- Roussiez V., Ludwig, W., Probst, J.L. ve Monaco, A. 2005. Background levels of harmful elements in surficial sediments of the Gulf of Lions (NW Mediterranean): an approach based on ¹³³Cs normalization and lead isotope measurements. <u>Environ. Pollut</u>., 138, 167-177.
- Ryu, J., Khim, J.S., Kang, S., Kang, D., Lee, C., Koh, C., 2011. The impact of heavy metal pollution gradients in sediments on benthic macrofauna at population and community levels. <u>Environ. Pollut.</u>, 159, 2622-2629.
- Sultan, K. ve Shazili, N.A. 2010. Geochemical baselines of major and trace elements in the tropical sediments of the Terengganu River basins, Malaysia. <u>Internatinal Journal of</u> <u>Sediment Research</u>, 25, 340-354.
- Taylor, S.R. ve McLennan, S.M. 1985.The Continental Crust: Its Composition and Evolution. Oxford: Blackwell Scientific Publishing.
- Turekian, K.K. ve Wedepohl, K.H. 1961. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. <u>Geol.</u> <u>Soc. Am. Bull.</u>, 72 (2), 175-192.

- Varol, M. 2011. Assessment of harmful element contamination in sediments of the Tigris River (Turkey) using pollution indices and multivariate statistical techniques. J. Hazard. Mater. 195, 355-364.
- Vèron, A., Flament P., Bertho, M.L., Alleman, L., Flegal, R. ve Hamelin, B. 1999. Isotopic evidence of pollutant lead sources in Northwestern France. <u>Atmos. Environ</u>. 33, 3377-3388.
- Xio, R., Bai, J., Huang, L., Zhang, H., Cui, B. ve Liu, X. 2013. Distribution and pollution, toxicity and risk assessment of harmful elements in sediments from urban and rural rivers of the Pearl River delta in southern China. <u>Ecotoxicology</u>, 22 (10), 1564-1575.
- Zhang, J. ve Liu, C.L. 2002. Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes. <u>Estuar.</u> <u>Coast. Shelf Sci.</u>, 54 (6), 1051–1070.
- Zhang, B., Song, X., Zhang, Y., Han, D., Tang, C., Yu, Y., Ma, Y. 2012. Hydrochemical characteristics and water quality assessment of surface water and groundwater in Songnen plain, Northeast China. <u>Water Res.</u>, 46, 2737-2748.