



Eckernförder ve Geltinger Körfezlerinin Antropojenik Ağır Metal Kirliliğinin Karot Sedimentlerinde Araştırılması, Batı Baltık Denizi, Almanya
Investigation of Anthropogenic Heavy Metal Pollution in Core Sediments from the Eckernförder and Geltinger Bays in the Western Baltic Sea, Germany

Mustafa Ergin 

Camikebir Mah., 83/1 Sok., 2, D Blok, Daire 1, Seferihisar, İzmir 35460, Türkiye

Geliş/Received : 11.07.2019

• Düzeltilmiş Metin Geliş/Revised Manuscript Received : 21.10.2019

• Kabul/Accepted : 13.11.2019

• Çevrimiçi Yayın/Available online : 15.01.2020

• Baskı/Printed : 31.01.2020

Araştırma Makalesi/Research Article

Türkiye Jeol. Bül. / Geol. Bull. Turkey

Öz: Bu çalışma, Baltık Denizi'nin batısında 1800'lü yıllardan önce ve sonra artarak gelişen insan faaliyetlerinin (tarım, ziraat, kentleşme, yerleşim, savaşlar, sanayileşme gibi) ve soğuk iklimsel dönemlerin izlerini araştırmak amacı ile yapılmış olup, 1978 yılında Almanya'nın Eckernförder (EB) ve Geltinger (GB) körfezlerinden "SENCKENBERG" Araştırma Gemisi ile sediment örnekleri alınmıştır. Vibrasyon çekiçleme yöntemi ile alınan bozulmamış 2 kutu karotun sedimentleri üzerinde tane boyu, karbonat, organik karbon, element, Pb-210 tarihlendirme ve SEM-EDAX analizleri yapılmış ve sonuçlar istatistiksel yöntemler ile de yorumlanıp tartışılmıştır.

Körfezlerin zaman zaman suboksik-anoksik koşullarında çökelen gri-siyahımsı balçık çamuru ("schlick") çoğunlukla silikat-alüminyum silikat minerallerinden oluşmaktadır. Karbonat miktarları her iki karotda da düşük (çoğunlukla <3%) iken, EB sedimentleri GB sedimentlerine göre nisbeten daha ince tanelidir. Bölgesel özgün kaynak ve ortamsal koşullar her iki körfez sedimentlerinde de yüksek organik madde birikimine (%2-6) neden olmaktadır. Ana element miktarlarının çoğu (Si, Al, K, Mg, Fe, P) karotlar boyunca önemli değişimler göstermemekte ve litojenik-jeojenik kaynağa işaret etmektedir. Mn, Co ve kısmen P miktarlarının karot boyunca değişimi ise, sedimentde diyajenez ile izah edilmektedir. Cr, Ni, Cu, Pb, Zn, Cd ve Hg miktarları karotların üst seviyelerine doğru artış göstermektedir. Karotlarda üst seviye metal miktarlarının alt seviye değerlerine bölünmesi ile hesaplanan kirlilik faktörleri Hg için 18-76 (çok yüksek kirlilik); Cd için 3,5-4,7 (belirgin, yüksek kirlilik); Zn ve Pb için 2,1-2,9 (orta-az derecede kirlilik) ve Cu, Cr, Ni, Co, Mn, Fe için 0,7-1,7 (çok az derecede kirlilik) arasında değişen değerlere işaret etmektedir. Özellikle yüksek metal miktarları (CF>2) bölgede 1800'li yıllardan itibaren antropojenik etkilerin varlığını göstermektedir. Karotların üst 4-22 cm derinliklerinde tesbit edilen kömür, kül ve metalik cürufarın varlığında bu görüşü desteklemektedir.

Anahtar Kelimeler: Baltık Denizi; Almanya; Sediment; Antropojen; Kirlilik

Abstract: The main purpose of this study was to investigate the effects of increasing human activities (agriculture, urbanization, settlement, wars, industrialization) and cold climatic periods that occurred pre-and post-1800 in and around the western Baltic Sea. To investigate this, sediment box cores were collected onboard the R/V SENCKENBERG in 1978 from two bights of Eckernförder (EB) and Geltinger (GB). Vibration hammer technology was used to obtain undisturbed core sediments and grain size, carbonate, organic carbon, element, SEM-EDAX and Pb-210 dating analysis were carried out. The results were then interpreted using statistical methods.

The greyish to black colored mud ("schlick") sediments deposited under suboxic to anoxic conditions in the bights mainly consists of silicate-aluminosilicate minerals. Carbonate contents in both cores are low (generally <3%) but

EB sediments are finer grained than the GB sediments. Regional characteristic source and depositional conditions caused the accumulation of high organic matter (2-6%) in core sediments from both bights. Major element concentrations (Si, Al, K, Mg, Fe, P) largely do not display any significant changes throughout the cores and indicate lithogenic-geogenic sources. The downcore changes in Mn, Co and in part, P, concentrations can be related to sediment diagenesis in the cores. Cr, Ni, Cu, Pb, Zn, Cd and Hg contents showed increases towards the upper core sections. The contamination factors obtained from division of metal concentrations in the upper sections to those from the lowest sections of the cores were 18-76 for Hg (very high contamination), 3.5-4.7 for Cd (considerable, high contamination), 2.1-2.9 for Zn and Pb (low to moderate pollution), and 0.7-1.7 for Cu, Cr, Ni, Co, Mn and Fe (very low to no contamination). In particular, high contamination factors (CF>2) showed the effects of anthropogenic activities present in the region since the 1800s. The presence of coal, ash and metallic slag particles in the sand fractions of the upper 4-22 cm core sections also confirmed anthropogenic effects in the two bights.

Keywords: *Baltic Sea; Germany; Sediment; Anthropogenic; Pollution*

GİRİŞ

1800'lü yıllardan itibaren artan sanayileşme, tarım ve ziraat, kentsel faaliyetler sonucu ortaya çıkan antropojenik kaynaklı organik ve inorganik kirleticiler dolaylı ya da doğrudan hava, su ve toprakta birikerek kirlilik düzeyine ulaşmakta ve canlı hayatını olumsuz etkilemektedirler (Förstner ve Wittman, 1979; Siegel, 2002; Komatina, 2004; Güven ve Öztürk, 2005; Crutzen, 2006; Atabey, 2010). Antropojenik kaynaklı ağır metal birikimleri ile ilgili araştırmalara dünya denizlerinden çok sayıda örnek verilebilir (Abu-Hilal ve Badran, 1990; Bodur ve Ergin, 1994; Aksu vd. 1998; Algan vd. 2004; Adamo vd. 2005; Lorenzo vd. 2007; Wang, vd. 2007; Alak ve Sümer, 2017). Nitekim; Norveç, İsveç, Danimarka, Almanya, Polonya, Litvanya, Letonya, Estonya, Rusya Federasyonu ve Finlandiya arasında ve genelde GB-KD yönünde uzanan Baltık Denizi yüzlerce yıldır bu ve yakın ülkelerden kaynaklanan antropojenik etkilere maruz kalmıştır (Szefer, 2002; HELCOM; 2007; Garnaga, 2012). Özellikle de iklimsel değişimler (tekrar eden buzul dönemler), yaygın yerleşim ve şehirleşmeler, savaşlar, makinalaşma, odun ve kömür kullanımı, sanayileşme devrimi

ve bağlı süreçlerin/gelişmelerin (Çizelge 1) Baltık Denizindeki kronolojik izleri kısmende olsa günümüzde sediment analizleri ile tesbit edilebilmektedir (örneğin; Erlenkeuser vd. 1974; Kuijpers, 1974; Brüggemann vd. 1980; Leivuori vd. 2000; Szefer, 2002; HELCOM, 2007; Remeikaite-Nikiene vd. 2018).

Her ne kadar, mevcut verilere göre (örneğin, Çizelge 1) antropojenik kaynaklı olay ve süreçlerin etkileri Baltık Denizi'nin batısında yer alan ve Federal Almanya Cumhuriyeti'ne ait Eckernförder (EB) ve Geltinger (GB) Körfezlerinde çok yoğun olmuş ise de, bu körfezlerde sedimentde antropojen üzerine yapılan çalışmalar kapsamı ile hem azdır ve hemde sınırlıdır (Erlenkeuser vd. 1974; Kuijpers, 1974; Müller vd. 1980; Ergin, 1982; 1988; 1990). Bu nedenle; doktora tez çalışmasından (Ergin, 1982) kaynaklanan bu makalenin amacı, karot sedimentleri üzerinde yapılan tane boyu, toplam karbonat, toplam organik karbon, SEM görüntüleme, AAS jeokimyasal ve Pb-210 radyoizotop tarihlendirme yöntemleri ile bölge körfezlerinde antropojenik etkileşimlerin ve izlerinin araştırılmasıdır.

Çizelge 1. Çalışma alanını etkileyen süreçlerin geçmiş tarihçesi (Fagan, 2000; Hahn, 2011; Balsved, 2019).

Table 1. Historical processes/activities affected the study area (Fagan, 2000; Hahn, 2011; Balsved, 2019).

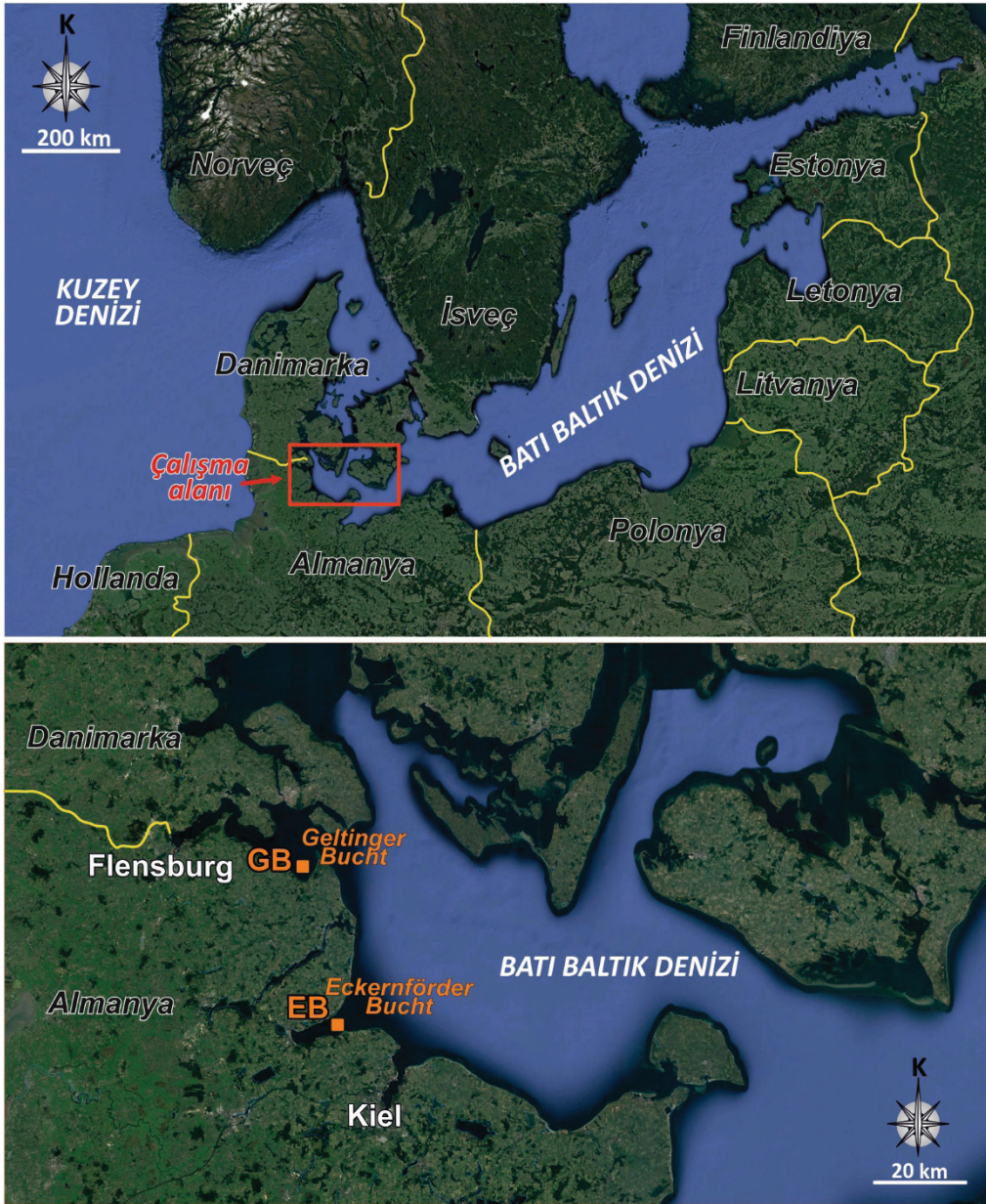
| Yıllar, M.S. | Olaylar ve etkileri; kömür ve metal kullanımı; erozyon ve yüksek sedimentasyon |
|----------------------|--|
| 1300-1850 | Küçük Buzul Çağı ("Little Ice Age"); ağaç ve ormanların kesilip yok edilmesi, artan erozyon ve yüksek sedimentasyon |
| 1850-1950 | Sıcak iklimler ve SANAYİLEŞME ÇAĞI |
| 1628-1647; 1655-1721 | Kuzey savaşları; Danimarka-İsveç-Schleswig, Holstein; Eckernförder ve Geltinger Körfezlerinde deniz savaşları |
| 1825-1835 | Sanayileşme dönemi; tekstil, demir, çelik endüstri, demir yolları, kömürün fosil yakıt olarak artan kullanımı, silah üretimi |
| 1819 | İlk buharlı gemi ve makinalaşma |
| 1827 | Yoğun demir döküm ve metal işletmeleri |
| 1844 | İlk demir yolları ağı ve makine tezgah imalatları |
| 1850-1860 | Ağır sanayi ve demir yolları |
| 1858-1864 | 1. ve 2. Schleswig-Holstein Savaşları; Almanya, Danimarka, İsveç, Avusturya |
| 1867 | Artan gemicilik |
| 1871-1945 | Kaiserreich; 1. Dünya Savaşı; 1918 Weimarer Republik; 1939-1945 2. Dünya Savaşı |

Çalışma Alanı ile İlgili Genel Bilgiler

Kuzey Avrupa'da 53° ile 66° kuzey enlemleri ve 20° ile 26° doğu boylamları arasında bulunan ve ortalama 1700 km uzunlukta ve 190 km genişlikte olan Baltık Denizi batıda Kattegat ve Skagerrak boğazları ile önce Kuzey Denizi'ne (Şekil 1) ve buradan da bir yan deniz olarak Atlantik Okyanusu'na bağlanmaktadır (Seibold, 1970). Bir iç deniz olan Baltık Denizi'nin ortalama derinlikleri 55-65 arasında değişmekte ve en derin yeri 550 metredir. Önemli akarsuların taşıdığı su miktarları Baltık Denizi'nin tuz oranını orta ve doğu bölgelerinde %1'e kadar düşürmekte ve Kuzey Denizi'ne açılan batıda bu değerler %28'e kadar çıkmaktadır (Magaard ve Rheinheimer, 1974). Bu farklı tuzluluk yoğunluğunun sonucu olarak ve kuzey rüzgarlarının etkisi ile üstte az tuzlu sular Kuzey Denizi'ne, buna karşın tuzlu sular alt tabaka olarak Baltık Denizi'nin iç kısımlarına doğru hareket etmektedir. Diğer taraftan, farklı yoğunluk nedeni ile çoğu zaman alt ve üst su kütleleri arasında su döngüsü zayıflamakta ve koy ve körfezlerin su ve sedimentlerinde anoksik çökme koşulları gelişmektedir (Hartman, 1964; Magaard ve Rheinheimer, 1974; Djafari, 1977; Voipio, 1981). Baltık Denizi'ni su ve sediment ve

özellikle de antropojenik kirleticiler ile besleyen çok sayıda akarsu drenaj havzaları bulunsa da incelenen iki körfezde de akarsu girdileri yok denecek kadar azdır (Nilsson, 2006) ve bu ufak dereler ile ilgili verilere rastlanılmamıştır.

Batıda çalışma alanını (Şekil 1) oluşturan Eckernförder Körfezi "Eckernförder Bucht" 17 km uzunlukta ve 3-8 km genişliktedir. Flensburger Förde'nin dış kısmında yer alan Geltinger Körfezi "Geltinger Bucht" ise 5 km uzunlukta ve 7 km genişliktedir. Körfezlerin su derinlikleri 20-25 metreyi geçmemektedir. Morfolojik olarak bugünkü Baltık Denizi koy ve körfezlerinin oluşum ve gelişimi geç Kuvaterner buzlaşma (ilerleme) ve buzularası (gerileme) süreçlerine bağlanmaktadır (Edgerton vd. 1966; Prange, 1978). Bu çalışma körfezlerinin tabanı ve kıyıları ile kıyıardı karasal kütleleri günümüzde kilden çakıla farklı tane boyu ve oranlarda pekleşmemiş sedimentler (buzullar ile taşınmış moren, till gibi çökeller) ile örtülü olup bunların kaynağı çoğunlukla farklı jeolojik zamanlara ait İskandinavya kara kütlelerinin magmatik, metamorfik ve sedimenter kayalarından (Seibold vd. 1971; Kaufhold vd. 2012).



Şekil 1. Google Earth Uydu görüntüsü üzerinde (<http://www.google.com/maps/12> Haziran 2019) Almanya'nın Baltık Denizi Eckernförder ve Geltinger Körfezlerinden alınan sediment karotlarının (Karot EB ve Karot GB) yer bulduru haritası.

Figure 1. Google Earth Satellite map (<http://www.google.com/maps/12> June 2019) showing the sampling stations for the two sediment cores from the Eckernförder Bucht (core EB) and Geltinger Bucht (core GB) in the German Baltic Sea.

MATERYAL VE METOT

Örnek Alımı

Küçük buzul dönemlerinin, kuzey savaşlarının, devrimsel sanayileşmenin ve şehirleşmenin etki ve izlerini araştırmak amacıyla 1978 yılında Batı Baltık Denizi'nin seçilen iki körfezinde (Eckernförder ve Geltinger Bucht) ve 20 m su derinliklerinde sediment örnekleri alınmıştır (Çizelge 2; Şekil 1). Deniz tabanının balçıklı olması nedeni ile sediment örnekleme için vibrasyon çekilemeli ve 10cm x 10cm kutu karotiyerler kullanılmıştır. Sediment karotları Frankfurt/Almanya'da Senckenbergische Naturforschende Gesellschaft'a bağlı "SENCKENBERG" araştırma gemisi ile alınmış olup, Eckernförder Körfezi'nde 204 cm ve Geltinger Körfezi'nde 258 cm kalınlığında sediment kazanılmıştır (Çizelge 2). Karotlar gemi güvertesinde 2 cm'lik dilimlere (0-2 cm, 2-4 cm, 4-6 cm gibi) ayrılmış ve örnekler plastik torbalara konulmuş ve Fe ve Mn gibi elementlerin oksitlenmesini engellemek için havası alınarak dondurulmuştur. Karot sedimentlerinin üst birkaç mm'lik seviyeleri yeşilimsi kahverenkli olup, tabanda oksidasyona işaret ederken, bu seviyelerin daha derin kısımları gri-yeşilimsi-siyah renklindedir. Demir monosülfid indirgenme, suboksik-anoksik koşullara işaret etmektedir.

Analitik Yöntemler

Örneklerin bir kısmı distile su ile deniz tuzundan arındırılmış ve Atterberg çöktürme silindirleri ve elek takımı ile tane boyu analizlerine (Müller, 1964) tabi tutulmuştur. Toplam karbonat miktarları

volumetrik yöntemle ölçülmüştür; kurutulmuş örneğin %12,5 HCl ile çözülmesi ve çıkan CO₂ gazın ölçülmesi prensibine dayanmaktadır (Scheibler yöntemi; Müller, 1964). Sedimentin toplam organik karbon miktarı ise CHN+O/S Elemental Analyzer ile gazometrik yöntemle tesbit edilmiştir. Karotların üst 40 cm seviyeleri Pb-210 tekniği (yavru Po-210 α aktivitesinin ölçümü) ile tarihlendirilmiş olup, yöntemin ayrıntıları Müller vd. (1980)'de belirtilmiştir. Element miktarlarının tesbit edilmesi için iki farklı örnek çözümleme yöntemi kullanılmıştır. Bu çalışmada yorumlanan ana (majör ya da esas) elementler (Si, Al, Fe, Mn, Ca, Mg, K gibi) için 100 mg örnekler altın-platin karışımı kap içinde lityummetaborat ile 950°C de karıştırılmış ve elde edilen eriyik ve sonradan soğutulan cam pelet 10%-nitrik asit ile çözülmüş ve Beckmann 1288 model alevli Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi (AAS) ile ölçümler yapılmıştır. Mikroskobik incelemeler bazı örneklerin silt ve kum tane boyunda antropojenik kökenli kömür ve metal cürufları içerdiklerini gösterdiğinden ve kapta berrak ve homojen olmayan eriyik bıraktıklarından bu örneklerde analize hazırlık işlemleri eriyiklerde tam berraklık elde edilinceye kadar defalarca tekrar edilmiştir. İz (minör ya da eser) elementlerden Co, Zn, Cr, Ni, Cu, Pb ve Cd miktarları için 200 mg kuru örnek derişik HNO₃+HClO₄ asitler karışımı ile 150-160°C de kum banyosunda ısıtıldıktan sonra çözüldüğü Zn, Cr, Ni, Cu, Pb ve Co miktarları alevli, Cd ise alevsiz yöntemle tesbit edilmiştir. Hg miktarları ise alevsiz AAS ve P ise spektralfotometre ile ölçülmüştür. Seçilmiş taneler üzerinde Cambridge Steroscan S 4-10 model EDR-SEM kullanılarak

Çizelge 2. Batı Baltık Denizi'nden alınan iki sediment karotuna ait örnekleme bilgileri.

Table 2. Sampling information from the two sediment cores taken from the western Baltic Sea.

| Lokasyon | Karot | Koordinatlar | | Su derinliği (m) | Karotda sediment kalınlığı (cm) |
|--------------------|----------|----------------|---------------|------------------|---------------------------------|
| | | Enlem, K | Boylam, D | | |
| Eckernförder Bucht | Karot EB | 54° 28' 58.79" | 9° 57' 37.05" | 20 | 202 |
| Geltinger Bucht | Karot GB | 54° 47' 11.15" | 9° 51' 25.08" | 20 | 258 |

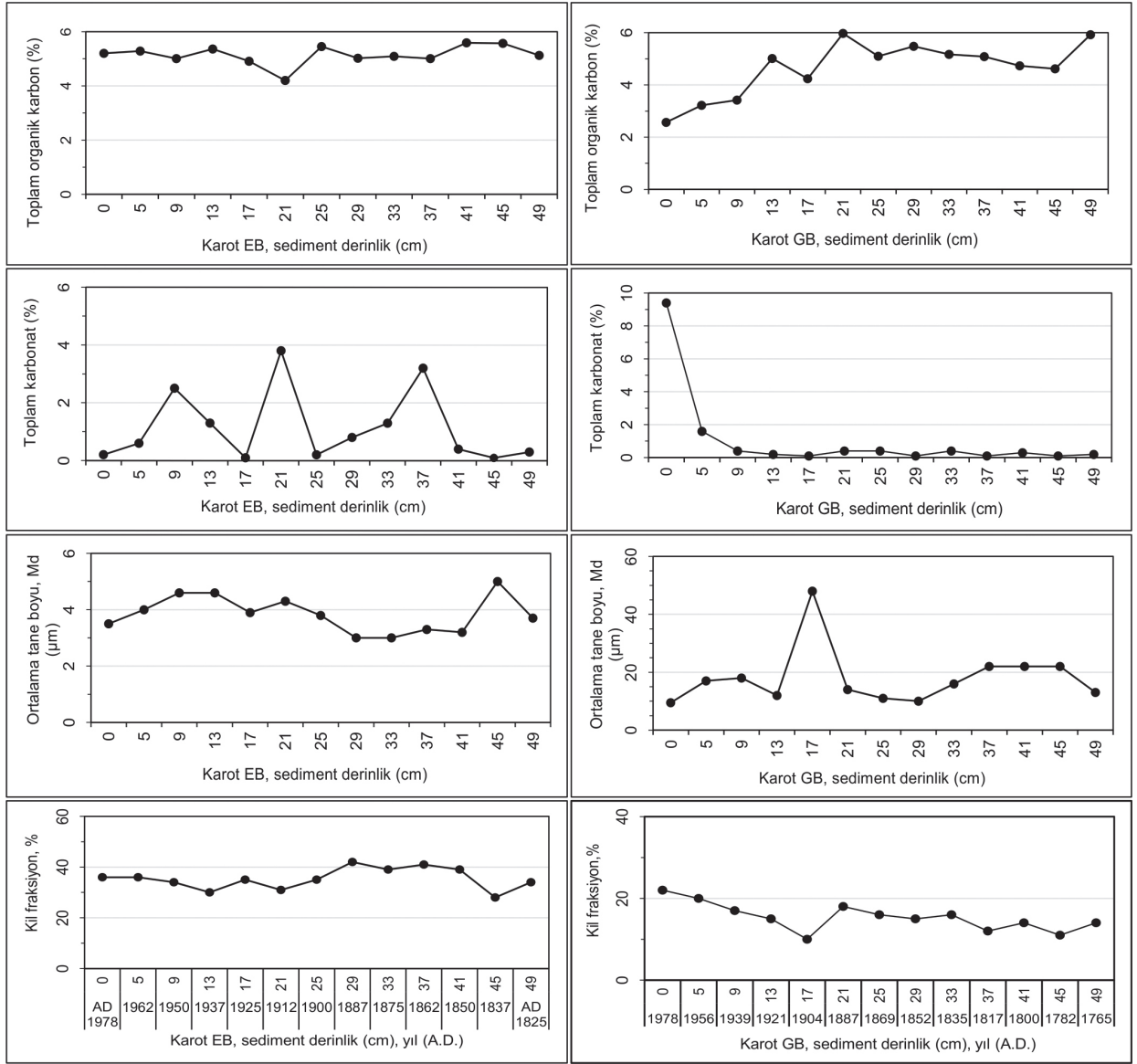
dokusal ve bileşim çalışmaları yapılmıştır. Tüm jeokimyasal analiz sonuçları, “Estuar-Sediment” ve “Rhein-Sediment” standart referanslar ile kontrol edilmiş olup, analitik yöntemler ayrıca daha geniş olarak Ergin (1982)’de sunulmuştur.

Karotlarda özellikle ağır metal kirliliğinin seviyesini ve kronolojik gelişimini saptamak amacı ile bazı istatistiksel yöntemlerden faydalanılmıştır. Bunlardan Element Zenginleşme Faktörü (EF) antropojenik (insan türümsel) ve jeojenik (doğal) metal kaynak ve katkılarını sedimentde ayırt edebilmek için yaygın kullanılan (Kemp vd. 1976; Covelli ve Fontolon, 1997; Birch ve Davis, 2003) bir hesaplama türüdür $[EF=(Met/Al)_{\text{örnek}}/(Met/Al)_{\text{şeyl}}]$. Burada; EF, Element Zenginleşme faktörünü, $(Met/Al)_{\text{örnek}}$: incelenen sediment örneğinde tesbit edilen ağır metal miktarının aynı örneğin alüminyum miktarına oranlamayı ve $(Met/Al)_{\text{şeyl}}$ ise ortalama şeyl kayaçlarına ait ağır metal/alüminyum miktarları arasındaki oranlamayı temsil etmektedir. Bu çalışmada kullanılan diğer bir yöntem ise, Kirlilik Faktörünün $(CF=Met_{\text{örnek}}/Met_{\text{Ardalan}})$ hesaplanmasıdır (Hakanson, 1980; Tomlinson vd. 1980; Shen vd. 2019) ve burada incelenen sediment örneğindeki metal miktarı, herhangi bir doğal (antropojenik etkiye maruz kalmamış, jeolojik/jeojenik) kaynağın metal miktarına oranlanmaktadır. Her ne kadar arda alan malzeme olarak şeyl ve yer kabuğu ortalamaları da değerlendirilmekte ise de, bu çalışmada kullanılan karotların derin seviyelerinde (40-50 cm) ölçülen metal miktarları Met_{Ardalan} değerlerini temsil etmektedir. Sedimentde metal zenginleşmesinin veya antropojenik metal kirliliğinin seviye veya derecesini saptamak için Hakanson (1980) ve Tomlinson vd. (1980) sınıflandırması kullanılmıştır. Buna göre; $CF \leq 1$, az veya çok az kirliliğe; $CF=1-3$ orta derecede kirliliğe; $CF=3-6$ belirgin ya da yüksek kirliliğe; $CF \geq 6$ çok yüksek kirliliğe işaret etmektedir.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Tane Boyu, Toplam Karbonat ve Toplam Organik Karbon Dağılımları

Karot EB ve GB sedimentlerinde tane boyu, toplam karbonat (inorganik) ve toplam organik karbon miktarlarının derinlikle ve kronolojik dağılımları Şekil 2’de gösterilmektedir. Karot EB’de kil fraksiyonu ($<0,002$ mm) sedimentin ortalama %35’ini (%28-42) oluşturmaktadır fakat değerler 29 cm derinlik altında %42’ye ulaşmaktadır. Bu durum ortalama tane boyu dağılımında da kendini göstermektedir. Nitekim, sedimentin ortalama tane boyu 29 cm altında çoğunlukla 0,003-0,004 mm iken, 25 cm üstünde 0,0038-0,0046 mm’ye kadar artmaktadır. Sedimentde toplam karbonat %0,1-3,8 arasında (ort. %1,13) oldukça düşük miktarlarda tesbit edilmiştir. %2-4 arasında seyreden salınımlı nisbeten yüksek karbonat miktarları bu seviyelerdeki midye kabuklarından kaynaklanmıştır. Toplam organik karbon miktarları (%4,2-5,6) oldukça yüksek olup, bu durum bölgedeki oksijensiz ve durgun suların (suboksik-anoksik) varlığından ve organik maddenin parçalanmadan fazla birikmesinden kaynaklanmaktadır. Çalışma alanında ve özellikle de bu çalışmada H_2S üreten bu erken diyajenez süreçlerine ait pirit oluşumlarına sıkça rastlanılmaktadır (Hartman, 1964; Djafari, 1977; Voipio, 1981; Ergin, 1982). Karot GB sedimentleri nisbeten daha kaba tanelidir (Şekil 2). Bu karotda, sedimentler %10-22 kil boyu taneler (ort. %15) içermekte ve ortalama tane boyu (17 cm’deki bir örnek hariç, %48) çoğunlukla 0,010-0,022 mm arasında (ort. 0,018 mm) bulunmaktadır. Karot GB’nin üst ve alt seviyelerinde tane boylarında az da olsa salınımlar görülmektedir. Toplam karbonat miktarları en üst seviyeler hariç (%9,4), çoğunlukla %1’den azdır (Şekil 2). Toplam organik karbon Karot GB’de %2,5-6 arasında salınmakta olup (ort. %4,65), karotun 21 cm seviyesinden (%5,97) yukarıya doğru (0-2 cm; %2,57) azalan değerler sergilemektedir (Şekil 2). 21 cm derinlikten 45 cm derinliğe doğru ise değerler %4,62’ye kadar düşmektedir.



Şekil 2. Eckernförder Bucht (Karot EB) ve Geltinger Bucht (Karot GB) sedimentlerinde kil tane boyu, ortalama tane boyu, toplam karbonat ve toplam organik karbon dağılımları. Sediment derinlikleri Pb-210 yöntemi ile tarihlendirilmiştir. 1978 örnekleme yılıdır.

Figure 2. Distribution of clay-sized fraction, median grain size, total carbonate and total organic carbon concentrations of sediments from the Eckernförder Bucht (Core EB) and Geltinger Bucht (Core GB). Sediment depths are dated by the Pb-210 method. 1978 is the time of sediment sampling in the study area.

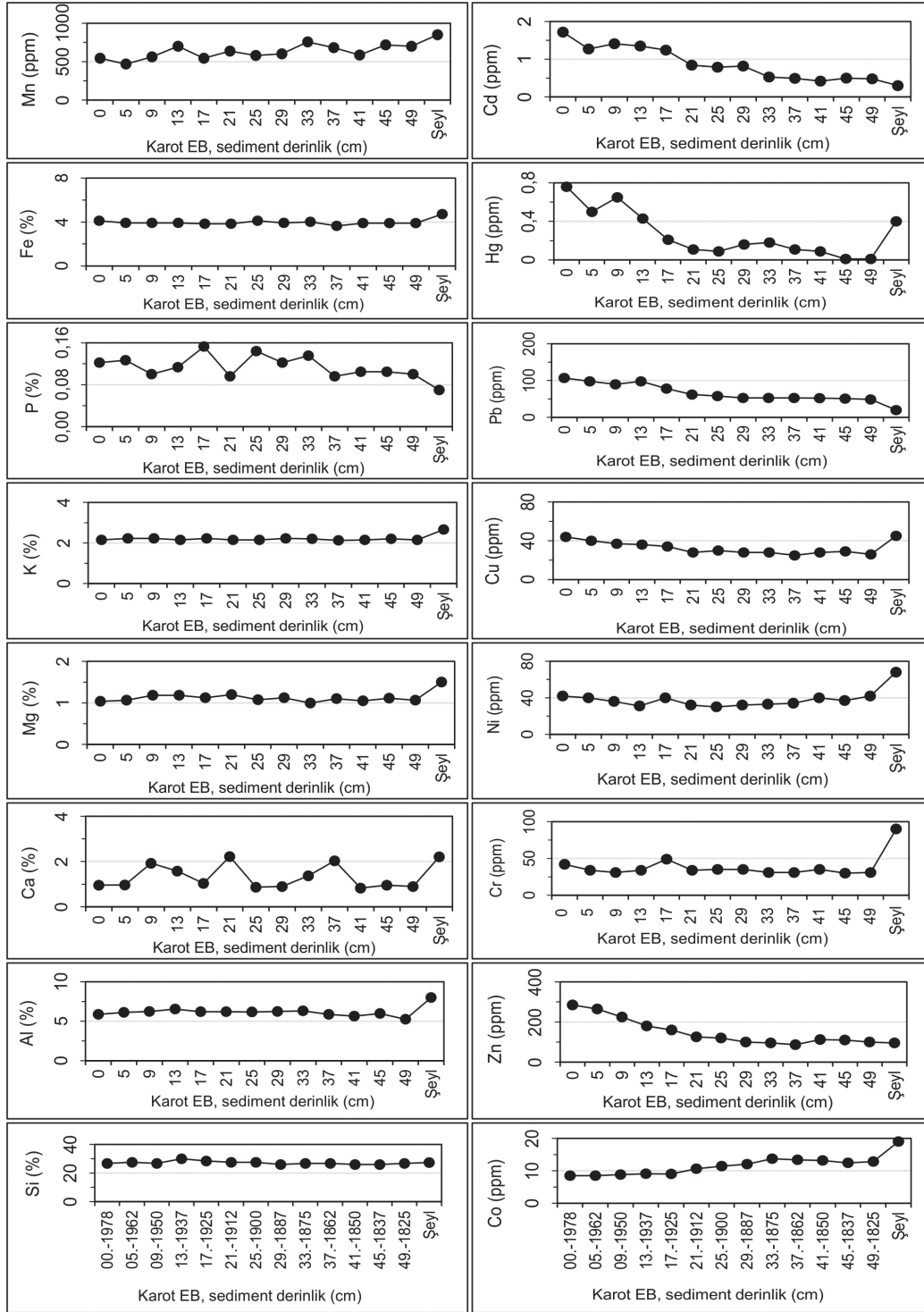
Bir taraftan takriben son 150 yılda zamanla değişen atmosferik-iklimsel koşullar (soğuk-sıcak-kuru-yağışlı; Çizelge 1) ve diğer taraftan bölgesel farklı dokusal özellikler gösteren ve bu çalışmanın sediment kaynakları (kuzey Avrupa buzul çökelleri; Seibold vd. 1971; Prange, 1978) EB ve GB karot sedimentlerinde değişen tane boyu dağılımına işaret etmektedirler. Toplam organik karbon miktarlarındaki değişimler ise değişen organik madde kaynakları, oksik-anoksik ortamsal koşullar, sedimentde diyajenez süreçlerindeki farklılıklar (Djafari, 1977) ise, karotlarda farklı organik madde birikimine neden olabilmektedir.

EB ve GB Karotlarında Ana ve İz Elementlerin Jeokimyası

Ana ve iz elementlerin EB ve GB karotlarında düşey dağılımları

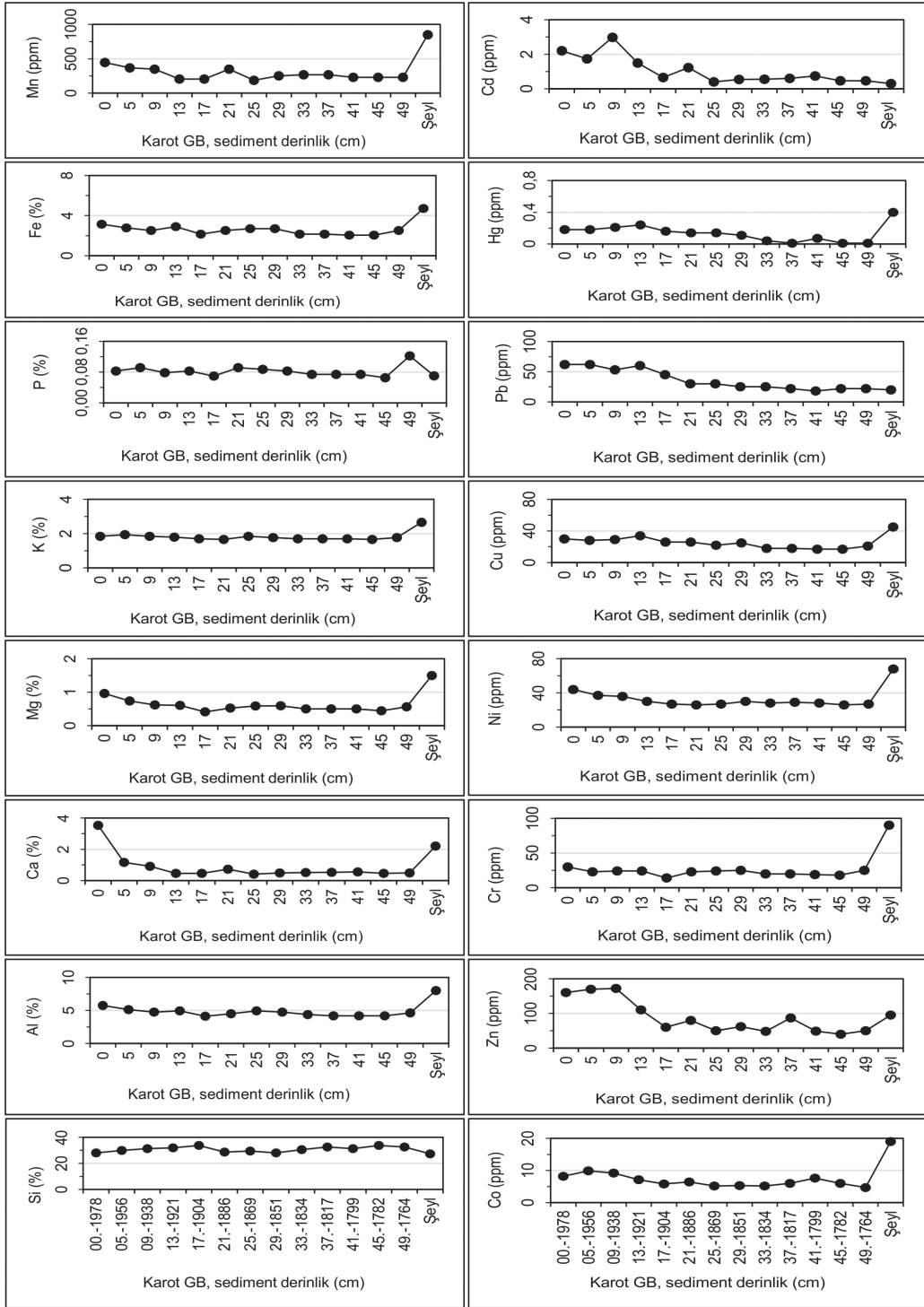
EB ve GB karotlarındaki sedimentlerde tesbit edilen ana ve iz element miktarlarının P düşey dağılım profilleri sırasıyla Şekil 3 ve 4'te gösterilmiştir. Karot EB'de Si, Al, Mg, K, Fe ve çoğunlukla Mn ve Co miktarları 48-50 cm (49 cm) derinliklerden üste doğru (0-2 cm) önemli bir salınım ya da değişim göstermemektedir. Bu ana elementlerin çoğunlukla silikat ve alüminyum silikatlara bağlı olduğu önceki çalışmalar (Ergin, 1982; Ergin, 1988) ile de desteklenebilir. Bu çalışmalara göre; hem EB ve hem GB sedimentlerinde kuvars, kil mineralleri (illit, smektit, kaolinit ve klorit), feldspatlar (mikroclin, ortoklaz, albit), mika (biyotit, muskovit ve klorit) sedimentin %90'dan fazlasını oluşturmaktadır. Çok az da olsa otijenik glaukonit

pellet ve pirit ile biyojenik kalsit ve aragonit, genelde %5'den az miktarlarda hornblend, almandin, ojit, epidot, rutil, apatit, magnetit, ve ilmenit gibi ağır minerallere de rastlanılmıştır (Ergin, 1982; Ergin, 1988). Kaba silt ve kum tane boyu malzemelerin mikroskop incelemeleri, sediment kaynağının İskandinavya'dan buzullar ile taşınmış çökeller (til, moren gibi) olduğuna işaret etmektedir. Salımlı element miktarlarına az da olsa Ca ve P profillerinde rastlanılmaktadır fakat Ca miktarları herhangi bir yoruma gerek göstermeyecek kadar azdır. P miktarları 37 cm derinlik altında %0,10 civarında olup, üst seviyelerde %0,15'e kadar artmaktadır (Şekil 3). Normalde açık deniz sedimentlerine karşın, karottaki nisbeten yüksek organik karbon değerleri (ort. %5,14) türlü (karasal, denizel gibi) organik madde girişi ve sedimentde diyajenezi farklı P miktarlarının göstergesi olabilir. Nitekim indirgenme-yükseltgenme gibi değişen redoks koşullarına daha hassas olan Co ve kısmen de Mn miktarları karotun 33 cm derinliklerinden yukarıya doğru azalma göstermektedirki, bu suboksik-anoksik koşullarının günümüze doğru daha da arttığının göstergesi olabilir. Şeyl genelde organik madde içeren ve güncel çamurdan oluşan ve antropojenik etkileşime maruz kalmamış sedimentler için jeolojik referans kaynak (doğal, Antroposen öncesi) malzeme kabul edilmektedir. Bu durumda, Şekil 3 element profillerinin tabanında şeyl değerlerinede yer verilmiş olup, bu çalışma sonuçları çoğu ana elementler için az da olsa şeyl değerlerinden farklılıklar göstermektedir. Kaynak, taşınma ve depolanma koşullarındaki farklılıklar bunun göstergesi olabilmektedir.



Şekil 3. Eckernförder Bucht (Karot EB) sedimentlerinde derinlik ile ana ve iz element dağılımları. Sediment derinlikleri Pb-210 yöntemi ile tarihlendirilmiştir. 1978 örnekleme yılıdır.

Figure 3. Major and trace element concentrations in core sediments from the Eckernförder Bucht (core EB) with depth. Sediment depths are dated with the Pb-210 method and 1978 is the time of sediment sampling.



Şekil 4. Geltinger Bucht (Karot GB) sedimentlerinde derinlik ile ana ve iz element dağılımları. Sediment derinlikleri Pb-210 yöntemi ile tarihlendirilmiştir. 1978 örnekleme yılıdır.

Figure 4. Major and trace element concentrations in core sediments from the Geltinger Bucht (core GB) with depth. Sediment depths are dated with the Pb-210 method and 1978 is the time of sediment sampling.

Çizelge 3. Bu çalışmada incelenen Karot EB ve Karot GB sedimentlerinin element miktarlarına ait minimum ve maksimum değişim aralıkları, ortalamaları, karotların üst ve alt seviyelerine/derinliklerine ait değerler ile şeyl ortalamasına göre karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Element Zenginleşme Faktörleri (EF) ve Kirlilik Faktörleri (CF) herbir karot ve element için ayrı hesaplanmıştır. Şeyl ortalaması (Turekian ve Wedepohl, 1961).

Table 3. Element concentrations in the studied core EB and core GB sediments with values for maximum, minimum, averages and values from upper and lower core sections together with average shale composition for comparison. Element Enrichment Factors (EF) and Contamination Factors (CF) were calculated for each metal and element. Average shale data from Turekian and Wedepohl (1961).

| Element | Bu çalışmanın Karot EB ve Karot GB sedimentleri | | | | Şeyl ortalama | Zenginleşme faktörü, EF | Kirlilik Faktörü, CF |
|----------|---|----------|----------------------------|---------------------------|---------------|-------------------------|----------------------|
| | Değişim aralığı | Ortalama | Yüzeysel sediment (0-4 cm) | Derin sediment (44-50 cm) | | | |
| Al (%) | | | | | 8 | | |
| Karot EB | 5,24-6,54 | 6,05 | 5,86 | 5,64 | | | 1,04 |
| Karot GB | 4,11-5,74 | 4,64 | 5,75 | 4,61 | | | 1,25 |
| Fe (%) | | | | | 4,72 | | |
| Karot EB | 3,65-4,12 | 3,92 | 4,12 | 3,9 | | 1,2 | 1,06 |
| Karot GB | 2,05-3,15 | 2,48 | 3,15 | 2,52 | | 0,9 | 1,25 |
| Mn (ppm) | | | | | 850 | | |
| Karot EB | 468-756 | 621 | 544 | 700 | | 0,9 | 0,78 |
| Karot GB | 187-444 | 276 | 444 | 231 | | 0,7 | 1,92 |
| Co (ppm) | | | | | 19 | | |
| Karot EB | 8,5-13,7 | 11 | 8,5 | 12,4 | | 0,6 | 0,68 |
| Karot GB | 4,7-9,9 | 6,7 | 8,2 | 4,7 | | 0,6 | 1,74 |
| Cr (ppm) | | | | | 90 | | |
| Karot EB | 30-49 | 35 | 42 | 31 | | 0,6 | 1,35 |
| Karot GB | 14-30 | 22 | 30 | 25 | | 0,5 | 1,2 |
| Ni (ppm) | | | | | 68 | | |
| Karot EB | 30-42 | 36 | 42 | 40 | | 0,8 | 1,05 |
| Karot GB | 26-44 | 30 | 44 | 27 | | 0,9 | 1,63 |
| Cu (ppm) | | | | | 45 | | |
| Karot EB | 25-44 | 32 | 44 | 26 | | 1,3 | 1,69 |
| Karot GB | 17-34 | 24 | 30 | 21 | | 0,9 | 1,43 |
| Pb (ppm) | | | | | 20 | | |
| Karot EB | 49-107 | 69 | 107 | 49 | | 7,3 | 2,18 |
| Karot GB | 18-62 | 37 | 62 | 22 | | 4,3 | 2,81 |
| Zn (ppm) | | | | | 95 | | |
| Karot EB | 87-285 | 151 | 285 | 100 | | 4,1 | 2,85 |
| Karot GB | 40-172 | 87 | 160 | 55 | | 2,3 | 2,91 |
| Cd (ppm) | | | | | 0,3 | | |
| Karot EB | 0,42-1,72 | 0,91 | 1,72 | 0,48 | | 8,0 | 3,58 |
| Karot GB | 0,4-2,98 | 1,08 | 2,21 | 0,47 | | 10,3 | 4,7 |
| Hg (ppm) | | | | | 0,4 | | |
| Karot EB | 0,01-0,76 | 0,25 | 0,76 | 0,01 | | 2,6 | 76 |
| Karot GB | 0,01-0,24 | 0,11 | 0,18 | 0,01 | | 0,6 | 18 |

Karot EB’de iz elementlerden Cr, Ni, Cu, Pb, Zn, Cd ve Hg miktarlarının karotun takriben alt (48-50 cm) ve orta seviyeleri (16-22 cm) arasında nisbeten homojen fakat üste (0-2 cm) doğru artış göstermektedirler. Cr, Ni ve Cu değerleri istisna, iz elementler genelde şeyl değerlerinden de fazladır. Karot EB sedimentlerinde element miktarlarının değişim aralığı, ortalama değerleri, karotun yüzeysel (0-2 cm) ve derin (44-50 cm) seviyelerindeki değerler, şeyl ortalaması Çizelge 3’de gösterilmiştir. Cr, Ni, Cu, Pb, Zn, Cd ve Hg derişim profillerindeki artış ana elementlere ait profiller ile benzerlik ya da paralellik göstermediğinden (Şekil 3), bu artışların çoğunlukla litojenik ya da jeojenik kaynaklı olduğu söylenemez. Burada başka faktörlerin (antropojenik gibi) etkisi olmuş olabileceği büyük olasıdır.

Karot GB sedimentlerinde, Karot EB’de de olduğu gibi Si, Al, K, P, Fe ve Si gibi ana element miktarlarının büyük bir kısmı göze çarpan bir şekilde karotun alt seviyelerinden üst seviyelerine doğru değişim göstermemektedir (Şekil 4). İstisna olarak Si, Al, Mg, P, Fe ve Mn miktarları genelde 16-18 cm (17 cm) üstünde çok az azalan veya artan eğilimler gösterebilir bu durum litojenik/jeojenik kaynaklı olabilir. Örneğin; GB karotu sedimentlerinde kil fraksiyonlarının üst seviyelere doğru artışı (Şekil 2), toplam organik karbon miktarlarının azalması gibi. Üst seviyedeki Ca artışı biyojenik karbonat kökenli olup, Mn ve Co miktarlarındaki artışlar büyük olasılıkla diyajenetik süreçlere işaret edebilir. Ana elementlerin kaynağının genelde silikat ve alüminyum silikatlara bağlı olduğu ve hangi mineral bileşimlerine işaret edebileceği daha önceden Karot EB de de belirtilmiştir (Ergin, 1982; Ergin, 1988). GB karotunda da (Şekil 4), ana element miktarları şeyl ortalamasından da farklılıklar göstermektedir ki bu bölgesel litolojik koşullardaki (kaynak, taşınma, depolanma gibi) farklılıklara yorumlanabilir.

Karot GB sedimentlerinde iz elementlerden Cr, Ni, Cu, Pb, Zn, Cd ve Hg miktarları alt ve orta seviyelerde nisbeten sabit ve salınımsız derişim profilleri sergiler iken, takriben 12-26 cm derinliklerden üst seviyelere (0-2 cm) doğru artış göstermektedirler (Şekil 4). Çizelge 3 ayrıca Karot GB sedimentlerine ait element miktarlarının değişim aralığı, ortalama değerleri, karotun yüzeysel (0-2 cm) ve derin (44-50 cm) seviyelerindeki değerler ve şeyl ortalamasını da göstermektedir. Cr, Ni, Cu, Mn, Fe, Mg ve kısmen Al derişim profillerinin karotun üst kısımlarında çok az da olsa benzerlik göstermesi çeşitli mikaca zengin metamorfik kaynak kayalılara işaret edebileceğini düşündürmektedir. Bununla beraber, GB karotunun üst seviyelerine doğru görülebilen Zn, Pb ve Cd miktarlarındaki artışlar ana element derişim profillerine paralellik göstermediğinden (Şekil 4), bu karotda da antropojenik etkilerin varlığı izlenebilmektedir.

EB ve GB karotlarında bazı iz elementlerin zenginleşme (EF) ve kirlilik (CF) faktörleri

EB ve GB karotlarına ait element zenginleşme ve kirlilik faktörleri hesaplanarak Çizelge 3’de verilmiştir. Burada doğal yani bölgesel antropojenik etki öncesi (şehirleşme, sanayileşme öncesi; Çizelge 1) temel element değerleri olarak karotun derin seviyeleri ve şeyl ortalaması alınarak karotun üst seviyesine ait değerlere göre hesaplanmıştır. Ayrıca karotların üst ve alt seviyelerindeki element miktarları da birbirlerine göre oranlanmıştır (CF, Çizelge 3) . Buna göre; EB karotun kendi doğal ve derin seviye element miktarları ile karşılaştırıldığında (Çizelge 3) yüzeysel sedimentlerinde kirlilik faktörü Co için (0,68), Mn (0,78), Al (1,04), Ni (1,05), Fe (1,06), Cr (1,35), Cu (1,69), Pb (2,18), Zn (2,85), Cd (3,58) ve Hg için 76 olarak hesaplanmıştır. Benzer zenginleşme faktörleri metal/Al oranlanmasından da elde edilmektedir (Çizelge 3). EB karotunda, sedimentlerin bir taraftan karot boyunca

mineralojik bileşiminde önemli değişimler göstermemesi (Ergin, 1982; 1988) ve diğer taraftan ise iz element miktarı artışları ile silikat-aluminyumsilikat elementleri arasında bir derişim paralelliği bulunmaması (Şekil 3) bazı iz element artışlarındaki kaynağın çoğunlukla jeolojik kökenli olmadığı yorumunu desteklemektedir. Karot GB'de elementlerin kirlilik faktörleri karotun alt ve üst seviyelerindeki miktarlar ile karşılaştırılıp oranlandığında, yüzeysel sedimentlerde Al 1,25 misli, Cr (1,2), Fe (1,25), Cu (1,43), Ni (1,63), Co (1,74), Mn (1,92), Pb (2,81), Zn (2,91), Cd (4,7) ve Hg 18 defa daha fazla zenginleşmiştir (Çizelge 3). Özellikle, Pb, Zn, Cd ve Hg miktarlarının nisbeten yüksek zenginleşme/kirlilik faktörlerine sahip olması kısmen antropojenik bir köken yorumuna imkan verebilmektedir. Hakanson (1980) ve Tomlinson vd. (1980) sınıflandırmasına göre, çalışılan Eckernförder ve Geltinger körfezlerinde Hg miktarları çok yüksek kirliliğe, Cd belirgin yüksek kirliliğe, Zn ve Pb orta-az derecede kirliliğe ve Cu, Cr, Ni, Co, Mn ve Fe ise çok az derecede kirliliğe işaret etmektedir.

Pb-210 kronolojisine göre; Eckernförder Körfezinin (EB) dip sedimentlerinde ağır metal zenginleşmeleri Zn, Cd ve Hg ile takriben 1887-1912 yıllarında, daha kuzeydeki Geltinger Körfezi'nde (GB) ise bu artış (Pb dahil) takriben 1886-1904 yıllarında başlamaktadır (Şekiller 3 ve 4). Daha az belirgin olmasına rağmen, Eckernförder Körfezi'nde tahminen 1925 yılından itibaren Cu ve Pb miktarlarında artış sergilemektedir. Ni artışları ise, Geltinger Körfezi'nde 1921 yılından sonra dikkati çekmektedir.

Mevcut veriler ve gözlemlere göre, Baltık Denizi'nin batısındaki Eckernförder ve Geltinger körfezlerinin karot sedimentlerinde

tesbit edilen ve nisbeten yüksek zenginleşme ve kirlilik faktörlerine sahip ağır metallerin çok farklı kaynaklardan ve taşıma yollarından gelmiş olduğu tahmin edilmektedir. Bunlara; bölgede geçmişte (1800'lü yıllardan itibaren artan) yeterince arıtılmamış tarımsal, kentsel, sanayileşme su ve deşarjları, körfezlerde liman ve gemicilik faaliyetleri, savaşlar, kömür, petrol gibi fosil yakacaklar, Baltık Denizi'nde yakın diğer ülkelerin akarsu, deniz ve atmosfer ile taşınan kirleticileri, özel hidrografik koşullar (Baltık ve Kuzey Denizleri'nin açıktan gelen kuzey ve batı rüzgarlar ve yüzeysel akıntular ile körfez içlerine taşınan su kütleleri ve beraber taşıdıkları ağır metalce zengin kirleticiler) dahil edilebilir.

EB ve GB karot sedimentlerinde elementler ve diğer parametreler arası ilişkiler

İncelenen karot sedimentlerinde elementlerarası ve elementler-kil boyu-toplam karbonat-toplam organik karbon arası ilişkiler Çizelge 4 (Karot EB) ve Çizelge 5'de (Karot GB) gösterilmektedir. Karot EB sedimentlerinde ana elementler arasında ilişkiler ve ana elementlerin kil tane boyu, toplam karbonat ve toplam organik karbon parametrelerine bağımlılığı oldukça zayıftır (Çizelge 4; $r < 0,50$). Elementlerin Ca ile negatif ilişkileri karbonatların sedimentlerin metal derişimlerini seyreltme etkisi ile izah edilebilir. Bu nedenle, karbonatça zengin sedimentlerin metal miktarları şeyl kayaçlar ile karşılaştırıldığında oldukça düşüktür. Karot EB sedimentlerinde nisbeten yüksek-çok yüksek pozitif ilişkiler ($r > 0,90$) bazı iz elementler arasında (Pb-Zn-Hg-Cu-Cd) tesbit edilmiştir. Bu gözlem antropojenik kaynak ya da süreçlerin izlerini desteklemektedir.

Çizelge 4. Karot EB sedimentlerinde elementlerarası ve toplam organik karbon (OC), kil fraksiyonu (<0,002 mm) ve toplam karbonat (CO₃) ile ilişkileri gösteren Pearson ilişkilendirme katsayısı matrisi. Negatif değerler negatif ilişkileri göstermektedir. Pozitif ve kalın rakamlar ($r>0,85$; güvenilir olasılık $\alpha>95\%$) yüksek-çok yüksek pozitif ilişkiye işaret etmektedir.

Table 4. Pearson's correlation coefficient matrix showing relationships between the concentrations of elements, total organic carbon (OC), clay fractions (<0.002 mm) and total carbonate (CO₃) in Core EB sediments. Negative values show negative relationships. Positive and bold numbers ($r>0.85$; probability and reliability $\alpha>95\%$) indicate high-very high correlations.

| Karot EB | Al | Ca | Mg | K | P | Fe | Mn | Co | Zn | Cr | Ni | Cu | Pb | Hg | Cd | OC | Kil | CO ₃ |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------|-------|------|-------------|-------------|-------------|-------|-------|------|-----------------|
| Al | 1,00 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ca | 0,34 | 1,00 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Mg | 0,44 | 0,62 | 1,00 | | | | | | | | | | | | | | | |
| K | 0,40 | -0,22 | 0,06 | 1,00 | | | | | | | | | | | | | | |
| P | 0,39 | -0,50 | -0,37 | 0,40 | 1,00 | | | | | | | | | | | | | |
| Fe | 0,12 | -0,52 | -0,43 | 0,08 | 0,49 | 1,00 | | | | | | | | | | | | |
| Mn | -0,05 | -0,25 | -0,02 | -0,34 | -0,33 | -0,19 | 1,00 | | | | | | | | | | | |
| Co | -0,42 | -0,08 | -0,40 | -0,32 | -0,25 | -0,23 | -0,67 | 1,00 | | | | | | | | | | |
| Zn | 0,19 | -0,05 | 0,04 | 0,25 | 0,16 | 0,37 | -0,68 | -0,88 | 1,00 | | | | | | | | | |
| Cr | 0,13 | -0,30 | -0,02 | 0,17 | 0,63 | 0,14 | -0,54 | -0,52 | 0,36 | 1,00 | | | | | | | | |
| Ni | -0,67 | -0,45 | -0,40 | 0,11 | -0,04 | 0,10 | -0,36 | -0,19 | 0,41 | 0,34 | 1,00 | | | | | | | |
| Cu | 0,29 | -0,12 | 0,02 | 0,28 | 0,29 | 0,45 | -0,63 | -0,89 | 0,98 | 0,45 | 0,35 | 1,00 | | | | | | |
| Pb | 0,37 | 0,08 | 0,19 | 0,18 | 0,19 | 0,28 | -0,55 | -0,92 | 0,95 | 0,41 | 0,24 | 0,96 | 1,00 | | | | | |
| Hg | 0,31 | 0,12 | 0,08 | 0,22 | 0,09 | 0,36 | -0,53 | -0,79 | 0,93 | 0,26 | 0,24 | 0,92 | 0,92 | 1,00 | | | | |
| Cd | 0,43 | 0,07 | 0,28 | 0,26 | 0,28 | 0,34 | -0,60 | -0,95 | 0,90 | 0,63 | 0,17 | 0,93 | 0,95 | 0,91 | 1,00 | | | |
| OC | -0,19 | -0,67 | -0,47 | -0,02 | 0,17 | 0,36 | 0,01 | 0,15 | 0,06 | -0,14 | 0,21 | 0,13 | 0,01 | 0,01 | -0,12 | 1,00 | | |
| Kil | -0,15 | -0,14 | -0,48 | 0,04 | 0,18 | -0,09 | -0,18 | 0,37 | -0,19 | 0,07 | 0,01 | -0,21 | -0,25 | -0,04 | -0,21 | 0,01 | 1,00 | |
| CO ₃ | 0,24 | 0,96 | 0,56 | -0,24 | 0,56 | -0,55 | 0,20 | 0,05 | -0,14 | -0,37 | 0,46 | -0,24 | -0,05 | 0,02 | -0,06 | -0,71 | 0,01 | 1,00 |

Karot GB sedimentlerinde ise Al, Mg, Fe, Cr, kil tane boyu ve kısmen Ni arasındaki yüksek-çok yüksek ilişkiler (Çizelge 5; $r>0,85$) çoğunlukla litojenik yani silikat-aluminyumsilikat birlikteliğine işaret etmektedir. Toplam karbonat, Mg, Ni ve Ca arasında pozitif yüksek ilişki görülmektedir ve buda karbonat kaynağı ile izah edilebilir. Zn, Ni, Pb, Cu, Cd ve Hg arasındaki pozitif ve yüksek-çok yüksek ilişkiler bu elementler için aynı ya da benzer kaynağa bağlanabilir. Bununla beraber, bu elementlerin birlikteliğinde kil tane boyu, toplam karbonat ve toplam organik karbon gibi faktörlerin önemli rol almadığıda pozitif fakat düşük ilişkilendirme katsayılarından ($r<0,80$) tesbit edilebilmektedir.

EB ve GB karot sedimentlerinin silt ve kum fraksiyonlarında kömür ve metal cürüfları

Daha öncede belirtildiği gibi, bazı örneklerin kimyasal element analizlerine hazırlanma

sürecinde gerek asit karışımı gerek ise eritme ile tam çözilememiştir. Mikroskop ve SEM incelemelerinde özellikle karotların üst 22 cm derinliklerinde (ve özellikle 1887-1912 yılları arasında çökelmeye başlayan sedimentlerin) silt ve kum tane boylarında bazı malzemelere rastlanılmıştır (Şekil 5). Yanmış ve yanmamış kömür kalıntıları, küller, metal cürüfları gibi malzemeler içeren bu sediment örnekleri defalarca lityummetaborat ile eritilmiş ve sonuçta homojen ve berrak eriyik elde edilerek analiz edilmiştir. Çizelge 6'da sunulan analiz sonuçlarına göre, seçilen bu örneklerin Si, Al, Fe ve Mn miktarları nisbeten fazla olup, antropojenik bir katkı olarak belirlenmiştir. Özellikle metal üretiminde ve kömürün yakıt olarak kullanımında bu ve diğer birçok elementin kullanıldığı literatürlerde yaygın olarak bilinmektedir.

Çizelge 5. Karot GB sedimentlerinde elementlerarası ve toplam organik karbon (OC), kil fraksiyonu (<0,002 mm) ve toplam karbonat (CO₃) ile ilişkileri gösteren Pearson ilişkilendirme katsayısı matrisi. Negatif değerler negatif ilişkileri göstermektedir. Pozitif ve kalın rakamlar ($r>0,85$; güvenilir olasılık $\alpha>95\%$) yüksek-çok yüksek pozitif ilişkiye işaret etmektedir.

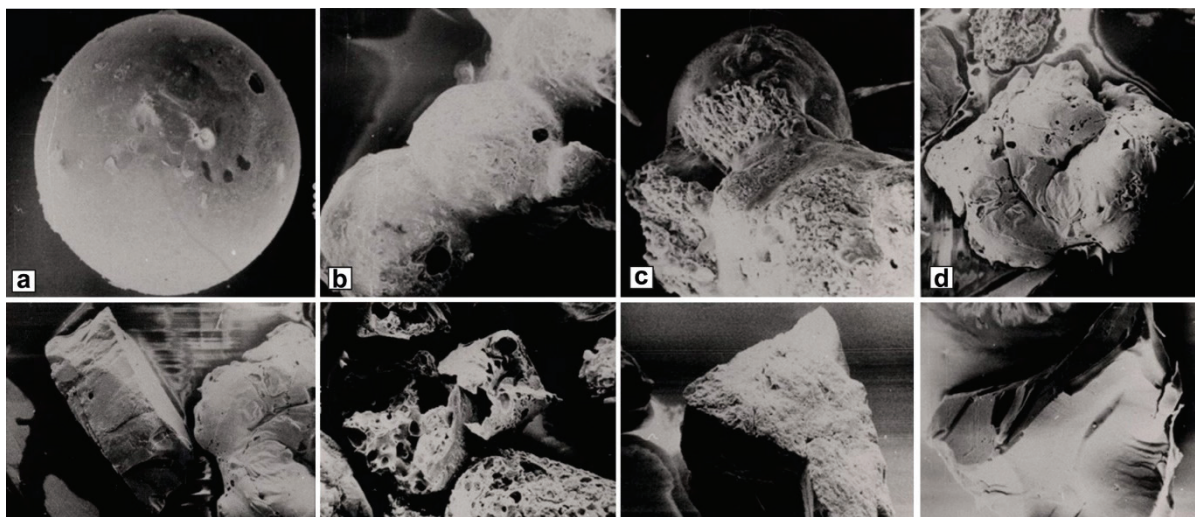
Table 5. Pearson's correlation coefficient matrix showing relationships between the concentrations of elements, total organic carbon (CO), clay fractions (<0.002 mm) and total carbonate (CO₃) in Core GB sediments. Negative values show negative relationships. Positive and bold numbers ($r>0.85$; probability and reliability $\alpha>95\%$) indicate high-very high correlations.

| Karot GB | Al | Ca | Mg | K | P | Fe | Mn | Co | Zn | Cr | Ni | Cu | Pb | Hg | Cd | OC | Kil | CO ₃ |
|-----------------|-------------|-------------|-------------|-------|-------|-------------|-------|-------------|-------------|-------|-------|-------------|-------------|-------|-------|-------|------|-----------------|
| Al | 1,00 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ca | 0,77 | 1,00 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Mg | 0,96 | 0,88 | 1,00 | | | | | | | | | | | | | | | |
| K | 0,80 | 0,42 | 0,74 | 1,00 | | | | | | | | | | | | | | |
| P | 0,35 | -0,04 | 0,27 | 0,36 | 1,00 | | | | | | | | | | | | | |
| Fe | 0,95 | 0,61 | 0,85 | 0,75 | 0,44 | 1,00 | | | | | | | | | | | | |
| Mn | 0,60 | 0,80 | 0,74 | 0,40 | 0,09 | 0,47 | 1,00 | | | | | | | | | | | |
| Co | 0,46 | 0,49 | 0,56 | 0,59 | -0,13 | 0,35 | 0,67 | 1,00 | | | | | | | | | | |
| Zn | 0,68 | 0,62 | 0,74 | 0,72 | 0,06 | 0,61 | 0,78 | 0,87 | 1,00 | | | | | | | | | |
| Cr | 0,87 | 0,82 | 0,84 | 0,61 | 0,54 | 0,87 | 0,55 | 0,25 | 0,51 | 1,00 | | | | | | | | |
| Ni | 0,81 | 0,87 | 0,92 | 0,70 | 0,02 | 0,67 | 0,81 | 0,74 | 0,87 | 0,63 | 1,00 | | | | | | | |
| Cu | 0,68 | 0,41 | 0,58 | 0,58 | 0,17 | 0,79 | 0,40 | 0,51 | 0,71 | 0,49 | 0,57 | 1,00 | | | | | | |
| Pb | 0,70 | 0,56 | 0,67 | 0,70 | 0,01 | 0,69 | 0,52 | 0,72 | 0,85 | 0,38 | 0,75 | 0,89 | 1,00 | | | | | |
| Hg | 0,60 | 0,34 | 0,49 | 0,60 | -0,03 | 0,67 | 0,33 | 0,60 | 0,68 | 0,34 | 0,52 | 0,92 | 0,86 | 1,00 | | | | |
| Cd | 0,58 | 0,58 | 0,64 | 0,57 | 0,01 | 0,52 | 0,74 | 0,84 | 0,92 | 0,48 | 0,79 | 0,71 | 0,78 | 0,71 | 1,00 | | | |
| OC | -0,54 | -0,72 | -0,65 | -0,58 | 0,30 | -0,35 | -0,62 | -0,79 | -0,77 | -0,20 | -0,86 | -0,42 | -0,74 | -0,50 | -0,71 | 1,00 | | |
| Kil | 0,85 | 0,71 | 0,86 | 0,66 | 0,32 | 0,76 | 0,81 | 0,57 | 0,69 | 0,79 | 0,75 | 0,51 | 0,56 | 0,50 | 0,64 | -0,47 | 1,00 | |
| CO ₃ | 0,76 | 0,99 | 0,86 | 0,38 | 0,04 | 0,61 | 0,72 | 0,38 | 0,52 | 0,61 | 0,82 | 0,37 | 0,52 | 0,29 | 0,47 | -0,67 | 0,67 | 1,00 |

EB ve GB karot sedimentlerine ait metal verilerinin diğer çalışma verileri ile karşılaştırılması

Bu çalışmada EB ve GB karot sedimentlerinde elde edilen element ve özellikle de ağır metal sonuçları Çizelge 7'de diğer araştırmacıların verileri ile karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Bu tabloya göre, antropojenik kaynaklı çevre kirliliği etkisinde kalan deniz sedimentlerinde ağır metal miktarları oldukça yüksektir. Bu miktarlar şeyl, yer kabuğu, ya da bölgesel gibi doğal jeojenik ortalamalara göre nisbeten fazladır (Çizelge 7). Nitekim

sedimentlerde; %8,8'e varan miktarlarda Fe, 600 ppm Cr, 167 ppm Ni, 3900 ppm Cu, 702 ppm Pb, 8750 ppm Zn, 639 ppm Cd ve 3 ppm Hg (Çizelge 7) antropojenik kaynaklı olarak belirtilmiştir. Diğer taraftan gerek dünya ortalaması ve Türkiye verilerine bakıldığında (Çizelge 7), çeşitli kömür ve uçucu küller nisbeten yüksek oranlarda ağır metal içermekte ve bu malzemelerin deniz tabanına ulaşması durumunda (örneğin batı Baltık Denizi'ndeki iklimsel ve antropojenik gelişmelere bağlı olarak; Çizelge 1) sedimentlerin ağır metal içeriklerini önemli miktarlarda etkileyebileceği düşünülmelidir.



Şekil 5. Karot EB ve Karot GB sedimentlerinin kum tane boyu ($>0,063$ mm) malzemelerinde antropojenik kömür, kül ve metalik cürufklar. a) İçi boş demir küresi, Karot GB, 16-18 cm, resim genişliği 0,5 mm, b) demirce zengin içi boş cüruf küreleri, Karot GB, 12-14 cm, resim genişliği 1 mm, c) Taşkömürü kırıntısı ve demirce zengin cüruf küreleri, Karot EB, 4-6 cm, resim genişliği 0,5 cm, d) Cüruf parçası, Karot GB, 16-18 cm, resim genişliği 5 mm, e) Kömür kırıntısı (solda) ve cüruf parçası sağda, Karot GB, 16-18 cm, resim genişliği 5 mm, f) Süngerimsi demir cürufu, Karot GB, 16-18 cm, resim genişliği 2 mm, g) Taş kömürü parçası, Karot GB, 18-20 cm, resim genişliği 2 mm, h) Linyit kömür kırıntısı, Karot EB, 18-20 cm, resim genişliği 1 mm.

Figure 5. Anthropogenic coal, ash and metallic slag particles in sand-sized fractions of core EB and core GB sediments. a) hollow iron sphere, Core GB, 16-18 cm, image width 0.5mm, b) iron-rich hollow slag spheres, Core GB, 12-14 cm, image width 1 mm, c) Coal pieces and iron-rich slag spheres, Core EB, 4-6 cm, image width 0.5 cm, d) Slag particle, Core GB, 16-18 cm, image width 5 mm, e) Coal fragment (left) and slag piece (right), Core GB, 16-18 cm, Image width 5 mm, f) Spongy iron slag, Core GB, 16-18 cm, image width 2 mm, g) Coal fragment, Core GB, 18-20 cm, image width 2 mm, h) Lignite coal fragment, Core EB, 18-20 cm, image width 1 mm.

EXTENDED SUMMARY

The western Baltic Sea with its coastal inlets (bays and bights) has long been known as a marine region subject to increased environmental pollution since the 1800s (Erlenkeusser et al. 1974; Suess and Erlenkeusser, 1975; Brüggmann et al., 1980; Müller et al., 1980; Ergin, 1982; HELCOM, 2007). Many wars, agriculture, settlement, urbanization, and industrialization as well as several little ice ages resulted in the contribution of not only organic but also inorganic pollutants delivered to this sea directly or indirectly. This knowledge led to detailed sedimentological, mineralogical, and geochemical investigations in two selected bights in the western Baltic Sea. During June 1978, long box cores were used to obtain sediment from the

Eckernförder and Geltinger Bights with 204 cm and 258 cm sediment recovery, respectively, onboard the R/V SENCKENBERG of the Senckenbergische Naturforschende Gesellschaft from Frankfurt/Germany. Sediment cores were split at 2 cm intervals and grain size, total carbonate, total organic carbon, microscopic (incl. SEM-EDAX) and elemental analyses were performed. In this study, the results from only the upper 50 cm Pb-210 dated core sections are presented and discussed. The uppermost 2 to 3 cm sediment intervals in the cores are reddish to brownish in color, indicating rather oxidizing conditions compared to lower sediment sections which are greyish to black due to prevailing suboxic-anoxic depositional conditions.

Çizelge 6. Kömür ve metal cürufolarınca zengin seçilmiş örneklerin tekrarlanan analiz sonuçları (kalın ve italik değerler) örneklerin lityummetaborat ile tamamen çözümlenene kadar eritilmesinden elde edilmiştir. Karot EB sonuçları üstte, Karot GB sonuçları alttadır.

Table 6. Results of repeated analysis of some selected sediment samples rich in coal remains and metal slag (bold and italic values) recovered by complete melting of samples with lithium metaborate. Core EB data above and Core GB data below.

| Karot EB | Sediment derinliği | Si | <i>Si</i> | Al | <i>Al</i> | Fe | <i>Fe</i> | Mn | <i>Mn</i> |
|-----------------|--------------------|-------|--------------|------|-------------|------|-------------|-------|------------|
| Yaş/Yıl | cm | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (ppm) | (ppm) |
| 1978 | 0.-2. | 26,74 | 26,91 | 5,86 | 5,98 | 4,12 | 4,15 | 544 | 615 |
| 1962 | 4.-6. | 27,49 | 29,16 | 6,12 | 6,63 | 3,92 | 4,1 | 468 | 551 |
| 1950 | 8.-10. | 26,74 | 27,74 | 6,24 | 6,81 | 3,92 | 4,12 | 562 | 645 |
| 1937 | 12.-14. | 29,97 | 31,05 | 6,55 | 6,90 | 3,92 | 4,28 | 700 | 758 |
| 1925 | 16.-18. | 28,47 | 30,03 | 6,22 | 6,75 | 3,83 | 4,25 | 545 | 604 |
| 1912 | 20.-22. | 27,49 | 28,50 | 6,20 | 6,65 | 3,83 | 4,2 | 637 | 662 |

| Karot GB | Sediment derinliği | Si | <i>Si</i> | Al | <i>Al</i> | Fe | <i>Fe</i> | Mn | <i>Mn</i> |
|-----------------|--------------------|-------|--------------|------|-------------|------|-------------|-------|------------|
| Yaş/Yıl | cm | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (ppm) | (ppm) |
| 1978 | 0.-2. | 28,10 | 29,75 | 5,75 | 5,79 | 3,15 | 3,7 | 444 | 465 |
| 1956 | 4.-6. | 29,97 | 31,15 | 5,12 | 5,40 | 2,77 | 2,98 | 368 | 403 |
| 1939 | 8.-10. | 31,23 | 32,65 | 4,75 | 4,97 | 2,52 | 2,68 | 350 | 385 |
| 1921 | 12.-14. | 31,84 | 33,84 | 4,93 | 5,18 | 2,9 | 3,25 | 206 | 296 |
| 1904 | 16.-18. | 33,71 | 34,2 | 4,12 | 4,68 | 2,15 | 2,7 | 206 | 290 |
| 1887 | 20.-22. | 28,70 | 30,05 | 4,50 | 4,8 | 2,52 | 2,86 | 350 | 375 |

Sediments from EB core contained 24-42% clay, 56-75% silt and 1-3% sand fractions with a median grain size of 0.003-0.007 mm (avg. 0.004). The core GB sediments were slightly coarser-grained where clay fraction constituted 9-33%, silt 45-69%, sand 8-44% and the median grain size (0.005-0.048 mm) averaged 0.012 mm. The differences in grain size in the two cores mainly reflect variations in source, morphology and hydrography of the two bights. However, slight changes in grain size above and below about 28-30 cm core depths, corresponding to the 1800's, likely suggest perhaps in part, climatic or anthropogenic changes resulting in deforestation of trees (for urbanization and settlement, burning trees as fuel), coastal and soil erosion, etc. Sediments are poor in carbonates (<3%) which are derived from shell remains of mollusks. Total organic carbon contents are remarkably high (2%-6%) when compared with other marine

sediments (<2%; Ergin et al., 1993). The higher C/N ratios in sediments from the EB and GB cores (8-12) suggest (Ergin, 1982) that the organic carbon contents in sediments from the studied two bights must be partly derived from land-based sources (C/N>6), in addition to marine organic production (C/N<6). The soils of the Schleswig-Holstein (formed from glacial sediments in the coastal hinterland of the EB and GB) showed higher C/N ratios (10-25; Schlichting, 1960). However, the decreasing organic carbon contents in core GB, from 5.97% at 20-22 cm down to 2.57 % at 0-2 cm, are possibly an indication of other additional factors, such as changes in source type or/and diagenetic conditions in sediments.

The concentrations of major elements (Si, Al, K, Mg, Fe, P) in both cores predominantly reflect the overwhelming presence of silicate-aluminosilicates in sediments (Ergin, 1982;1988)

Çizelge 7. Bu çalışmada batı Baltık Denizi'nden alınan ve Pb-210 ile tarihlendirilen iki sediment karotuna ait element miktarlarının diğer araştırma verileri ile karşılaştırılması.

Table 7. Element concentrations of the two Pb-210 dated sediment cores in this study from the western Baltic Sea compared with other research data.

| Lokasyon | Al | Fe | Mn | Co | Cr | Ni | Cu | Pb | Zn | Cd | Hg | Kaynak |
|-----------------------------------|-----------|-----------|------------|----------|---------|---------|----------|---------|----------|-----------|-----------|----------|
| | % | % | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | |
| BALTIK DENİZİ | | | | | | | | | | | | |
| Karot EB | 5,24-6,54 | 3,65-4,12 | 468-756 | 8,5-13,7 | 30-49 | 30-42 | 25-44 | 49-107 | 87-285 | 0,42-1,72 | 0,01-0,76 | 1 |
| Karot GB | 4,11-5,74 | 2,05-3,15 | 187-444 | 4,7-9,9 | 14-30 | 26-44 | 17-34 | 18-62 | 40-172 | 0,4-2,98 | 0,01-0,24 | 1 |
| Arkona Havzası | - | 2,8-3,6 | 325-744 | 3-13 | 47-68 | 37-55 | 20-28 | 13-47 | 48-132 | 0,3-2,9 | - | 2 |
| Mecklenburger K. | - | 3,1-4,4 | 326-712 | 6-21 | 57-93 | 32-55 | 18-35 | 22-41 | 66-145 | 0,4-2,0 | 0,02-0,09 | 2 |
| Bornholm H. | - | 3,4-4,8 | - | 4,4-9,5 | - | 34-88 | 25-65 | 13-105 | 96-270 | 0,5-2,2 | - | 3 |
| Riga, Bothnian, Finland Körfezler | 3,3-9,9 | 1,3-8,8 | 5600-20000 | - | 31-117 | 14-81 | 18-80 | 17-121 | 44-320 | 0,1-2,2 | 0,05-0,48 | 4 |
| DİĞER BÖLGE | | | | | | | | | | | | |
| KB Karadeniz | - | 4,93 | 7223 | 83 | 135 | 207 | 107 | 50 | 185 | 3,9 | - | 5 |
| Güney Karadeniz | - | 0,2-4,9 | 112-1064 | 1-20 | 8-224 | 9-202 | 15-82 | 6-66 | 24-138 | 0,1-0,2 | - | 6,7 |
| İstanbul Haliç | 2,3-6,6 | 2,6-3,8 | 333-565 | 17-31 | 242-485 | 98-167 | 333-3900 | 124-702 | 450-8750 | - | - | 8 |
| İzmit Körfezi | 4,4-9,9 | 3,4-6,1 | 228-999 | 11-60 | 110-406 | 24-108 | 20-77 | 20-61 | 25-240 | 0,1-1,0 | 0,4-1,0 | 9 |
| Gemlik Körfezi | - | 3,5-6,3 | 300-1560 | 13-24 | 71-181 | 35-165 | 23-58 | 1-67 | 88-185 | - | - | 10 |
| Marmara Denizi | 1,1-11 | 0,6-7,7 | 100-5720 | 3-32 | 11-486 | 8-173 | 3-107 | 10-92 | 33-410 | - | 0,04-3 | 11,12,13 |
| Evros, Ege Denizi | 3,95-10,2 | 1,11-6,64 | 264-1010 | - | 22-117 | 9-63 | 9-75 | 12-148 | 30-192 | 88-639 | - | 14 |
| İskenderun Körf. | 1,1-9,4 | 1,5-9,0 | 281-1130 | 6-99 | 70-694 | 179-808 | 9-39 | 10-61 | 30-117 | - | - | 15 |
| İzmir Körfezi | - | - | - | - | 29-600 | - | 15-80 | 14-113 | 50-300 | 0,02-0,82 | 0,05-1,5 | 16,17 |
| Napoli, İtalya | - | - | 95-535 | 1,9-7,2 | 10-161 | - | 40-415 | 37-314 | 41-1196 | 0,2-2,5 | - | 18 |
| Kömür, Dünya ort | 0,03-6,35 | 0,18-8,8 | 70 | 5 | 20 | 20 | 15 | 20 | 50 | 0,5 | 0,1 | 19 |
| Uçucu küller Türk | 1,6-14,3 | 2,1-11,2 | 218-1589 | - | 79-695 | 79-1986 | 39-136 | 39-118 | 71-404 | 4-9 | - | 20 |
| Şeyl ortalaması | 8,0 | 4,7 | 850 | 9 | 90 | 68 | 45 | 20 | 90 | 0,3 | 0,4 | 21 |

1) Bu çalışma; 2) Brüggmann vd. (1980); 3) Stuess ve Erlenkeuser (1975); 4) Leivuori vd. (2000); 5) Secieru ve Secieru (2002); 6) Yücesoy ve Ergin (1992); 7) Alak ve Sümer (2017); 8) Ergin vd. (1991); 9) Yaşar vd. (2001); 10) Ünlü vd. (2007); 11) Algan vd. (2004); 12) Bodur ve Ergin (1994); 13) Balkis ve Çağatay (2001); 14) Kanelopoulos vd. (2006); 15) Ergin vd. (1996); 16) Aksu vd. (1998); 17) Kucuksegin vd. 2006; 18) Adamo vd. (2005); 19) Swaine (1990). İtalik kömür değerleri ortalama Türkiye Tersiyer linyitlerine aittir ve Tuncalı vd. (2002)'den alınmıştır. 20) Bayat (1998); 21) Turekian ve Wedepohl (1961).

although slight differences are present among the cores. The relatively coarser-grained sediments of core GB displayed mostly lower element concentrations compared to those from the finer-grained sediments of core EB. With a few exceptions, the concentrations of major elements were almost stable with no significant changes down the cores. This would suggest nearly the same lithogenic-geogenic sources for the studied sediments and/or homogenous contribution by mineral components deposited since 1800's on the sea floor. Low amounts of Mn and Co decreased upward in the cores which can likely be explained by diagenetic processes in reducing sediments (Hartman, 1964; Djafari, 1977). The slightly higher and fluctuating P contents above 36-38 cm depths ($>0,07\%$) must also result from changing conditions of source and type, as well as decomposition conditions for organic matter.

Most of the trace elements Cr, Ni, Cu, Pb, Zn and Hg accumulated after 1886-1912, and showed more or less upward-increases in their concentrations in the upper core sections. In core EB, generally, concentrations of Cu, Pb, Zn, Cd and Hg were found to be 1.69; 2.18; 2.85; 3.58 above 22 cm sediment depth respectively; and were 76 times more enriched at the surface (0-4 cm) compared to the geogenic/natural background level at 44-50 cm core depths. This contamination or more or less enrichment factors do not follow the parallel trends of major element profiles which would strongly suggest significant additional contribution of metal from sources other than geogenic/lithogenic sources, such as anthropogenic sources. Likewise, sediments from core GB were marked by increasing metal contents in the upper core section. Compared with geogenic, natural background levels obtained from 44-50 cm core depths, Ni, Pb, Zn, Cd and Hg were enriched at the surface (2-4 cm) by factors of 1.63, 2.81, 2.91, 4.7 and 18, respectively. Also in core GB, no considerable relationships were apparent between the concentrations of


lithogenic/geogenic elements and these trace metals with higher enrichment factors. Moreover, the positive and high to very high correlations ($r>0.85-0.96$) among Pb-Zn-Cu-Hg-Cu and Cd strongly indicate common sources or/and similar enrichment processes within sediment. It is very obvious that the higher concentrations of these trace metals are mainly of anthropogenic origin. The presence of various coal, ash and metallic slag particles especially at depths of 4-22 cm in both cores provides additional evidence that the Eckernförder and Geltinger Bights in the western Baltic Sea are under the strong influence of coal combustion and metal production since 1800s. One may conclude that deforestation due to climatic change and colder periods, land and coastal erosion, urbanization and settlement, many North European wars, and industrialization must all have left traces in natural sedimentation processes in the two studied bights in the western Baltic Sea. Similar conclusions were also drawn by other studies (Erlenkeusser et al. 1974; Suess and Erlenkeusser, 1975; Brüggmann et al., 1980; Müller et al., 1980).

KATKI BELİRTME

Kısmen doktora tezini oluşturan bu çalışma, Frankfurt/Almanya'daki "Senckenbergische Naturforschende Gesellschaft" tarafından desteklenmiş olup, sediment karotlarının alımında desteklerini esirgemiyen ve bu kuruma bağlı "SENCKENBERG" araştırma gemisi ve personeline çok teşekkür ederim. Eski adı ile "Institute für Sedimentforschung der Universitaet Heidelberg" te gerçekleştirilen bu tez çalışmasında danışman Prof.Dr. German Müller ve eşdanışman Prof. Dr. Peter Stoffers tezin her aşamasında önemli katkılarda bulunmuşlardır. Karotların Pb-210 tarihlendirilmesi Dr. J. Dominik tarafından yapılmıştır. M. Gastner, U. Kaestner, J. Schoer ve F. Wolf laboratuvarlarda sedimentolojik, mineralojik ve kimyasal analizlerde yardımcı

olmuşlardır. Eckernförde, Flensburg ve Kiel Müzelerinde çok sayıda kişilerin bölgesel yerleşim, sanayileşme ve savaşlar üzerine bilgileri önemli destek oluşturmuştur. Tez çalışmasına maddi destek “Institute für Begabtenförderung der Konrad Adenauer-Stiftung in Bonn” ve “Centrum für Internationale Migration und Entwicklung-CIM in Frankfurt” tarafından sağlanmıştır. Veri değerlendirilmesinde “ODTÜ-Erdemli Deniz Bilimleri Enstitüsü-İçel” imkanlarından faydalanılmıştır. Yazar, makalenin hakemliğini yapan ve ismini açıklamayan hakemlere değerli görüş ve önerilerinden dolayı teşekkürlerini sunar.

ORCID

Mustaf Ergin  <https://orcid.org/0000-0002-2094-4936>

DEĞİNİLEN BELGELER / REFERENCES

- Abu-Hilal, A.H., Badran, M.M., 1990. Effect of Pollution Sources on Metal Concentration in Sediment Cores from the Gulf of Aqaba (Red Sea). *Marine Pollution Bulletin*, 21(4), 190-197.
- Adamo, P., Arienzo, M., Imperato, M., Naimo, D., Nardi, G., Stanzione, D., 2005. Distribution and partition of heavy metals in surface and sub-surface sediments of Naples city port. *Chemosphere*, 61 (6), 800-809.
- Alak, A., Sümer, Ö., 2017. Marmara ve Karadeniz Kıyılarındaki Güncel Sedimanlar İçinde Antroposen'in Varlığına Ait Yeni Bulgular. *Türkiye Jeoloji Bülteni*, 60, 145-168.
- Aksu, A.E., Yaşar, D., Uslu, O., 1998. Assessment of marine pollution in İzmir Bay: Heavy metal and organic compound concentrations in surficial sediments. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 22(5), 387-416.
- Algan, O., Balkıs, N., Çağatay, M.N., Sarı, E., 2004. The sources of metal contents in the shelf sediments from the Marmara Sea, Turkey. *Environmental Geology*, 46, 932-950.
- Atabey, E., 2010. Türkiye’de İnsan Kaynaklı (Antropojenik) Unsurlar ve Çevresel Etkileri. MTA Yer Bilimleri ve Kültür Serisi-7, Ankara, 286 s.
- Balkıs, N., Çağatay, M.N., 2001. Factors controlling metal distributions in the surface sediments of the Erdek Bay, Sea of Marmara, Turkey. *Environment International*, 27, 1-13.
- Balsved, J.E., <http://www.navalhistory.dk>.
- Bayat, O., 1998. Characterisation of Turkish fly ashes. *Fuel*, 77 (9/10), 1059-1066.
- Birch, G.F., Davies, K.P., 2003. A scheme for assessing human impacts on coastal aquatic environments using sediments, (Coastal GIS 2003: an integrated approach to Australian coastal issues, (371-380), Editörler: Woodcoffe, C.D., R.A. Furness). Wollongong University Papers in Center for Maritime Policy No:14, Australia.
- Bodur, M.N., Ergin, M., 1994. Geochemical characteristics of the recent sediments from the Sea of Marmara. *Chemical Geology*, 115, 73-101.
- Brügmann, L., Bublitz, G., Hennings, U., 1980. Der Gehalt von Spurenmetallen in Sedimentkernen der westlichen Ostsee. *Zeitschrift für Angewandte Geologie*, 26(8), 398-405.
- Covelli, S., Fontolan, G., 1997. Application of a normalization procedure in determining regional geochemical baselines. *Environmental Geology*, 30 (1-2), 34-45.
- Crutzen, P.J., 2006. The “Anthropocene”, (Earth System Science in the Anthropocene, Editörler: Ehlers E., Kraft, T.). Springer, Berlin, Heidelberg, 13-18.
- Djafari, D., 1977. Mangan-Eisen-Akkumulate in der Kieler Bucht. *Meyniana*, 29, 1-9.
- Edgerton, H.E., Seibold, E., Vollbrecht, K., Werner, F., 1966. Morphologische Untersuchungen am Mittelgrund (Eckernförder Bucht, westliche Ostsee). *Meyniana*, 16, 37-50.
- Ergin, M., 1982. Mineralogisch-Sedimentologische und Geochemische Untersuchungen an Zwei Sedimentkernen Aus Schlickgebieten der Westlichen Ostsee- Einfluss klimatischer und anthropogener faktoren auf die sedimentation in den Meeresbuchten Schleswig-Holsteins. Doktora Tezi, Ruprecht-Karls-Universitaet Heidelberg, Almanya, 180 s.

- Ergin, M., 1988. Mineralogy and petrology of Holocene sediments from the western Baltic Sea. *Bollettino Di Oceanologia Teorica Ed Applicata*, 6(4), 227-242.
- Ergin, M., 1990. Pre-Civilizational and Civilizational Layers in Two Sediment Cores from the Western Baltic Sea. *Bollettino Di Oceanologia Teorica Ed Applicata*, 8 (1), 41-50.
- Ergin, M., Saydam, C., Baştürk, Ö., Erdem, E., Yörük, R., 1991. Heavy metal concentrations in surface sediments from the two coastal inlets (Golden Horn Estuary and Izmit Bay) of the northeastern Sea of Marmara. *Chemical Geology*, 91(3), 269-285.
- Ergin, M., Bodur, M.N., Ediger, D., Ediger, V., Yılmaz, A., 1993. Organic carbon distribution in the surface sediments of the Sea of Marmara and its control by the inflows from adjacent water masses. *Marine Chemistry*, 41, 311-326.
- Ergin, M., Kazan, B. ve Ediger, V., 1996. Source and depositional controls on heavy metal distribution in marine sediments of the Gulf of Iskenderun, Eastern Mediterranean. *Marine Geology*, 133, 223-239.
- Erlenkeuser, H., Suess, E. ve Willkomm, H., 1974. Industrialization affects heavy metal and carbon isotope concentrations in recent Baltic Sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38 (6), 823-842.
- Fagan, B., 2000. *The Little Ice Age: How Climate Made History 1300-1850*. Basic Books, New York, 272 s.
- Förstner, U., Wittmann, G.T.W., 1979. *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. Springer-Verlag, Berlin, 486 s.
- Garnaga, G., 2012. Integrated assessment of pollution in the Baltic Sea. *Ekologija*, 58(3), 331-355.
- Güven, K.C., Öztürk, B., 2005. *Deniz Kirliliği-Temel Kirleticiler ve Analiz Yöntemleri*. Türk Deniz Araştırmaları Vakfı (TÜDAV) Yayınları No.21, İstanbul, 512 s.
- Hahn, H.-W., 2011. *Die Industrielle Revolution in Deutschland (Enzyklopaedi deutscher Geschichte)*. Band 491, 193 s.
- Hakanson, L., 1980. Ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Research*, 14, 975-1001.
- Hartman, N., 1964. Zur Geochemie von Mangan und Eisen in der Ostsee. *Meyniana*, 14, 3-20.
- HELCOM, 2007. *Heavy Metal Pollution to the Baltic Sea in 2004*. HELCOM Baltic Sea Environment Proceedings No. 108, 33s. <http://www.google.com/maps/> 12 Haziran 2019. Image Landsat/Copernicus, 2009 GeoBasis-DE-BKG.
- Kanellopoulos, T.D., Angelidis, M.O., Karageorgis, A.P., Kaberi, H., Kapsimalis, V. ve Anagnostou, C., 2006. Geochemical composition of the uppermost prodelta sediments of the Evros River, northeastern Aegean Sea. *Journal of Marine Systems*, 63, 63-78.
- Kaufhold, H., Burbaum, B., Grube, A., 2012. *Geologische Übersichtskarte von Schleswig-Holstein 1:250.000*. Landesamt für Landwirtschaft, Umwelt und ländliche Räume Schleswig-Holstein. Geologischer Dienst.
- Kemp, A.L.W., Thomas, R.L., Dell, C.I., Jacquet, J.M., 1976. Cultural impact on the geochemistry of sediments in Lake Erie. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada*, 33(3), 440-462.
- Komatina, M.M., 2004. *Tıbbi Jeoloji-Jeolojik Ortamların İnsan Sağlığı Üzerindeki Etkileri*. (Medical Geology Effects of Geological Environments on Human Health'ten Türkçeye çeviri: Örgün Y., Bayrak D. TMMOB Jeoloji Mühendisleri Odası, Çeviri Serisi No.2). Elsevier, Amsterdam, 498 s.
- Kucuksezgin, F., Kontas, A., Altay, O., Uluturhan, E., Darılmaz, E., 2006. Assessment of marine pollution in Izmir Bay: Nutrient, heavy metal and total hydrocarbon concentrations. *Environment International*, 32, 41-51.
- Kuijpers, A., 1974. Trace elements at the depositional interface and in sediments of the outer Parts of the Eckernförder Bucht, Western Baltic. *Meyniana*, 26, 23-38.
- Leivuori M., Joksas, K., Seisuma, Z., Kulikova, I., Petersell, V., Larsen, B., Pedersen, B., Floderus, S., 2000. Distribution of heavy metals in sediments of the Gulf of Riga, Baltic Sea. *Boreal Environment Research*, 5, 165-185.
- Lorenzo, F., Alonso, A., Pellicer, M.J., Pages, J.L., Perez-Arlucea, M., 2007. Historical analysis of heavy metal pollution in three estuaries on the North coast of Galicia (NW Spain). *Environmental Geology*, 52, 789-802.

- Magaard, L., Rheinheimer, G., 1974. Meereskunde der Ostsee. Springer, Berlin-Heidelberg, 269 s.
- Müller, G., 1964. Methoden der Sedimentuntersuchungen. Schweizert Verlag, Stuttgart, 303 s.
- Müller, G., Dominik, J., Reuther, R., Malish, R., Schulte, E., Acker, L., Irion, G., 1980. Sedimentary record of environmental pollution in the western Baltic Sea. *Naturwissenschaften*, 67(12), 595-600.
- Nilsson, S., 2006. International river basins in the Baltic Sea region. European Union, BSR INTERREG III B Programme Project Report 14.
- Prange, W., 1978. Der letzte weichselzeitliche Gletschervorstoss in Schleswig-Holstein-das Gefüge überfahrener Schmelzwassersande und die Entstehung der Morphologie. *Meyniana*, 30, 61-75.
- Remeikaite-Nikiene, N., Garnaga-Budre, G., Lujanienė, G., Joksas, K., Stankevicius, A., Malejevas, V., Bariseviciute, R., 2018. Distribution of metals and extent of contamination in sediments from the South-eastern Baltic Sea (Lithuanian zone). *Oceanologia*, 60, 193-206.
- Schlichting, E., (1960). Typische Böden Schleswig-Holsteins, P.Pray, Hamburg, 140 s.
- Secieru, D., Secieru, A., 2002. Heavy-Metal Enrichment of Man-made Origin of Superficial Sediment on the Continental Shelf of the North-western Black Sea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 54, 513-526.
- Seibold, E., 1970. Nebenmeere im humiden und ariden Klimabereich. *Geologische Rundschau*, 60(1), 73-105.
- Seibold, E., Exon, N., Hartmann, M., Kögler, F.C., Krumm, H., Lutze, G.F., Newton, R.S., Werner, F., 1971. Marine Geology of Kiel Bay. In: *Sedimentology of Parts of Central Europe*. VIII. International Sediment. Congress, Heidelberg, 209-23.
- Shen, F., Mao, L., Sun, R., Du, J., Tan, Z., Ding, M., 2019. Contamination Evaluation and Source Identification of Heavy Metals in the Sediments from the Lishui River Watershed, Southern China. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16 (3-336), 1-14.
- Siegel, F.R., 2002. *Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Metals*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 218 s.
- Suess, E., Erlenkeuser, H., 1975. History of metal pollution and carbon input in Baltic Sea sediments. *Meyniana*, 27, 63-75.
- Swaine, D.J., 1990. Trace elements in Coal. Butterworths, Londra, 294s.
- Szefer, P., 2002. Metal pollutants and radionuclides in the Baltic Sea- an overview. *Oceanologia*, 44(2), 129-178.
- Tomlinson, D.L., Wilson, J.G., Harris, C.R., Jeffrey, D.W., 1980. Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgoländer Meeresuntersuchungen*, 33, 566-575.
- Tuncalı, E., Çiftçi, B., Yavuz, N., Toprak, S., Köker, A., Gencer, Z., Ayçık, H., Şahin, N., 2002. Türkiye Tersiyer Kömürlerinin Kimyasal ve Teknolojik Özellikleri. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Ankara, 401 s.
- Turekian, K.K., Wedepohl, K.H., 1961. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geological Society of America Bulletin*, 72(2), 175-192.
- Ünlü, S., Topçuoğlu, S., Alpar, B., Kırbaşoğlu, Ç., Yılmaz, Y.Z., 2007. Heavy metal pollution in surface sediment and mussel samples in the Gulf of Gemlik. *Environmental monitoring and assessment*, 144, 169-178.
- Voipio, A., 1981. *The Baltic Sea*. Elsevier, Amsterdam, 418 s.
- Wang, X.C., Feng, H. ve Ma, H.Q., 2007. Assessment of Metal Contamination in Surface Sediments of Jiaozhou Bay, Qingdao, China. *Clean*, 35(1), 62-70.
- Yaşar, D., Aksu, A.E., Uslu, O., 2001. Anthropogenic Pollution in İzmit Bay: Heavy Metal Concentrations in Surface Sediments. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 25(4), 299-313.
- Yücesoy, F., Ergin, M., 1992. Heavy-metal geochemistry of surface sediments from the southern Black Sea shelf and upper slope. *Chemical Geology*, 99, 265-287.