

**KİRLENMİŞ SEDİMAN TABAKASININ
ÇEVRESEL KİRLİLİĞİNİN İZLENME,
REMEDİASYON VE ARITIM
YÖNTEMLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

SEMA ARIMAN

**DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM
DALI**

**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİRLENMİŞ SEDİMAN TABAKASININ ÇEVRESEL KİRLİLİĞİNİN
İZLENME, REMEDİASYON VE ARITIM YÖNTEMLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

SEMA ARIMAN

**DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**AKADEMİK DANIŞMAN
Prof. Dr. Gülfem BAKAN**

SAMSUN - 2009

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma jürimiz tarafından 09 / 03 / 2009 tarihinde yapılan sınav ile Çevre Mühendisliği anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Nur ONAR

Üye : Prof. Dr. Dilek SANİN

Üye : Prof. Dr. Gülfem BAKAN

Üye : Doç. Dr. Feryal AKBAL

Üye : Yrd. Doç. Dr. Hülya BÖKE ÖZKOÇ

ONAY:

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

.../.../2009

Prof. Dr. Hasan GÜMÜŞ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

KİRLENMİŞ SEDİMAN TABAKASININ ÇEVRESEL KİRLİLİĞİNİN İZLENME, REMEDİASYON VE ARITIM YÖNTEMLERİNİN ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Sedimanlar ağır metaller için hem taşıyıcı hem de sucul çevrelerde potansiyel kaynak oluşturmaktadır. Ağır metaller, sucul organizmalara önemli toksik etki yapmakta ve daha sonra besin zincirinden geçerek insan sağlığını da etkilemektedir. Bu nedenle, oluşabilecek çevresel riskleri önlemek için, sedimanlarda ağır metallerin; kirlilik seviyeleri, dağılım mekanizmaları ve transformasyonlarının belirlenerek, çeşitli kirlenmiş sedimanlarda iyileştirme ve/veya arıtım çalışmaları yapılarak yöntemlerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu amaçla yürütülen çalışma kapsamında Yeşilirmak, Kızılırmak, Mert ırmağı, Abdal ırmağı ve Kurupelit mevki deniz sediman tabakasında çevresel kirliliğinin öncelikle izlenmesi için sedimanının fizikokimyasal karakteristikleri ve mineralojik analizleri yapılarak toplam metal kirlilik seviyeleri de belirlenmeye çalışılmıştır. Yeşilirmak ve Kurupelit deniz sedimanlarında mevsimsel olarak Toplam Karbon (TK) (9714-17698 mg/kg), Toplam İnorganik Karbon (TİK) (6888-15355 mg/kg) ve Toplam Organik Karbon (TOK) (2340-2812 mg/kg) seviyeleri düşük, Mert ırmağı sedimanlarında ise TK (57907 mg/kg), TİK (39564 mg/kg) ve TOK (19823 mg/kg) seviyeleri yüksek olarak bulunmuştur. Yeşilirmak, Kızılırmak, Mert ırmağı, Abdal ırmağı ve Kurupelit mevki deniz sediman örneklerinde mevsimsel olarak ağır metal kirlilik seviyesini belirleme ve oluşabilecek etkileri değerlendirilme çalışmaları da yapılmıştır. Ağır metalle kirlenmiş beş örnekleme istasyonunda yapılan toplam ağır metal miktarları, Abdal ırmağı referans örneği ve yerkabuğu referans değerlerine göre kıyaslanarak, Yeşilirmak>Kızılırmak>Kurupelit>Abdal ırmağı>Mert ırmağı olarak bulunmuştur.

Elde edilen ağır metal analiz sonuçları ile Sediman Kalite Kriter Değerleri (SQC), Sediman Zenginleştirme Faktörleri (SEF ve I_{geo}), Hedef Değerleri ve Ekolojik Risk İndeksleri hesaplanarak sediman kalite izleme ve değerlendirme çalışmaları da yürütülmüştür. Orta Karadeniz kıyı şeridi deniz ve ırmak sedimanları, zenginleştirme faktörlerine göre; Kurupelit> Mert >Yeşilirmak> Abdal> Kızılırmak sedimanları nispeten önemli derecede “kirlenmiş” (SEF 20-40) olarak bulunmuştur. Diğer

örnekleme istasyonlarına göre, özellikle Kurupelit deniz sedimanı, SEF faktörüne göre Cr, Cd, Ni ve Zn metalleri açısından, “ağır kirlenmiş” sediman olarak bulunmuştur. Jeokümülyasyon indeksine göre ise bu örnekleme noktalarında Cd metali miktarlarına göre “ağır kirlenmiş (3-4 I_{geo})”, Ni, Zn ve Cr’a göre “ağır kirlilikte orta kirlenmiş (1-3 I_{geo})”, Cu seviyelerine göre ise “orta kirlenmiş (1-2 I_{geo})” olarak bulunmuştur.

Sediman kalite talimatlarına (PEC ve TEC) göre, Yeşilirmak, Abdal, Mert, Kızılırmak ve Kurupelit deniz sedimanlarında, ortalama toplam metal konsantrasyonları, temiz referans sediman örneği ve yerkabuğundaki referans değerleri ile karşılaştırarak, kirlenmiş sedimanlardaki ağır metallerin potansiyel ekolojik etkileri ve çevresel risklerinin belirlenmesi ve değerlendirilmesi çalışmaları yürütülmüştür. Bunlara göre, Yeşilirmak, Abdal, Mert, Kızılırmak ve Kurupelit deniz sediman örneklerinin tümünde ortalama toplam metal konsantrasyonları yüksek seviyelerde olup, toksik etki yaratmaları nedeniyle bu alanlar muhtemelen çevresel açıdan risk taşımaktadır.

Bu çalışmanın ana amacında, ağır metal kirliliğinin giderilmesi (Cu, Pb, Cd, Fe, Al, Cr, Cu, Zn, Mn, Sr) için kesikli olarak ardışık ekstraksiyon, potansiyel özütleme ve katı yıkama yöntemleri kullanılarak farklı iyileştirme ve/veya arıtım alternatifleri araştırılmıştır.

Ardışık ekstraksiyon metoduyla belirlenen değişebilir faz (F1), karbonat fazı (F2), Fe-Mn fazı (F3), karbonat fazı (F4) ve kalıntı fazında (F5), metallerin hareketliliğine bağlı olarak, toplam içeriğine göre sedimandan ağır metallerin giderimi: Kalıntı> Fe-Mn oksidasyon> organik> karbonat>değişebilir fazlar olduğu belirlenmiştir. Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn, Mn ve Sr metallerinin herbirinin, toplam metal içeriğine göre, %83-127 Kızılırmak, %92-123 Mert ırmağı, % 83-112 Kurupelit deniz mevki, %84-106 Yeşilirmak ve %91-105 Abdal ırmağı sedimanlarından ağır metal giderimi sağlanmışır

Potansiyel Özütleme Yönteminde ise metallerin hareketliliğine bağlı olarak, toplam içeriğine göre sediman tabakasından ağır metallerin giderimleri; Cu>Ni>Cd>Cr>Zn>Mn>Sr>Al>Fe sırasında olduğu belirlenmiştir.

Kirlenmiş sedimanlardan ağır metallerin giderilmesi, katı yıkama/ekstraksiyon yöntemi laboratuarda kesikli ve sürekli sistemde kolon çalışması uygulanarak (0.1M $Na_2S_2O_5$ ve 0.01 M Na_2EDTA karışımı) ağır metal giderim çalışmaları yapılmıştır. Kesikli sistemde katı yıkama/ekstraksiyon yöntemi uygulanarak,

ağır metallerin giderim oranları, toplam metal içeriğine ve Na₂EDTA ile kompleks oluşturma etkisine göre :Cu> Ni> Zn>Pb >Mn >Fe >Al olarak, sürekli sistemde ise, Mn >Cu> Ni> Zn>Fe >Al olarak bulunmuştur.

Sonuç olarak, kirlenmiş sedimanlardan ağır metal kirliliğinin iyileştirilmesi ve/veya giderilmesi için metallerin hareketliliği ve sedimanın mineralojik yapısına bağlı olarak, toplam metal içeriğine göre, %95-110 oranında ardışık ekstraksiyon yöntemi ile %1-81 potansiyel özütleme yöntemi ve %1-43 katı yıkama/ekstraksiyon yöntemi ile ağır metal giderimi sağlanmıştır.

Bu alışmada, Temel Bileşen Analizi (PCA) ve Hiyerarşık Gruplandırma Analizi (CA) araştırılan kirletici kaynakları (Al, Fe, Cu, Cr, Cd, Zn, Ni, Pb, Mn ve Sr metalleri) için ve/veya örneklerin değişkenler arasındaki gizli ilişkilerini açıklamak için kullanılmıştır. PCA ve CA analizleri ile yapılarak, sedimanın fizikokimyasal parametreleri ve ağır metal konsantrasyonları arasında çift korelasyon analizi gerçekleştirilerek, ağır metallerin farklı kaynakları belirlenmeye çalışılmıştır. Bütün metallere arasında nispeten pozitif ilişki (Al hariç) vardır ve bu metallerin bazısı %95 ve/veya daha yüksek güven aralığında önemlidir. Bu çalışmada ağır metallere, bazı alt gruplara ayrılarak, 3 ana kaynağa ayrılmıştır. Alüminyum, yer kabuğunun doğal bileşeninde, Pb, Zn ve Cr endüstriyel kaynaklı, Ni, Cu ve Cd metalleri ise evsel endüstriyel kaynaklı olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ağır metallere, kirlenmiş sediman, ardışık ekstraksiyon, potansiyel özütleme, katı yıkama/ekstraksiyon, temel bileşen analizi, gruplandırma analizi

INVESTIGATION OF MONITORING, REMEDIATION AND TREATMENT METHODS OF CONTAMINATED SEDIMENT LAYER

ABSTRACT

Sediments develop both potential source in aquatic environment and carrier for heavy metals. Heavy metals develop significant toxic effect to aquatic organisms; thereby influencing human health through food chain. For this reason, remediation and or/ treatment studies are required to determine the extent of contamination, spreading mechanisms and transformations of heavy metals in contaminated sediments to prevent environmental risk factors that may occur.

In this study, physicochemical and mineralogical analysis of the samples, collected from Yeşilirmak, Kızılırmak, Mert, Abdal Rivers and Kurupelit sea regions, were carried out to determine the extent of the total metal contamination in sediment layer. Seasonal results showed that Total Carbon (TC) (9714-17698 mg/kg), Total Inorganic Carbon (TIC) (6888-15355 mg/kg) and Total Organic Carbon (TOC) (2340-2812 mg/kg) concentrations were low in Yeşilirmak River and Kurupelit sea region while TC (57907 mg/kg), TIC (39564 mg/kg) and TOC (19823 mg/kg) concentrations were high in Mert Stream. Seasonal studies were also conducted to determine the extent of heavy metal contamination in the samples collected from the Yeşilirmak, Kızılırmak, Mert, Abdal Rivers and Kurupelit sea regions. Findings obtained from 5 stations which were contaminated with heavy metals were compared with the baseline earth crust rock and enrichment factors in Abdal region. The extent of heavy metal contamination was as follow; Yeşilirmak> Kızılırmak> Kurupelit> Abdal> Mert.

Sediment quality monitoring and assessment studies carried out using results obtained from heavy metal analysis by calculation of Sediment Quality Criteria Values (SQC), Sediment Enrichment Factors (SEF and I_{geo}), Target Values and Ecological Risk Indexes. Depending on the sediment enrichment factor used for sediments of sea and rivers in mid-Black Sea coast; Kurupelit>Mert>Yeşilirmak>Abdal> Kızılırmak sediments were found quite polluted (SEF 20-40). Compared to other sampling stations, Kurupelit sea sediment, especially, was found heavily polluted by Cr, Cd, Ni and Zn metals according to SEF factor.

According to the geoaccumulation index, sampling points can be classified as heavily polluted ($3-4 I_{geo}$) for Cd, heavily-moderately polluted ($1-3 I_{geo}$) for Ni, Zn and Cr, and moderately polluted ($1-2 I_{geo}$) for Cu.

According to the sediment quality guideline (PEC and TEC), determination and assessment studies for potential ecological effects and environmental risks of heavy metals in contaminated sediments were carried out by comparing the average total metal concentrations obtained in Yeşilırmak, Abdal, Mert, Kızılırmak and Kurupelit sea sediments with unpolluted reference sediment sample and earth crust reference values. These results show that Yeşilırmak, Abdal, Mert, Kızılırmak ve Kurupelit sea regions can be accepted as environmentally risky areas because of the higher average total metal concentrations obtained from these regions.

In the main goal of this study, different remediation and/or treatment alternatives were investigated for batch methods of sequential extraction, potential leaching and soil washing/extraction methods to remove heavy metals (Cu, Pb, Cd, Fe, Al, Cr, Cu, Zn, Mn, Sr)

Seasonal studies were also conducted to determine the extent of heavy metal contamination in the samples collected from the Yeşilırmak, Kızılırmak, Mert, Abdal Rivers and Kurupelit sea regions. Findings obtained from 5 stations which were contaminated with heavy metals were compared with the baseline earth crust rock findings and enrichment factors in Abdal region. The extent of heavy metal contamination was as follows; Yeşilırmak>Kızılırmak>Kurupelit>Abdal>Mert.

In exchangeable phase (F1), carbonate phase (F2), Fe-Mn oxidation phase (F3), organic phase (F4) and residue phase (F5) which were determined via sequential extraction method, depending on the metals mobility, the removal of heavy metals from sediments was found as; residue>Fe-Mn oxidation>organic>carbonate>exchangeable phase. According to the total concentrations of each Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn, Mn ve Sr metals, a recovery rate of 83-127%, 92-123%, 83-112%, 84-106%, 91-105% were obtained from Kızılırmak, Mert Rivers and Kurupelit sea region, Yeşilırmak and Abdal river sediments, respectively.

In Potential leaching method, with respect to the mobility of metals, heavy metal removals from sediment layer were determined as; Cu>Ni>Cd>Cr>Zn>Mn>Sr<Al>Fe depending on the total metal context.

Soil washing/extraction method was used in a laboratory batch and column system to remove heavy metals from the contaminated sediments using 0.1M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ and 0.01 Na_2EDTA mixture. Depending on the total metal content and the complexation with Na_2EDTA , heavy metal removal rates by applying batch and continuous soil washing/extraction methods were found as; $\text{Cu} > \text{Ni} < \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Mn} > \text{Fe} > \text{Al}$, and $\text{Mn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Fe} > \text{Al}$, respectively.

In conclusion, for the remediation and/or treatment of heavy metal contamination from contaminated sediments; the removal of heavy metals from sediments by sequential extraction, potential leaching and soil washing/extraction was found as 95-110%, 1-81%, and 1-43% respectively depending on the metal mobility and mineralogical structure of sediments.

In this study, Principle Component Analysis (PCA) and Cluster Analysis (CA) were used for the contamination sources and/or to explain secret relationship between sample variables. Different sources of heavy metals determined by using PCA and CA analysis and double correlation analysis between physicochemical parameters of sediments and heavy metal concentrations. It was found that there is a positive relationship between metal concentrations (except Al), and some of these metals were found in 95% and/or upper confidence range. In this study, heavy metals were separated in there main sources by dividing sub-groups. It was determined that aluminium is a metal found earth crust naturally, Ni, Pb, Zn and Cr have industrial sources and Cu and Cd have municipal and industrial sources.

Keywords: Heavy metals, contaminated sediment, sequential extraction, potential leaching, soil washing/extraction, principle component analysis, cluster analysis

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmam sırasında bilgisine ve tecrübesine her zaman güvendiğim ve inandığım, her konuda desteğini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Gülfem BAKAN'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarına desteklerinden dolayı Prof. Dr. A. Nur ONAR ve Yrd. Doç. Dr. Hülya BÖKE ÖZKOÇ'a teşekkür ederim.

MF 109 projesi kapsamında tez çalışmalarına desteğinden dolayı Prof. Dr. Hanife BÜYÜKGÜNGÖR'e teşekkür ederim.

Tez çalışmama katkılarından dolayı Serap TEKİN ve Tolga BAHADIR'a teşekkür ederim.

Hayatımın her evresinde olduğu gibi Doktora çalışmam boyunca da bana her türlü desteklerini, hoşgörülerini ve sonsuz sevgilerini veren aileme teşekkür ederim.

Bana her konuda destek olan ve çalışmalarım sırasında her türlü özveriyi gösteren sevgili eşim Gökhan ARIMAN'a ve biricik kızım Ilgın'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
1. GİRİŞ	1
2. KİRLENMİŞ SEDİMANLARI İYİLEŞTİRME VE/VEYA ARITIM TEKNİKLERİ.....	5
2.1. Kirlenmiş Sedimanları Tarama Teknolojileri	7
2.1.1. Mekanik Tarama	8
2.1.2. Hidrolik Tarama.....	9
2.2. Sediman Tabakasını Taşıma, Yığılma ve Susuzlaştırma	10
2.3. Sediman Arıtım Teknolojileri	11
2.3.1. Arıtılmış Sedimanların Yararlı Kullanımı	13
2.4. Sedimanda Ağır Metaller	14
2.4.1. Ağır Metallerin Dağılımlarını Etkileyen Faktörler	28
2.4.1.1. pH'nın Etkisi	28
2.4.1.2. Organik Madde (OM) Etkisi.....	29
2.4.1.3. Oksidasyon-Redüksiyon Potansiyeli Etkisi (ORP).....	30
2.4.1.4. Diğer Faktörlerin Etkisi	32
2.4.2. Ağır Metallerin Analiz Metotları	33
3. SEDİMANDA AĞIR METAL GİDERİM YÖNTEMLERİ.....	42
3.1. Ardışık Ekstraksiyon Teknikleri	42
3.2. Ön Arıtma	47
3.3. Fiziksel Ayırma Prosesi	47
3.4. Akan Suyu Arıtma/ Kalıntı Eldesi	49
3.5. Kaplama	50
3.6. Katı Yıkama/ Ekstraksiyon	54
3.7. Termal Ekstraksiyon	57
3.8. Biyolojik Arıtım: Biyoremediasyon	58
3.9. Elektrokinetik.....	59
3.10. Solidifikasyon/Stabilizasyon	60
3.11. Vitrifikasyon	62
3.12. Kimyasal Oksidasyon	63
3.13. Kirlenmiş Sedimanlar İçin İyileştirme ve/veya Arıtım Yöntemlerinin Seçimi	63

İÇİNDEKİLER (Devamı)

	<u>Sayfa No</u>
3.14. Arıtım Teknolojilerinin Karşılaştırılması	64
4. SEDİMAN KALİTESİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	67
4.1. Sediman Kalite Göstergeleri ve İndekslerinin Hesaplanması.....	70
4.2. Sediman Zenginleştirme Faktörü (SEF)	74
4.2.1. Kirlenme ve Geçmişteki Zenginleştirme Göstergeleri	76
4.3. Ekolojik Risk İndeksleri ve Göstergeleri.....	77
4.4. Sediman Kalite İndekslerinin Karşılaştırılması	77
5. MATERYAL VE METOD.....	80
5.1. Çalışma Alanları	81
5.2.Örnekleme ve Örneklerin Hazırlanması	84
5.3. Sediman Örneklerinin Fizikokimyasal Analizler	85
5.3.1. Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi.....	90
5.3.2. Potansiyel Özütleme Yöntemi	93
5.3.3. Katı Yıkama/Ekstraksiyon Yöntemi.....	93
5.4. Ağır Metal Analizleri.....	94
5.5. Mineralojik Analizler.....	96
5.6. Sürekli Sistem (Kolon) Çalışmaları.....	98
6. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	101
6.1. Orta Karadeniz Irmak ve Deniz Sediman Örneklerinin Fizikokimyasal Özellikleri	101
6.2. Sediman Örneklerinin Mineralojik Analizleri	118
6.3. Orta Karadeniz Irmak ve Deniz Sediman Örneklerinin Toplam Metal Konsantrasyonları	124
6.4. Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi Analiz Sonuçları.....	138
6.5. Potansiyel Özütleme Yöntemi Sonuçları.....	180
6.6. Katı Yıkama/Ekstraksiyon Yöntemi Sonuçları.....	193
6.7. Sedimanda Sürekli Sistem (Kolon) Çalışmaları Analiz Sonuçları	200
6.8. Sedimanlarda Ağır Metal Kirliliğinin Zenginleştirme Faktörlerine Göre Değerlendirilmesi.....	207
6.9. Sedimanlarda Ağır Metal Kirliliğinin Sediman Kalite Talimatlarına Göre Değerlendirilmesi.....	211

İÇİNDEKİLER (Devamı)

	<u>Sayfa No</u>
6.10. Verilerin Kalite Doğruluğu ve Kontrolü.....	214
6.11. Çok Değişkenli İstatiksel Analizler	221
7. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	229
KAYNAKLAR	236
EKLER	263
Ek-A. Kullanılan Kimyasal Maddeler	263
Ek-B. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler	264
Ek-C. Abdal Irmağı Sediman Örneğinin XRF Analizi Analizi Sonucu Elde Edilen Kromatogramı	265
Ek D. Yeşilirmak Sediman Örneğinin XRF Analizi Analizi Sonucu Elde Edilen Kromatogramı	266
Ek-E. Kızılırmak Sediman Örneğinin XRF Analizi Sonucu Elde Edilen Kromatogramı	267
Ek-F. Mert Irmağı Sediman Örneğinin XRF Analizi Sonucu Elde Edilen Kromatogramı	268
Ek-G. Kurupelit Mevki Deniz Sediman Örneğinin XRF Analizi Sonucu Elde Edilen Kromatogramı	269
Ek-H. Kirliliğin Belirlenmesi için Haliç çevrelerinde Uygulanan Belirteçler.....	270
Ek-I. Ağır Metallerin Analizleri İçin Kullanılan Regreasyon Eşitlikleri ve Spektral Çizgileri	273
ÖZGEÇMİŞ	275

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Kirlenmiş Sedimanlarda İyileştirme ve/veya Arıtım Çalışmalarının Uygulanması	6
Şekil 2.2. Kirlenmiş Sedimanları Tarama ve/veya Arıtım Seçenekleri.....	7
Şekil 2.3. Sedimanın Taranması İçin Akış Diyagramı Örneği	8
Şekil 2.4. Kirlenmiş Sedimanların Mekanik Taranması.....	9
Şekil 2.5. Kirlenmiş Sedimanların Hidrolik Taranması	10
Şekil 2.6. Taranmış Kirli Sedimanların Taşınması, Yığılması ve Susuzlaştırılması.....	11
Şekil 2.7. Taranmış Kirli Sedimanların Farklı Alanlarda Yararlı Kullanımı	14
Şekil 2.8. Ağır Metallerin Sucul Ortama Taşınmaları ve Fizikokimyasal Dağılımları...	15
Şekil 2.9. Ağır Metallerin Sediman Partikülüne Bağlanması.....	16
Şekil 2.10. Haliçlerden Açık Okyanuslara Ağır Metallerin Taşınması	18
Şekil 2.11. Sedimanlarda Ardışık Oksidasyon-Redüksiyon Reaksiyonları	32
Şekil 2.12. ICP-OES Cihazı Şeması ve Ana Bileşenleri	38
Şekil 3.1. Ardışık Ekstraksiyon İçin Kullanılan Ortak Kimyasal Çözeltilerin Kuvvetliliği ve Farklı Fazlar Arasındaki Metal Hareketliliği ile İlişkisi.....	43
Şekil 3.2. Partikül Şeklindeki Metal Fazının Serbestlik Derecesine Göre Fiziksel Ayırmanın Uygulanabilirliği	49
Şekil 3.3. Kirlenmiş Sedimanları Fiziksel Ayrılması ve Susuzlaştırılması	50
Şekil 3.4. Kirlenmiş Sedimanların Özel Bir Kaplama Materyali (Astar) ile Kaplanması	52
Şekil 3.5. Kaplama Yapılarak Taranmış Sedimanların İyileştirilmesi	53
Şekil 3.6. Kirlenmiş Toprak/Sedimanda Ağır Metallerin Tekli ve Ardışık Ekstraksiyon/Yıkama İşlemleri.....	55
Şekil 3.7. “BiogeneZ” Sediman Yıkama Prosesi Akış Diyagramı	56
Şekil 3.8. Kirlenmiş Sedimanların Elektrokinetik Arıtımı	60
Şekil 3.9. Kirlenmiş Sedimanların Solidifikasyon/Stabilizasyon Yöntemi ile Arıtımı.....	61
Şekil 3.10. Kirlenmiş Sedimanların “Westinghouse” Plasma Vitrifikasyonu.....	62
Şekil 5.1. Çalışma Alanı Örnekleme Noktaları	83
Şekil 5.2. Birge-Ekman Grab Sediman Örnekleycisi	85
Şekil 5.3. Sediman Örneklerinde KDK Analizinde Kullanılan Distilasyon Ünitesi	87

ŞEKİLLER LİSTESİ (Devamı)

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 5.4. Zeta Potansiyel ve Mobilite Ölçüm Cihazı	88
Şekil 5.5. Apollo 9000 TOK cihazı& Kayık Örnekleyici	89
Şekil 5.6. Sedimanda Metal Ekstraksiyon Aşamaları.....	92
Şekil 5.7. Sediman Örneklerinin Toplam Metal Analizi için Sindirim İşlemi	94
Şekil 5.8. ICPE –OES, Perkin Elmer Optima 4300DV	96
Şekil 5.9. X Işını Floresan Spektrofotometri Cihazı	97
Şekil 5.10. X Işınları Difraktometre Cihazı.....	97
Şekil 5.11. Kirlenmiş Sedimanda Katı Yıkama/Ekstraksiyonu İçin Sediman Kolon Diyagramı	99
Şekil 5.12. Kirlenmiş Sedimanlardan Ağır Metal Giderimi İçin Kullanılan Sürekli Sistem Deney Düzeneği.....	100
Şekil 6.1. Kış Mevsiminde Alınan Sediman Örneklerinde Tane Boyutu Dağılımı	103
Şekil 6.2. İlkbahar. Mevsiminde Alınan Sediman Örneklerinde Tane Boyutu Dağılımı	103
Şekil 6.3. Sonbahar Mevsiminde Alınan Sediman Örneklerinde Tane Boyutu Dağılımı	104
Şekil 6.4. Yaz Mevsiminde Alınan Sediman Örneklerinde Tane Boyutu Dağılımı.....	104
Şekil 6.5. Mevsimsel Olarak Alınan Irmak ve Deniz Sediman Örneklerinin Toplam Karbon Seviyeleri	115
Şekil 6.6. Mevsimsel Olarak Alınan Irmak ve Deniz Sediman Örneklerinin Toplam Organik Karbon Seviyeleri	115
Şekil 6.7. Mevsimsel Olarak Alınan Irmak ve Deniz Sediman Örneklerinin Toplam İnorganik Karbon Seviyeleri.....	116
Şekil 6.8. Orta Karadeniz Kıyı Şeridi Deniz ve Irmak Sediman Örneklerinde, Al Dağılımının Box–Whisker Gösterimi	128
Şekil 6.9. Orta Karadeniz Kıyı Şeridi Deniz ve Irmak Sediman Örneklerinde Fe Dağılımının Box–Whisker Gösterimi	128
Şekil 6.10. Orta Karadeniz Kıyı Şeridi Deniz ve Irmak Sediman Örneklerinde Cu Dağılımının Box–Whisker Gösterimi	129
Şekil 6.11. Orta Karadeniz Kıyı Şeridi Deniz ve Irmak Sediman Örneklerinde Cr Konsantrasyonlarının Box-Whisker Gösterimi	129

ŞEKİLLER LİSTESİ (Devamı)

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 6.12. Orta Karadeniz Kıyı Şeridi Deniz ve Irmak Sediman Örneklerinde Pb Dağılımının Box–Whisker Gösterimi.....	130
Şekil 6.13. Orta Karadeniz Kıyı Şeridi Deniz ve Irmak Sediman Örneklerinde Sr Dağılımının Box–Whisker Gösterimi.....	130
Şekil 6.14. Orta Karadeniz Kıyı Şeridi Deniz ve Irmak Sediman Örneklerinde Ni Dağılımının Box–Whisker Gösterimi.....	131
Şekil 6.15. Orta Karadeniz Kıyı Şeridi Deniz ve Irmak Sediman Örneklerinde Zn Dağılımının Box–Whisker Gösterimi.....	131
Şekil 6.16. Orta Karadeniz Kıyı Şeridi Deniz ve Irmak Sediman Örneklerinde Mn Dağılımının Box–Whisker Gösterimi.....	132
Şekil 6.17. Orta Karadeniz Kıyı Şeridi Deniz ve Irmak Sediman Örneklerinde Cd Konsantrasyonları Dağılımının Box–Whisker Gösterimi.....	132
Şekil 6.18. Yeşilirmak Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstrasyon Yöntemi ile Ağır Metal Giderimi (K1ş, 2007)	149
Şekil 6.19. Abdal Irmağı Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstrasyon Yöntemi ile Ağır Metal Giderimi (K1ş, 2007)	149
Şekil 6.20. Mert Irmağı Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstrasyon Yöntemi ile Ağır Metal Giderimi (K1ş, 2007)	150
Şekil 6.21. Kızılırmak Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstrasyon Yöntemi ile Ağır Metal Giderimi (K1ş, 2007)	150
Şekil 6.22. Yeşilirmak Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstrasyon Yöntemi ile Ağır Metal Giderimi (İlkbahar, 2007).....	157
Şekil 6.23. Abdal Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstrasyon Yöntemi ile Ağır Metal Giderimi (İlkbahar, 2007).....	157
Şekil 6.24. Mert Irmağı Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstrasyon Yöntemi ile Ağır Metal Giderimi (İlkbahar, 2007)	158
Şekil 6.25. Kızılırmak Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstrasyon Yöntemi ile Ağır Metal Giderimi (İlkbahar, 2007).....	158
Şekil 6.26. Kurupelit Deniz Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstrasyon Yöntemi ile Ağır Metal Giderimi (İlkbahar, 2007)	159

ŞEKİLLER LİSTESİ (Devamı)

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 6.27. Yeşilırmak Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstrasyon Yöntemi ile Ağır Metal Giderimi (Sonbahar, 2007).....	166
Şekil 6.28. Abdal Irmağı Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstrasyon Yöntemi ile Ağır Metal Giderimi (Sonbahar, 2007).....	166
Şekil 6.29. Mert Irmağı Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstrasyon Yöntemi ile Ağır Metal Giderimi (Sonbahar, 2007).....	167
Şekil 6.30. Kızılırmak Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstrasyon Yöntemi ile Ağır Metal Giderimi (Sonbahar, 2007).....	167
Şekil 6.31. Kurupelit Deniz Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstrasyon Yöntemi ile Ağır Metal Giderimi (Sonbahar, 2007).....	168
Şekil 6.32. Orta Karadeniz Irmak ve Deniz Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstrasyon Yöntemi ile %Mn Giderimi	175
Şekil 6.33. Orta Karadeniz Irmak ve Deniz Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstrasyon Yöntemi ile %Sr Giderimi	176
Şekil 6.34. Orta Karadeniz Irmak ve Deniz Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstrasyon Yöntemi ile %Zn Giderimi	176
Şekil 6.35. Orta Karadeniz Irmak ve Deniz Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstrasyon Yöntemi ile %Ni Giderimi	177
Şekil 6.36. Orta Karadeniz Irmak ve Deniz Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstrasyon Yöntemi ile %Pb Giderimi.....	177
Şekil 6.37. Orta Karadeniz Irmak ve Deniz Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstrasyon Yöntemi ile %Fe Giderimi.....	178
Şekil 6.38. Orta Karadeniz Irmak ve Deniz Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstrasyon Yöntemi ile %Cu Giderimi	178
Şekil 6.39. Orta Karadeniz Irmak ve Deniz Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstrasyon Yöntemi ile % Cr Giderimi.....	179
Şekil 6.40. Orta Karadeniz Irmak ve Deniz Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstrasyon Yöntemi ile %Cd Giderimi	179
Şekil 6.41. Orta Karadeniz Irmak ve Deniz Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstrasyon Yöntemi ile %Al Giderimi.....	180

ŞEKİLLER LİSTESİ (Devamı)

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 6.42. Sediman Örneklerinde Potansiyel Olarak Özütlenebilen % Metal Giderimi (Kış, 2007).....	186
Şekil 6.43. Sediman Örneklerinde Potansiyel Olarak Özütlenebilen % Metal Giderimi (İlkbahar, 2007).....	186
Şekil 6.44. Sediman Örneklerinde Potansiyel Olarak Özütlenebilen % Metal Giderimi (Sonbahar, 2007).....	187
Şekil 6.45. Yeşilırmak Sediman Örneklerinde Özütlenebilen Metal Konsantrasyonları (İlkbahar, 2007).....	188
Şekil 6.46. Abdal Sediman Örneklerinde Özütlenebilen Metal Konsantrasyonları (İlkbahar, 2007).....	189
Şekil 6.47. Mert Sediman Örneklerinde Özütlenebilen Metal Konsantrasyonları (İlkbahar, 2007).....	190
Şekil 6.48. Kızılırmak Sediman Örneklerinde Özütlenebilen Metal Konsantrasyonları (İlkbahar, 2007).....	191
Şekil 6.49. Kurupelit Sediman Örneklerinde Özütlenebilen Metal Konsantrasyonları (İlkbahar, 2007).....	192
Şekil 6.50. Sediman Örneklerinde % Katı Yıkama/Ekstraksiyon Giderimi (Kış, 2007).....	198
Şekil 6.51. Sediman Örneklerinde % Katı Yıkama/Ekstraksiyon Giderimi (İlkbahar,2007).....	198
Şekil 6.52. Sediman Örneklerinde % Katı Yıkama/Ekstraksiyon Giderimi (Sonbahar, 2007).....	199
Şekil 6.53. Sediman Örneklerinde Ortalama % Katı Yıkama/Ekstraksiyon Giderimi.....	199
Şekil 6.54. Yeşilırmak Sediman Örneklerinde Sürekli Sistemde Katı Yıkama Giderimi.....	203
Şekil 6.55. Abdal Irmağı Sediman Örneklerinde Sürekli Sistemde Katı Yıkama Giderimi.....	203
Şekil 6.56. Mert Irmağı Sediman Örneklerinde Sürekli Sistemde Katı Yıkama Giderimi.....	204

ŞEKİLLER LİSTESİ (Devamı)

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 6.57. Kızılırmak Sediman Örneklerinde Sürekli Sistemde Katı Yıkama Giderimi	204
Şekil 6.58. Kurupelit Deniz Sediman Örneklerinde Sürekli Sistemde Katı Yıkama Giderimi	205
Şekil 6.59. Orta Karadeniz Kıyı Şeridi Deniz ve Irmak Sediman Örneklerinin PCA Sayı Grafiği	227
Şekil 6.60. Sediman Örneklerinde Ward's Metodu ile Hiyerarşik Gruplandırma Analizlerinin Dendogramı	228

ÇİZELGELER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 2.1. Taranmış Sedimanları Arıtma Teknolojileri	12
Çizelge 2.2. Krom bileşikleri ve özellikleri.....	20
Çizelge 2.3. Bakır ve Bakır Sülfatın Bazı Özellikleri	22
Çizelge 2.4. Çinko, Çinko Klorür ve Çinko Sülfatın Bazı Özellikleri	25
Çizelge 2.5. Sedimanda Farklı Metallerin pH Sınır Değerleri	29
Çizelge 2.6. Metal Sülfidlerinin Çözünürlükleri	30
Çizelge 2.7. Değişik Atomik Spektroskopi Tekniklerinin Karşılaştırılması	39
Çizelge 2.8. Atomik Spektroskopi Metotları İçin Ağır Metallerin Duyarlılık Limitlerinin Karşılaştırılması.....	40
Çizelge 3.1. Literatürde Belirlenen İlişkili Fazlar ve Ekstraksiyon Ajanları	45
Çizelge 3.2. Ardışık Ekstraksiyon Adımları.....	47
Çizelge 3.3. Çeşitli Parametrelerin Sediman Arıtma Yöntemlerine Olan Etkisi.....	64
Çizelge 3.4. İyileştirme Tekniklerinin Karşılaştırılması	66
Çizelge 4.1. Metaller İçin Sediman Kalite Talimatlarının Eşik Etki Değerleri.....	69
Çizelge 4.2. Metaller İçin Sediman Kalite Talimatlarının Olası Etki Değerleri	70
Çizelge 4.3. Kıyı Alanlarında Taranmış Sedimanların Sınıflandırılması.....	71
Çizelge 4.4. Jeokümülyasyon İndeksine (I_{geo}) Göre Sediman Kalitesinin Belirlenmesi	73
Çizelge 4.5. Çoğu Kriterlere Dayalı, Sediman Metal Göstergelerinin Sayıları	78
Çizelge 5.1. Arazi Çalışmasında Belirlenen Örnekleme İstasyonları ve Özelliği.....	83
Çizelge 5.2. Zeta Potansiyel ve Mobilite Ölçüm Cihazının Çalışma Koşulları	88
Çizelge 5.3. TOK Cihazının Çalışma Koşulları	89
Çizelge 5.4. ICP-OES Cihazının Çalışma Koşulları	95
Çizelge 5.5. X Işınları Difraktometre Cihazının (XRD) Çalışma Koşulları	98
Çizelge 5.6. Kolon Düzeneginin Çalışma Koşulları.....	99
Çizelge 6.1. Kış Mevsiminde Alınan Sediman Örneklerinin Fizikokimyasal Karakteristiklerinin Analiz Sonuçları (2007)	111
Çizelge 6.2. İlkbahar Mevsiminde Alınan Irmak ve Deniz Sediman Örneklerinin Fizikokimyasal Karakteristiklerinin Analiz Sonuçları (2007).....	112
Çizelge 6.3. Sonbahar Mevsiminde Alınan Irmak ve Deniz Sediman Örneklerinin Fizikokimyasal Karakteristiklerinin Analiz Sonuçları (2007).....	113

ÇİZELGELER LİSTESİ (Devamı)

	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 6.4. Yaz Mevsiminde Alınan Irmak ve Deniz Sediman Örneklerinin Fizikokimyasal Karakteristiklerinin Analiz Sonuçları (2008).....	114
Çizelge 6.5. Orta Karadeniz Deniz ve Irmak Sediman Örneklerinin Ortalama Fizikokimyasal Karakteristikleri.....	117
Çizelge 6.6. XRD Analizleri ile Belirlenen Sediman Örneklerinin Mineral Kompozisyonları.....	120
Çizelge 6.7. XRF Analizleri ile Belirlenen Orta Karadeniz Irmak ve Deniz Sediman Örneklerinin Ortalama % Element Değerleri	122
Çizelge 6.8. XRF Analizleri ile Belirlenen Orta Karadeniz Irmak ve Deniz Sediman Örneklerinin Ortalama % Oksit Değerleri	123
Çizelge 6.9. Orta Karadeniz Deniz ve Irmak Sediman Örneklerinin Toplam Metal Konsantrasyonları	127
Çizelge 6.10. Orta Karadeniz Kıyı Şeridi Deniz ve Irmak Sediman Örneklerinin Ortalama Metal Konsantrasyonları.....	137
Çizelge 6.11. Yeşilirmak Sediman Örneğinde Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi ile Toplam Metal Analiz Sonuçlarının Karşılaştırılması (Kış, 2007).....	144
Çizelge 6.12. Abdal Irmağı Sediman Örneğinde Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi ile Toplam Metal Analiz Sonuçlarının Karşılaştırılması (Kış, 2007).....	145
Çizelge 6.13. Mert Sediman Örneğinde Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi ile Toplam Metal Analiz Sonuçlarının Karşılaştırılması (Kış, 2007)	146
Çizelge 6.14. Kızılırmak Sediman Örneğinde Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi ile Toplam Metal Analiz Sonuçlarının Karşılaştırılması (Kış, 2007).....	147
Çizelge 6.15. Ağır metalle Kirlenmiş Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi ile Toplam Metal Sonuçlarının Karşılaştırılması (Kış, 2007).....	148
Çizelge 6.16. Yeşilirmak Sediman Örneğinde Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi ile Toplam Metal Analiz Sonuçlarının Karşılaştırılması (İlkbahar, 2007)	151
Çizelge 6.17. Abdal Sediman Örneğinde Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi ile Toplam Metal Analiz Sonuçlarının Karşılaştırılması (İlkbahar, 2007).....	152
Çizelge 6.18. Mert Sediman Örneğinde Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi ile Toplam Metal Analiz Sonuçlarının Karşılaştırılması (İlkbahar, 2007).....	153

ÇİZELGELER LİSTESİ (Devamı)

	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 6.19. Kızılırmak Sediman Örneğinde Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi ile Toplam Metal Analiz Sonuçlarının Karşılaştırılması (İlkbahar, 2007)	154
Çizelge 6.20. Kurupelit Deniz Sediman Örneğinde Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi ile Toplam Metal Analiz Sonuçlarının Karşılaştırılması (İlkbahar, 2007)	155
Çizelge 6.21. Ağır metalle Kirlenmiş Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi ile Toplam Metal Sonuçlarının Karşılaştırılması (İlkbahar, 2007)	156
Çizelge 6.22. Yeşilirmak Sediman Örneğinde Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi ile Toplam Metal Analiz Sonuçlarının Karşılaştırılması (Sonbahar, 2007) ...	160
Çizelge 6.23. Abdal Sediman Örneğinde Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi ile Toplam Metal Analiz Sonuçlarının Karşılaştırılması (Sonbahar, 2007).....	161
Çizelge 6.24. Mert Sediman Örneğinde Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi ile Toplam Metal Analiz Sonuçlarının Karşılaştırılması (Sonbahar, 2007).....	162
Çizelge 6.25. Kızılırmak Sediman Örneğinde Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi ile Toplam Metal Analiz Sonuçlarının Karşılaştırılması (Sonbahar, 2007) ...	163
Çizelge 6.26. Kurupelit Sediman Örneğinde Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi ile Toplam Metal Analiz Sonuçlarının Karşılaştırılması (Sonbahar, 2007) ...	164
Çizelge 6.27. Ağır Metalle Kirlenmiş Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi ile Toplam Metal Sonuçlarının Karşılaştırılması (Sonbahar, 2007).....	165
Çizelge 6.28. Ağır Metalle Kirlenmiş Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi ile Ortalama Ağır Metal Giderim Oranları (%)	175
Çizelge 6.29. Sedimanda Potansiyel Özütleme Yöntemi ile Geri Alınabilen Metal Miktarları	184
Çizelge 6.30. Sedimanda Potansiyel Özütleme Yöntemi ile Ortalama Geri Alınabilen Metal Konsantrasyonları.....	185
Çizelge 6.31. Sedimanda Katı Yıkama/Ekstraksiyon Yöntemi ile Geri Alınabilen Metaller	195
Çizelge 6.32. Sedimanda Katı Yıkama/Ekstraksiyon Yöntemi ile Ortalama Geri Alınabilen Metal Metal Konsantrasyonları.....	196

ÇİZELGELER LİSTESİ (Devamı)

	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 6.33. Ağır Metaller için Katı Yıkama/Ekstraksiyon Yöntemi Uygulama Araştırmaları	206
Çizelge 6.34. Orta Karadeniz Kıyı Şeridi Irmak ve Deniz Sedmanları İçin Zenginleştirme Faktörleri (SEF)	209
Çizelge 6.35. Orta Karadeniz Kıyı Şeridi Irmak ve Deniz Sedimanları İçin Jeokümülyasyon İndeksi (I_{geo})	210
Çizelge 6.36. Orta Karadeniz Kıyı Şeridi Deniz ve Irmak Sedimanlarında Ağır Metaller Konsantrasyonları ve Sediman Kalite Talimatları	213
Çizelge 6.37. ICPE Cihazının Duyarlılık Sınırları ve Spektriyal Çizgileri	215
Çizelge 6.38. Ağır metal Ölçümleri İçin Uygulanan Metodun Duyarlılık Sınırları ve Spektriyal Çizgileri	215
Çizelge 6.39. Sertifikalı Referans Materyali: Irmak Sediman Çözeltisi B.....	216
Çizelge 6.40. Sertifikalı Referans Materyali: Haliç Sediman Çözeltisi	216
Çizelge 6.41. Sedimanlarda Ağır Metal Fraksiyonları BCR-3 Adımlı Ardışık Ekstraksiyonu.....	218
Çizelge 6.42. BCR-701 Referans Materyalinin Ölçülen Değerleri	219
Çizelge 6.43. BCR 701 Sertifikalı Referans Materyali Kullanılarak Toplam Metal ve Ardışık Ekstraksiyon Verilerinin Kalite Kontrolü ve Doğruluğu.....	220
Çizelge 6.44. Sediman Kalite Parametreleri ve Ağır Metal Konsantrasyonları İçin Pearson Korelasyon Katsayıları.....	224
Çizelge 6.45. Temel Bileşen Analiz Sonuçları.....	225
Çizelge 6.46. Sediman Kalite Parametreleri ve Ağır Metal Konsantrasyonlarının Varimax Metodu ile Dönüştürülmüş PC Yükleri	226

1. GİRİŞ

Son yıllarda yoğun endüstriyel gelişmelerin artmasından sonra hava, toprak ve suyun kirlenmesi sonucu olası zararlı etkileri ile mevcut olan doğal kaynakların dünyada korunması gereksinim duyulmaktadır. Sucul ekosistemlerin kalitesi, dünyada oldukça önemlidir. Özellikle yerleşim ve endüstriyel bölgelerden haliçlere, ırmaklara ve denizlere atık ürünlerin girmesi nedeniyle metal kirliliği önemli derecede artmaktadır (Li ve ark., 2000).

İrmak, haliç ve deniz bölgelerinde ağır metal kirleticileri, atıksu deşarjları, yüzeyden boşaltımlar, sızma ve atmosfer gibi çoğu farklı kaynaklardan gelmektedir (Buckley ve ark., 1995). Sedimanlar, kirleticileri saklayan en önemli kaynaklar oldukları gibi kirleticilerin olası gelecekteki kaynakları ve taşıyıcıları olarak da önemli rol oynamaktadır. Ağır metaller, sedimanlarda sürekli olarak sabit değildir, fakat onlar sedimandan su kolonuna fiziksel ve biyolojik proseslerle geri dönebilmektedir (Tessier ve Campbell, 1988). Sedimanlarda kirleticilerin birikimi, çevresindeki alanlar için ciddi çevresel problemlere neden olabilmektedir (Li ve ark., 2000).

Çoğu kirleticiler sucul çevrede çok az parçalandığı veya hiç parçalanmadığı için yıllarca çevrede dayanıklılık göstermektedirler (Fent, 2003). Bazı dip sedimanında yaşayan organizmalar kirlenmiş sedimanlardan beslenirler ve besin zinciri yoluyla insana ulaşarak sağlık riski oluşturmaktadırlar (Roeters, 1998). Bu nedenle kirlenmiş sedimanların oluşturduğu riskleri ortadan kaldırmak için iyileştirme ve/veya arıtım çalışmaları yapılmaktadır.

Kirlenmiş sedimanlar, çevreye veya insan sağlığına yüksek seviyede etkisi olabilen, zehirli veya tehlikeli materyalleri içeren ve suyun dibinde biriken toprak, kum, organik madde ve diğer minerallerdir (USEPA, 1998a). Bu kirlenmiş alanlar, ekotoksikolojik etkileri olabilen önemli kirlilik kaynaklarıdır (Fent, 2003). Kirlenmiş sedimanlar; ırmaklar, nehirler, göller, limanlar, rezervuarlar, okyanus kenarları veya diğer su kütlelerinde olabilir. Bazı kirleticiler hem antropojenik veya insan kaynaklı hem de doğal kaynaklı, (çoğu metaller ve bazı organik bileşikler vs) olabilir. Kirlenmiş sedimanlar, çevresel problem olarak gün geçtikçe önem kazanmaktadır (Puriijn ve ark., 1998). Sedimandaki kirleticilerin birincil ve ikincil kaynakları aşağıda verilmektedir:

- Endüstriyel faaliyetlerden çıkan suların direkt borularla veya ırmak ağızlarına deşarjı, atıksu arıtma tesisleri ve kanalizasyon deşarjları,
- Su kütlelerine kimyasalların deşarjı,

- Yüzeyden yağışlarla veya düz arazilerden sellerle toprağın erozyonu ve karalardaki diğer kirletici kaynakların taşınması,
- Enerji santrallerindeki hava emisyonları, pestisit uygulamaları, yakma fırınları,
- Yeraltı suyuna kirleticilerin sızması,
- Rıhtımdan direkt boşaltımlar ve rıhtımdaki gemilerden deşarjlar (USEPA, 2005).

Sedimanlarda bulunan elemental konsantrasyonlar sadece antropojenik ve litojenik kaynaklara bağlı değil, dokusal karakteristiklere, organik madde içeriğine, mineralojik kompozisyona ve sediman çevresinde depolanmasına da bağlıdır. Bu eğilim, tanecik yüzeyleri ve tabakaları üzerinde metallerin kompleks oluşturma, tekrar çökme ve sorpsiyon olma özelliği öncelikle gösterdikleri davranışlardır (Singh ve ark., 1999). Sucul sedimanlarda metal konsantrasyonu, sedimanın partikül boyutuna (normal olarak $<63 \mu\text{m}$) oldukça fazla bağlıdır. Sedimanların özel yüzey alanları, granülometrik parametrelere ve mineral kompozisyonlara bağlıdır. Kaba fraksiyonlarda, metalin konsantrasyonu belli alanlarda uzun dayanıklılık gösterirler ve onların taşınımları sınırlı olduğundan antropojenik girişler daha fazla olabilir. Tanecik boyutunun etkisi, metal konsantrasyonlarından bağımsız düşünülemez (Peng ve ark., 2004).

Sediman kimyasına bağlı olarak ağır metal reaksiyonları, kirleticilerin toksisitesi ve kimyasal formu, hareketliliği, çözünürlülüğünden etkilenmektedir. Ağır metallerin kısa ve uzun süreli etkilerini belirlemek için en önemli faktör, ağır metallerin hareketliliğidir. Ağır metallerin hareketliliğine ve geri alınabilen metal miktarına bağlı olarak, kirlenmiş sediman ortamından, ağır metallerin iyileştirme ve/veya arıtım yöntemleri seçilmekte ve uygulanmaktadır.

Sedimanlardan ağır metallerin alınması/özütlenmesinde metallerin hareketliliği için çok önemlidir. Bu hareketlilik;

1. Sediman özelliğine bağlı basit parametreleri, pH, kalsiyum karbonat (CaCO_3), kation değişim kapasitesi (KDK), nutrient durumu (katı çözeltilerde türler arasında rekabet), organik madde içeriği, redoks potansiyeli ve sediman yapısı;
2. Sedimanların karakteristikleri, kaynağındaki kirlenmenin doğallığı ve noktasal kaynak emisyonu veya sürekli girişler, çözülebilir veya tanecikli sedimanın kompozisyonu,

3. Asidifikasyon, redoks prosesleri, organik şelatlar, kompleksleşme reaksiyonları sıcaklık ve su içeriği gibi çevresel koşulları bağlıdır (Marengo ve ark., 2006; Sahuquillo ve ark., 2003)

Metallerin uzun süreli çevresel etkilerini tahmin etme olasılıkları sınırlıdır. Toprak veya sediman sistemlerinin kompleks olması nedeniyle ve büyük etkili faktörlerin değişkenliğiyle, topraklarda veya sedimanlarda metallerin hareketliliğini uzun süreli tahmin etmek oldukça güçtür. Bu sebepten dolayı, alanda gözlemlerle ve modellerle metallerin hareketliliğini tahmin ederek, doğrulamak mümkün değildir. Bu büyük belirsizliklere rağmen laboratuarda ekstraksiyon deneylerinden metallerin hareketliliği için, mantıklı tahminler ve böylece destekleyici veriler sağlanabilmektedir (Track ve ark., 1999).

Sedimana bağlı metallerin biyolojik uygunluğu, sediman kompozisyonundaki fiziksel, kimyasal ve biyolojik faktörlerle etkilenmektedir. Oksik sedimanlardaki ağır metaller, organizmaların birikimi ve biyolojik uygunluklarını etkileyebilen, demir-mangan oksitler ve organik maddeler gibi sediman bileşenlerine bağlanma eğilimindedirler (Eimers ve ark., 2002). Sedimandaki toplam metal konsantrasyonları, sucul çevredeki hareketliliği ve onların biyolojik uygunluğu anlamak için yardımcı olamaz. Bu yüzden, metallerin potansiyel etkilerini ve onların hareketli komplekslerini belirlemek için de sedimanlarda var olan değişik formlarını bilmek gerekmektedir. Değişik kimyasal fazlarda (değişebilen, karbonat, azaltılabilen-Fe-Mn oksit-organik ve kalıntı faz) metallerin miktarlarını belirleyerek ortamdan metaller uzaklaştırılmaktadır. Son yıllarda ardışık ekstraksiyon yöntemiyle, sedimanlardan ağır metalin iyileştirilmesinin yanı sıra, metallerin ekotoksikolojik potansiyellerini belirlemek için de doğal şartlar altında sedimanların değişik kimyasal fazlarla arasındaki, metal konsantrasyonlarını belirleme çalışmaları da yürütülmektedir (Singh ve ark., 1999).

Ağır metaller, çevresel açıdan büyük bir öneme sahip ve toksik etki yaratmaları nedeniyle dikkatli bir şekilde izlenmeleri ve kirlenmiş sedimanlardan giderilmeleri gerekmektedir. Bu nedenle, kirlenmiş sedimanlardan ağır metal kirliliğini (Cu, Pb, Cd, Fe, Al, Cr, Cu, Zn, Mn, Sr vs.) ortadan kaldırmak için, iyileştirme ve/veya arıtım çalışmaları yapılarak yöntem geliştirilmesine gereksinim vardır. Bu çalışmada, kirlenmiş sediman tabakasında ağır metal kirliliğinin izlenme ve bu ağır metal kirliliğinin giderilmesi için ardışık ekstraksiyon, potansiyel özütleme ve katı yıkama yöntemleri kullanılarak iyileştirme ve/veya farklı arıtım, alternatiflerinin oluşturulması

amaçlanmaktadır. Bunun yanı sıra sedimanda ağır metallerin kalıntı analizleri de gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, elde edilen ağır metal analiz sonuçları ile, Sediman Kalite Kriter Değerleri (SQC), Sediman Zenginleştirme Faktörleri (SEF), Hedef Değerleri hesaplanarak ve Ekolojik Risk Göstergeleri ile sediman kalite izleme ve değerlendirme çalışmaları da yürütülmeye çalışılmıştır.

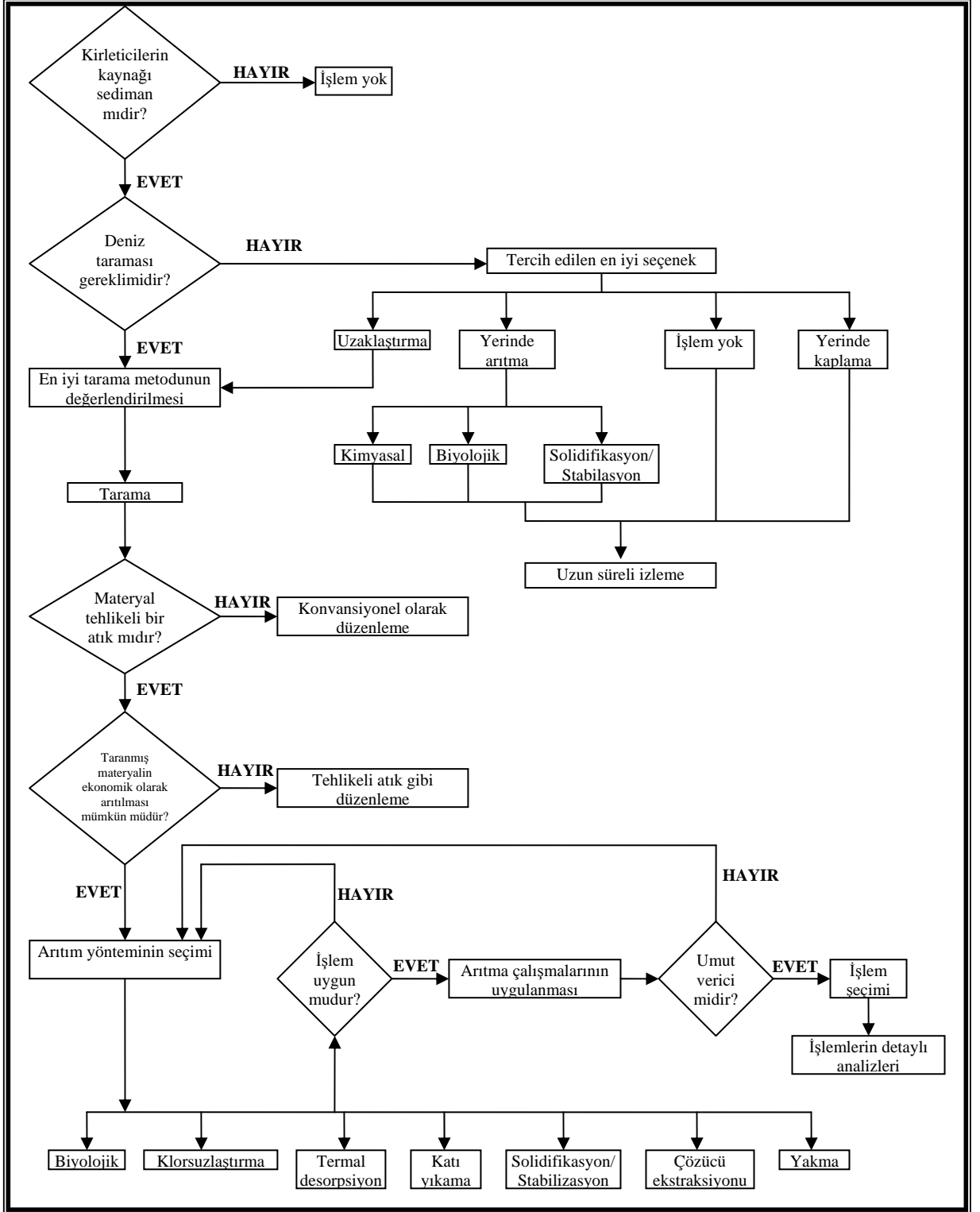
2. KİRLENMİŞ SEDİMANLARI İYİLEŞTİRME VE/VEYA ARITIM TEKNİKLERİ

Kirlenmiş sedimanların araştırılmasında amaç; sedimanlar eğer çevrede kabul edilemeyen riskler taşıyorsa, kirleticilerin ve doğal ortamın durumunu belirleyerek, uygun sediman yönetim stratejileri ile sediman tarama ve/veya arıtım için seçeneklerin belirlenmesi gerekmektedir (Şekil 2.1) (Bortone, 2004). Taranmış kirli sedimanları iyileştirme çalışmaları planlanırken öncelikle göz önünde bulundurulması gereken faktörler şunlardır:

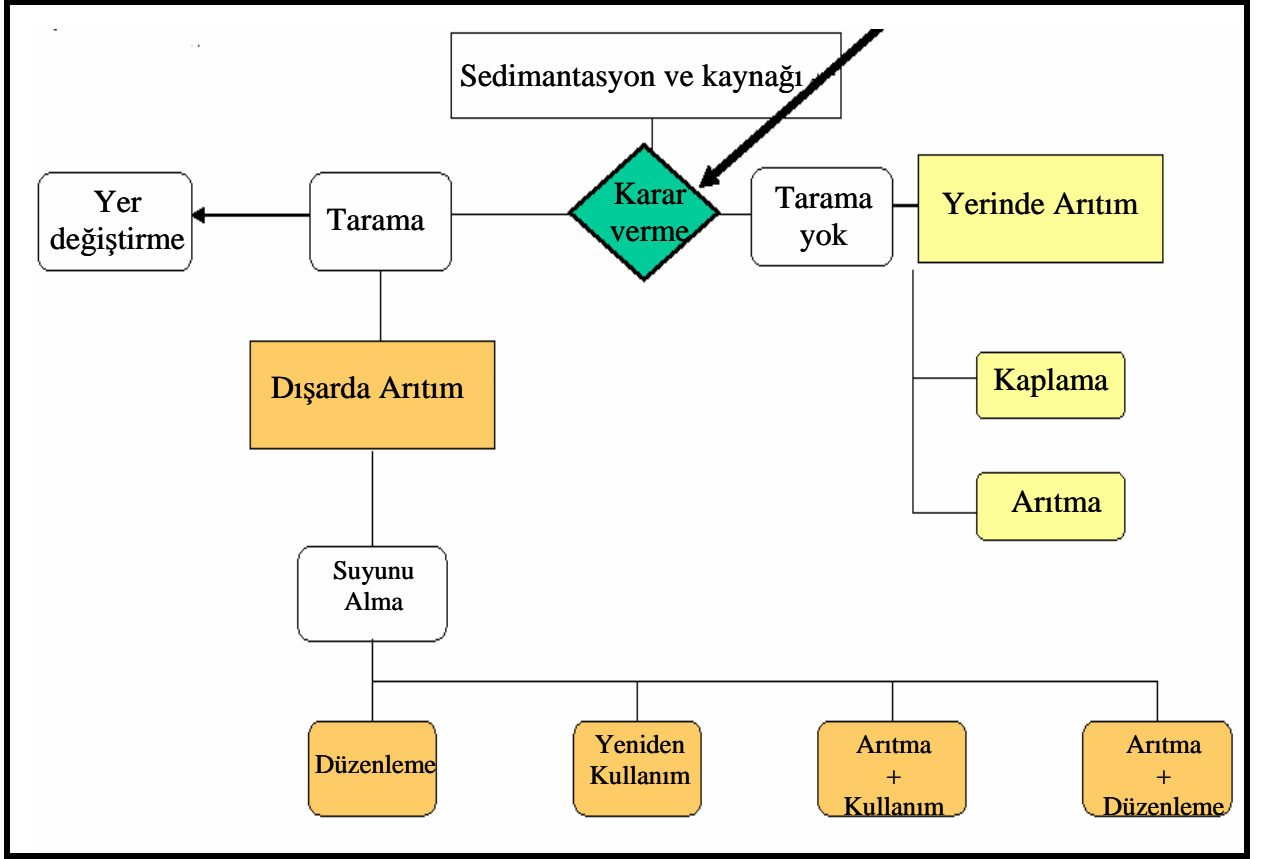
1. Çalışma alanının tanımlanması,
2. Riskin belirlenmesi,
3. Temizleme hedefleri,
4. Su Havzalarının düşünülmesi,
5. Kaynak kontrolü,
6. Aşama yaklaşımları ve erken durumlar,
7. Sediman stabilitesi kirlenme oranları ve taşınması,
8. Modelleme (Lee ve Kwon, 2004).

Çalışma alanının tanımlanmasında; araştırılması ve incelenmesinde gerekenler; sedimandaki mevcut kirlenme miktarı ve özellikleri, yüzey suyu, biota, toprak taşınımı, yeraltı suyu durumu, sedimandaki kirlenmeleri dik ve yatay olarak belirlenmesi, kirlenmelerin tarihsel kaynakları ve devam etmekte olan durumunun belirlenmesidir. Çevresel riskin belirlenmesinde; kirlenmiş sediman alanlarının iyileştirme çalışmaları yapılırken, insan sağlığı ve ekolojik risk değerlendirilmesi çalışmaları da yürütülmelidir (USEPA, 2005; Garbaciak ve ark., 1998). Su havzalarının planlanmasında; kirlenmiş sediman alanları, drenaj alanları veya sulak alanlar göz önüne alınmalıdır. Çoğu su kütleleri, sucul canlılar için besin kaynağı veya üredikleri, göç ettikleri önemli habitatlardır. Topografya, alanın büyüklüğü, iklim ve su alanlarındaki toprak kullanımı ve diğer faktörler; akıntı hızı, mevsimsel su akış hızı, sedimanın karakteristiği, sedimantasyon oranı, su kalitesi gibi faktörler, su kütlelerinin karakteristiğini etkilemektedir. Kaynak kontrol durumlarında dikkat edilmesi gerekenler; atıksu deşarjlarının arıtımı veya eliminasyonu, ilgili mühendislik kontrolleriyle, kaynakların izolasyonu, en iyi yönetim planının uygulanması, sıcak noktadaki hareketli sedimanın alınmasıdır. Sedimanın stabilitesi, kirlenme oranı ve taşınmasında ise; sediman alanlarındaki iyileştirme araştırmaları, yakın gelecekte sedimanın taşınıp

taşınmayacağı hakkında bilgiyi vermekte, geçmişteki olaylar ve bu prosesdeki kirlenici taşınımı ve sedimanın mevcut durumu incelemektedir (Şekil 2.2) (USEPA, 2005; Bortone, 2004).



Şekil 2.1. Kirlenmiş Sedimanlarda İyileştirme ve/veya Arıtım Çalışmalarının Uygulanması (Keillor, 2007)



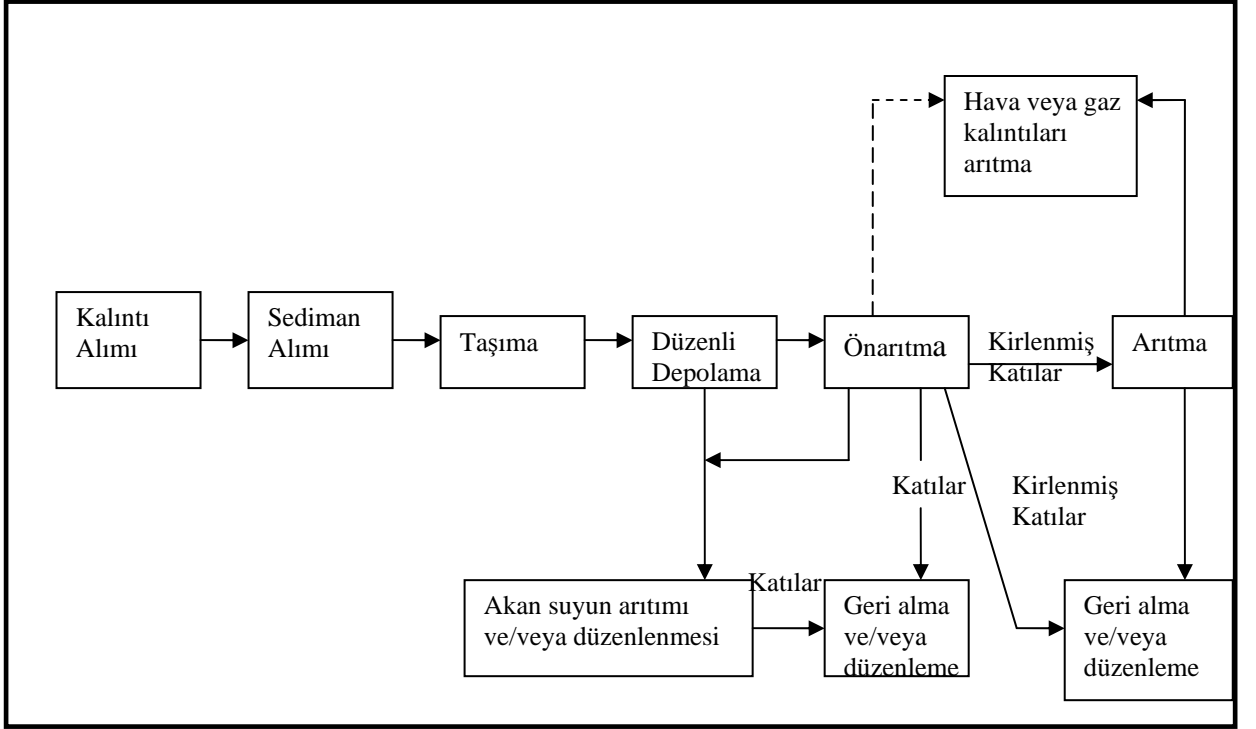
Şekil 2.2. Kirlenmiş Sedimanları Tarama ve/veya Arıtım Seçenekleri (Bortone, 2004)

2.1. Kirlenmiş Sedimanları Tarama Teknolojileri

Tarama, su kütlesinden kirlenmiş sedimanların geri alınmasıdır. Taranmış sedimanlar arıtma ve/veya düzenleme için tarama gemileriyle uygun yerlere taşınırlar. Tarama gemilerinin amacı, su kanallarının rekreasyon, ticari ve ulusal savunmasını sağlayarak ekonomik ve etkili bir şekilde sedimanları almaktır. Çevre taramaları sırasında, sedimandaki kirleticilerin dağılmasını minimuma indirirken, belirli hareket seviyelerinde kirlenmiş sedimanlar taşınmaya çalışılmaktadır (National Research Council, 1997). Tarama metodu düşünüldüğünde belirlenmesi gereken anahtar bileşimler; temizleme metotları, sedimanı çıkarma, düzenli toplama, sedimanı taşıma, arıtma ve düzenlemedir (Şekil 2.3). Taramanın özellikle yapılması gereken koşullar şunlardır;

- Yüksek riskli
- Düzenleme alanlarının uygun ve yakın olması,
- Tarama materyallerinin düzenli taşınması için uygun alanların olması,

- Su derinliği taramanın yapılması için yeterli olması,
- Yüksek kirletici konsantrasyonun kapladığı alanlar olması,
- Kirleticiler, sediman partikül büyüklüğü ile yüksek korelasyon halinde olduğu durumlarda sedimanın taranması gerekmektedir. Tarama, su altındaki çevreden sedimanın mekanik olarak veya pompalarla hidrolik olarak alınabilmesidir (USEPA, 2005).

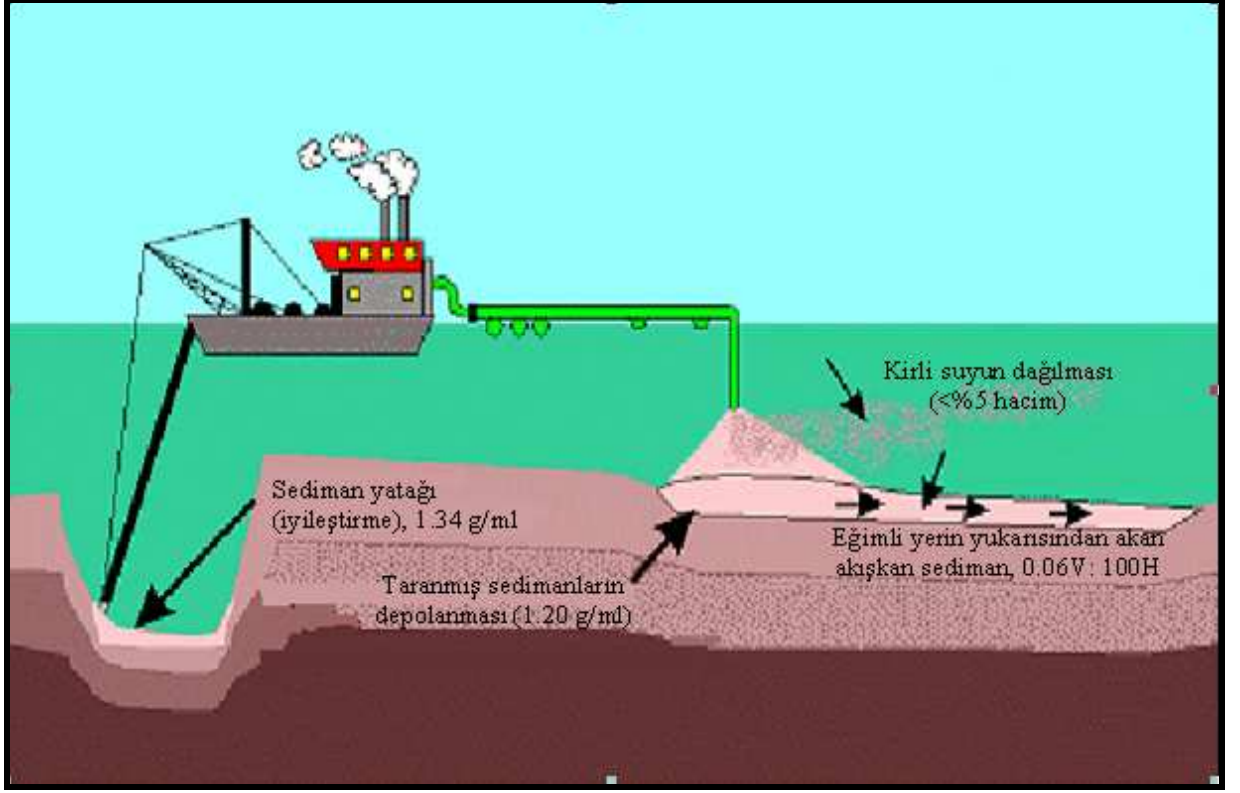


Şekil 2.3. Sedimanın Taranması İçin Akış Diyagramı Örneği (USEPA, 2005)

2.1.1. Mekanik Tarama

Mekanik taramalar, yerinde yoğun olan sedimanların kazılması veya çıkarılması, için direkt mekanik gücün uygulandığı, dip sedimanların alınmasında kullanılmaktadır (Şekil 2.4) (USEPA, 2004). Böylece kirlenmiş materyallerin hacmi ve su miktarı düzenlenebilir, yönetilebilir ve/veya arıtılabilir (Hauge ve ark., 1998). Mekanik taramalarda kullanılan sistemler; deniz tarağı, kapalı kovalar, mafsallı makinelerdir. Kapalı kovalarla taramalar, sedimanların geri salınımının minimuma indirdiği ve kirleticilerin temizlenmesinde etkili olduğu için nispeten iyileştirme çalışmalarında çoklukla kullanılan sistemlerdir. Yumuşak sedimanların alınmasında kullanılmaktadır.

Deniztaracı, büyük kaldıraçlara sahip kaya parçalarının kalıntılarının alınarak parçalanmasında, mafsallı makineler ise sert, yoğun sedimanların alınması için uygun olmaktadır (USEPA, 2005).



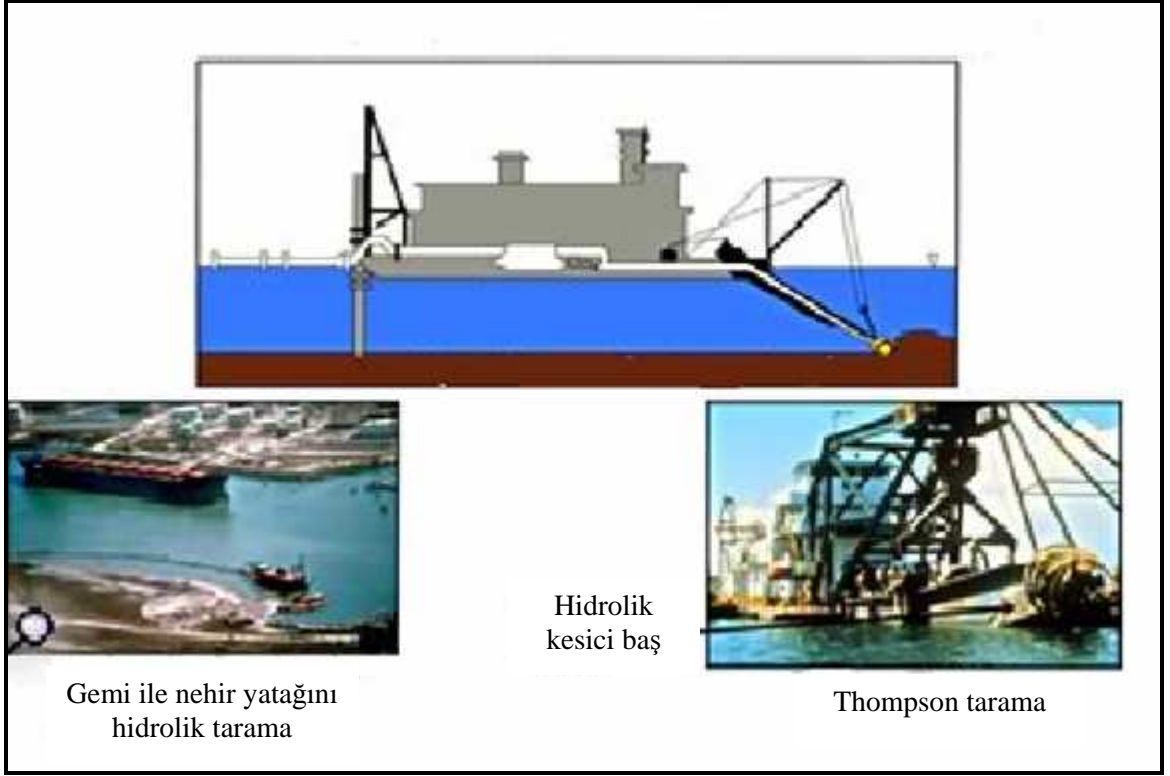
Şekil 2.4. Kirlenmiş Sedimanların Mekanik Taranması
(<http://www.mgs.md.gov/coastal/dredge/sedstudy>)

2.1.2. Hidrolik Tarama

Hidrolik taramalar, sedimana yüksek hacimli su ilave edilmesi veya çamur formundaki sedimanın alınması, taşınması durumunda tercih edilmektedir (USEPA, 2004; Zappi ve Heyes, 1991). Hidrolik taramalar, yumuşamış sedimanlar için yüksek su jetleri veya burğu, dönen bıçaklar ile dizayn edilmektedir (Şekil 2.5). Hidrolik taramalarda kullanılan sistemler; ısıtıcılı filika, yatay burğu, yüzey emme (veya düzlemsel emme), pnömatik (hava basıncı ile çalışan) tarayıcı, özel ısıtıcılı tarayıcı, dalgıç desteği ile taramadır (USEPA, 2005).

Yapılan çalışmalar sonucunda; tarama operasyonlarının izlenmesi ve yönetilmesine ilaveten etkili çevre tarama operasyonları, çevrenin iyileştirilmesini hedef alınmalıdır. Tarama ekipmanı ve metodu seçilirken dikkat edilmesi gereken

hususlar; taranacak materyalin fiziksel karakteristikleri, taranacak materyalin miktarı, tarama derinliği, düzenlenecek alana mesafesi, düzenleme alanları ve taramanın fiziksel çevresi, sedimanların kirlilik seviyeleri, düzenleme metotları, uygun tarama tipi ve maliyetidir.

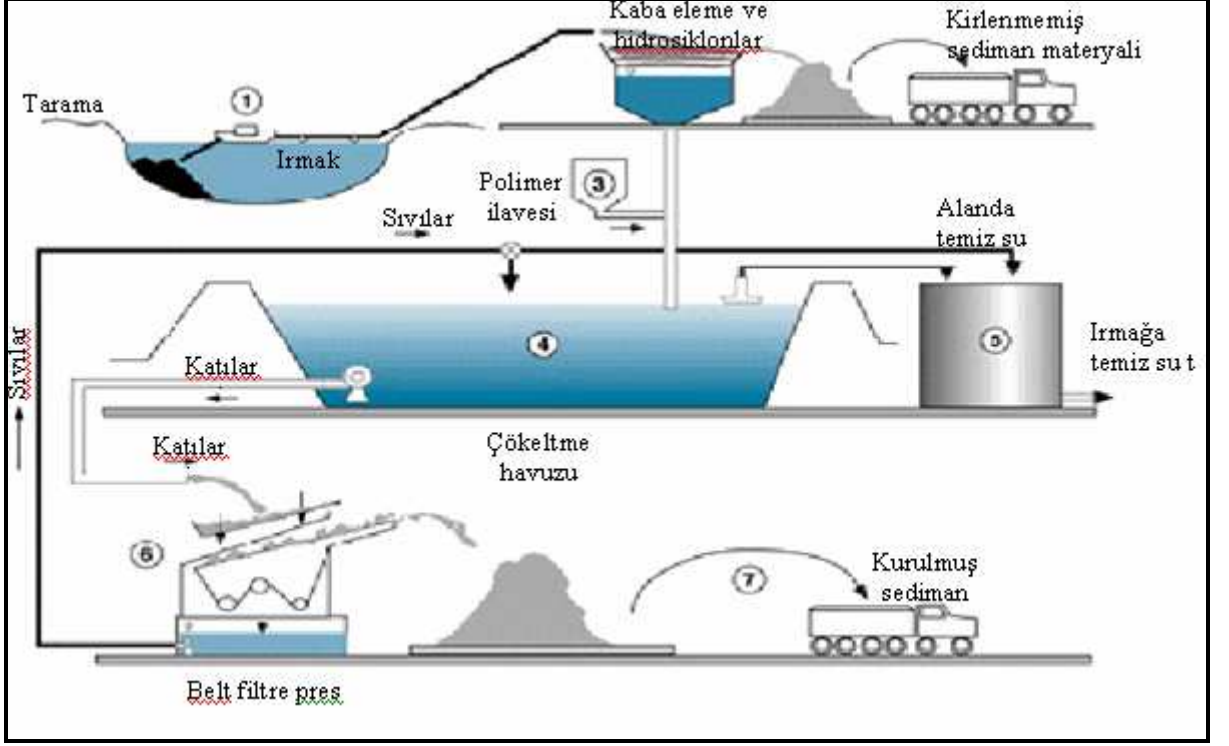


Şekil 2.5. Kirlenmiş Sedimanların Hidrolik Taranması
(<http://education.usace.army.mil/navigation/lessons/6/dredgels>)

2.2. Sediman Tabakasını Taşıma, Yığma ve Susuzlaştırma

Taranan sedimanlar, sıklıkla suyunun alınması (eğer gerekiyorsa) için uygun bir yere yığılması /susuzlaştırma için taşınır ve daha sonra sedimana ön arıtma, arıtma veya son düzenleme işlemleri uygulanmaktadır (Şekil 2.6) (USEPA, 1994; Foth ve Dyke, 2000). Projelendirme yapılırken öncelikle, sedimanın taranması, iyileştirilmesi veya arıtılması işlemlerinin maliyeti, çevresel risk değerlendirilmesi dikkatlice yapılarak sağlıklı ve güvenli planlamalar yapılmalıdır. Sedimanların taşınması sırasında karada veya suda kullanılan teknolojiler; boru hattı, mavna (şat), taşıma aracı, otoray, kamyon / römorkdur. Taranmış sedimanların suyu alındıktan sonra suyun kalitesine bağlı olarak deşarjdan önce arıtılması gerekebilir. Suyun arıtma içerdiği durumlarda tarama

projesinin maliyeti de artmakta, bu kapsamda tarama operasyonlarını belirlemede, ekipman seçiminde ve su arıtım fiyatlarının belirlenmesinde dikkatli planlama yapmak gerekmektedir.



Şekil 2.6. Taranmış Kirli Sedimanların Taşınması, Yığılması ve Susuzlaştırılması (Foth ve Dyke, 2000)

2.3. Sediman Arıtım Teknolojileri

Kirlenmiş sedimanların arıtımı tek proses olmayıp; ön arıtma, arıtma çalışmaları, ve/veya sedimandan çıkan suyu arıtma / artıkların ayrılması gibi tüm taranmış sedimanların temizlenmesinde uygulanan işlemlerdir. Bu arıtma prosesleri farklı pilot ve büyük ölçekli arıtma yapılmakla birlikte, oldukça pahalı dünyada hala sınırlı bir şekilde uygulanan proseslerdir (USEPA, 2005). Taranmış sedimanların arıtım teknolojileri Çizelge 2.1’de verilmektedir.

Çizelge 2.1. Taranmış Sedimanları Arıtma Teknolojileri (SedNet, 2004)

PROSESİN TEMEL İLKELERİ	
1. Taşıma	1. Açık Sularda Düzenleme
	2. Enjeksiyonla Tarama
2. Mekanik Ayırma	1. Sınıflandırma
	2. Düzenleme
3. Susuzlaştırma	1. Buharlaştırma
	2. Mekanik Susuzlaştırma
4. Kirleticilerin Ayrılması	1. Kimyasal Ekstraksiyon
	2. Termal Desorpsiyon
5. Kirleticilerin Yok Edilmesi	1. Biyolojik Redüksiyon
	2. Kimyasal Oksidasyon
6. Kirleticilerin İmmobilizasyonu	1. Kimyasal İmmobilizasyon
	2. Termal İmmobilizasyon
7. Düzenleme	1. Su –altında Sınırlamak
	2. Toprakaltı Düzenlemeler

Ön arıtma, son arıtma veya düzenlemeler yapılmadan önce sedimanın fiziksel ve kimyasal durumlarını daha iyi hale getirilmesi için modifiye edilmesidir; sedimanın taşınması, arıtımı veya sınırlı düzenlemelerin yapılması sırasında sedimanın hacim ve/veya ağırlıklarının azaltılması için suyunu alma veya büyük ayırma işlemlerinin (kil, silt, kum, organik madde gibi) yapıldığı procestir.

Arıtma, sedimanın kompozisyonuna ve kirletici konsantrasyonuna bağlı olarak, gerekli düzenlemeler yapılmadan önce kirleticilerin hacmi, hareketliliği, toksisitesinin azaltılması için sedimanın arıtımı gerekli olabilir. Genellikle arıtma prosesleri; sedimanın hacminin azaltılması veya sedimanın solidifikasyonu/stabilizasyonu veya sedimandan kirleticilerin ekstraksiyonu, detoksifikasyonu ve/veya kirleticilerin yok edilmesiyle birlikte, sedimanın toksisitesinin, hareketliliğinin azaltılması için de uygulanabilir (USEPA, 2005). Kirilenmiş sedimanların arıtımı için kullanılan teknolojiler; termal (yok etme veya desorpsiyon), immobilizasyon (solidifikasyon/stabilizasyon) ekstraksiyon ve/veya yıkama, kimyasal ve biyolojik yöntemlerdir.

Biyoremediasyon; mikrobiyolojik proseslerde toksik veya toksik olmayan formları azaltmak, kirleticilerin transferi veya parçalanması için kullanılan proseslerdir. Son yıllarda, sedimandaki bazı organik bileşikleri parçalamada teknolojik olarak uygulanmaktadır.

Kimyasal arıtma; taranmış sedimanlardaki kirleticilerin yok edilmesi amacıyla taranmış sedimanlara kimyasal ajanlar ilave edilerek kirleticilerin yok edilmesi veya toksisitesinin azaltılması için uygulanan proseslerdir.

Ekstraksiyon/Yıkama; Ekstraksiyon prosesleri, organik kirleticileri ve bazı durumlarda sediman partiküllerinden metal kirleticileri geri almak için kullanılır. Sedimanların yıkanması, su çözücü bileşen olarak kullanıldığı zaman, ekstraksiyon prosesi olarak kullanılır. Ekstraksiyon ve yıkama, genellikle deşarj yapılmadan önce uygulanan yöntemlerdir.

İmmobilizasyon veya Solidifikasyon / Stabilizasyon; genellikle immobilizasyon, kirleticilerin sızmamaları için, çimento ve kireç gibi bağlayıcı maddeler taranmış sedimanlara ilave edilerek, sedimanın fiziksel ve/veya kimyasal karakteristikleri değiştirilerek solidifikasyon/stabilizasyon gibi işlemler uygulanmaktadır. İlave edilen bağlayıcı maddeler, kirleticileri katı madde içerisinde hapis ederek, kirleticileri sabitleyerek, su içerisindeki konsantrasyonunu azaltmaktadır

Termal Arıtma; termal teknolojiler, kirleticileri yok etmek için, taranmış kirli sedimanları yüzlerce veya binlerce derece sıcaklıkta ısıtılarak, termal desorpsiyon, piroliz, yakma gibi süreçler içermekte, enerji maliyeti oldukça yüksektir. Termal arıtımda toksik metaller giderilemez. (Seager ve Gardner, 2005)

Partikül Büyüklüğüne Göre Ayırma; Bu yöntemde kaba materyallerden, ince materyaller fiziksel elemeye partikül büyüklüğüne göre ayrılmaktadır. Bu yöntem arıtma yapılmadan önce ön arıtım işlemi gibi düşünülebilir.

Akan Suyu Arıtma/ Kalıntı Eldesi; Genellikle taranmış kirli sedimanlardan sıvı, katı ve gaz atıklar meydana gelebildiğinden tarama işleminin seçimi, dizaynı ve uygulanması sırasında bunların arıtılması gerektiği planlanmalıdır. Maliyeti belirlenmeli ve bu işlemin düzenli uygulanması gerekmektedir (USEPA, 2005).

2.3.1. Arıtılmış Sedimanların Yararlı Kullanımı

Çevresel tarama prosesleri sonucunda arıtılmış veya arıtılmamış sedimanların uzaklaştırılmasında ve yönetim planında gelecekte çevreye zarar vermeden yararlı kullanım alanları seçilebilir (Şekil 2.7). (Besten, 2008). Özellikle düzenleme işlemlerinin fiyatı çok yüksek olduğu yerlerde, eğer sedimanın fiziksel ve kimyasal özellikleri de uygunsa yararlı kullanım için önemli ekonomik kazanç sağlanabilir

(USEPA, 2005). Yararlı kullanım alanlarının uygun olduğu yerler; habitat restorasyonu, parklar ve restorasyon, binaların doldurulması, katı atıkların üzerine sağlıklı bir şekilde örtülmesi, maden ocaklarının restorasyonu, bina materyalleri (mimari kiremit gibi), plajların (temiz kum fraksiyonları için) canlandırılmasında kullanılmaktadır (USEPA, 2004).



Şekil 2.7. Taranmış Kirlı Sedımanların Farklı Alanlarda Yararlı Kullanımı (Besten, 2008)

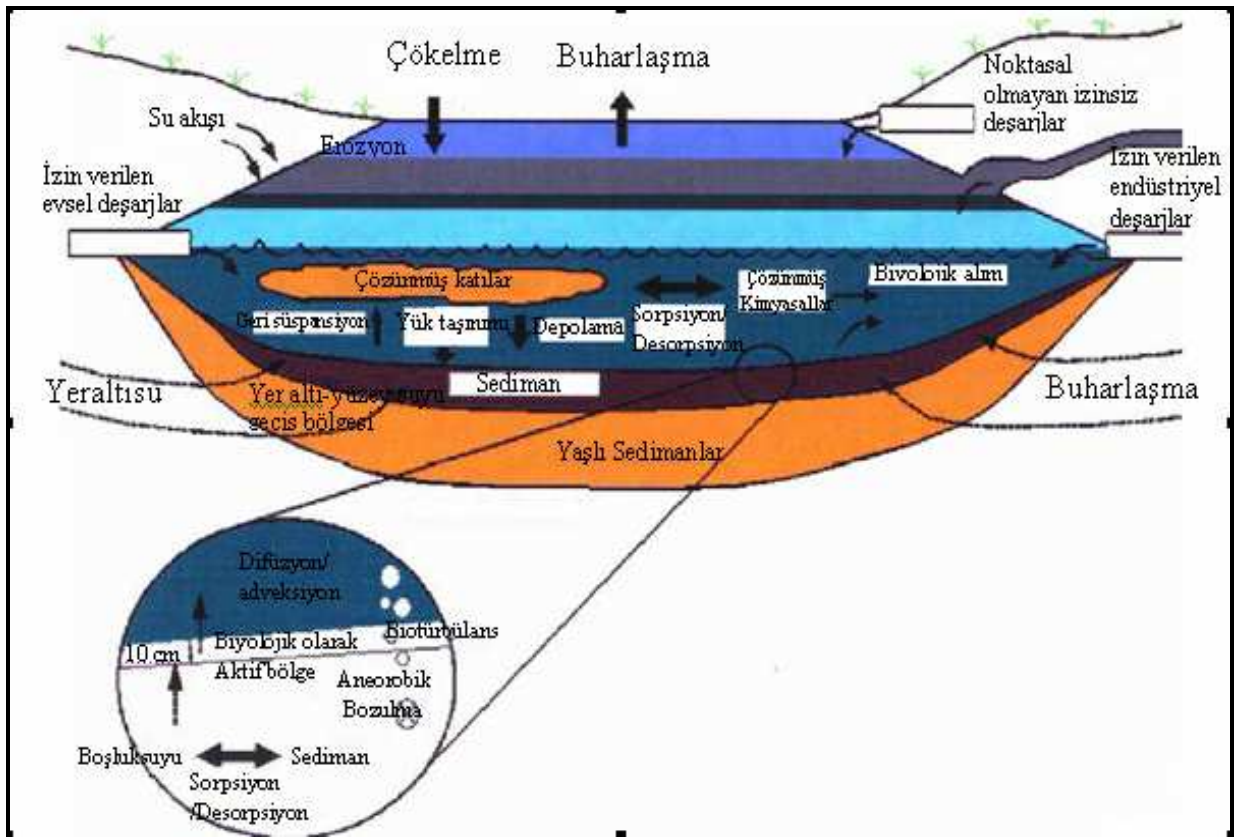
2.4. Sedimanda Ağır Metaller

Sedıman, mineral ve organik kaynaklı göl, haliç, ırnak ve okyanus diplerinde bulunan katı partiküllerdir. Partiküllerin çoğu, su ve buzla taşınmaktadır. Sedımanlar sucul çevrelerdeki kirleticilerin hem saklandığı hem de taşındığı yerdir (Singh ve ark., 2005). Sedıman, organik maddeler, demir oksitler, karbonatlar ve boşluksuyu içermektedir. Sedıman, heterojendir ve organik madde, su içeriği, yoğunluk ve partikül büyüklüğü gibi parametrelerle karakterize edilebilirler. Kirleticiler, yüksek yüzey alanına ve organik madde içeriğine sahip olduklarından küçük partikül parçacıklarına

adsorbe olma eğilimindedirler Metaller, sülfürlerle birleşerek sediman tabakasında gözlenmektedir. (Mulligan ve ark., 2001b).

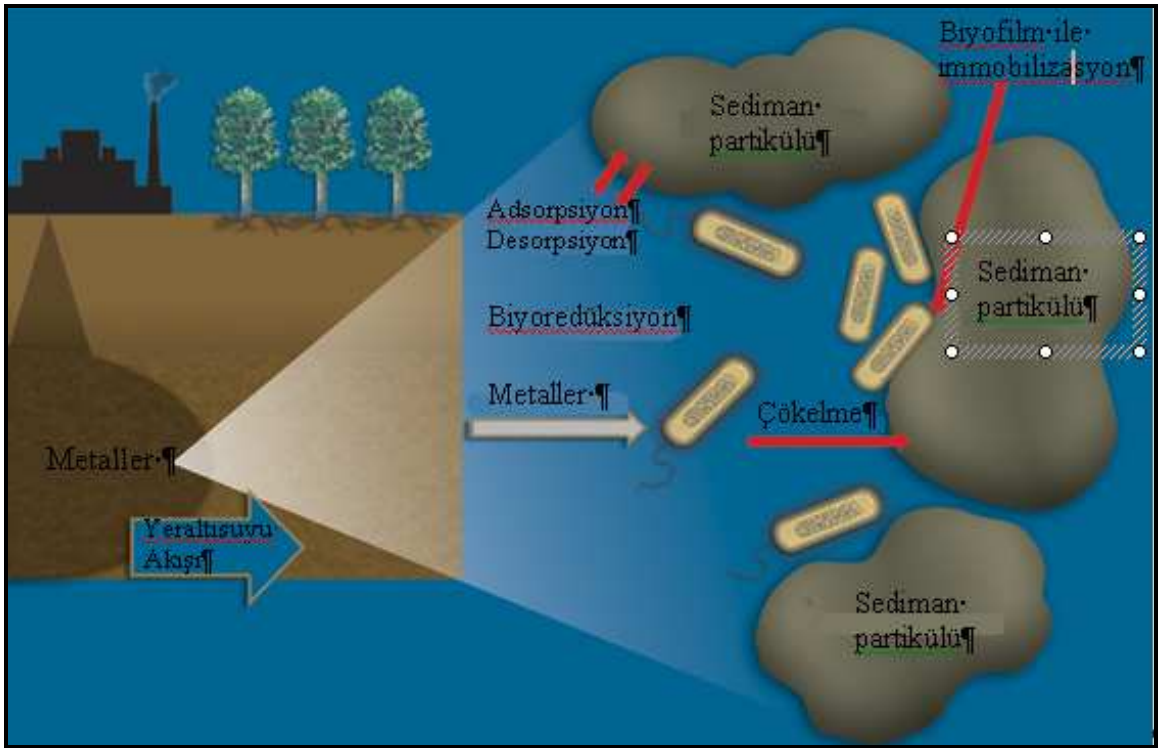
Sucul sedimanlarda ağır metal kirliliği, endüstriyel alanlarda ve yerleşimin olduğu yerlerde çok önemli bir çevresel problemdir (Löser ve ark., 2001). Metallerin kaynakları, evsel ve endüstriyel atıklar, atmosfer, yağışlar, erozyon, tarımsal kaynaklar, katı atıklar ve litosferdir (Alomary ve Belhadj, 2007; Singh ve ark., 2005). Şekil 2.8’de ağır metallerin kaynakları, sucul ortama taşınımları ve fizikokimyasal dağılımları görülmektedir. Ağır metaller farklı yollarla çevreye girebilir, biyolojik olarak parçalanmaz ve dayanıklılık gösterirler. Metaller, sucul çevreye doğal ve antropojenik kaynaklarla girmektedir. Metaller, yeraltı sularına sızarak, veya göl ve ırmaklarla yağışlarla gelerek katı maddeye adsorbe olabilmektedir (Mulligan ve ark., 2001a).

Genel olarak sucul sistemlerdeki ağır metallerin %90’ından fazlası, askıda madde ve sedimanlar üzerine bağlı bulunmaktadır. Çözülmüş ve zayıf derecede adsorblanmış ağır metaller, sucul organizma ve bitkiler tarafından kolaylıkla kullanılabilir ve böylece biyolojik zincire katılabilirler.



Şekil 2.8. Ağır Metallerin Sucul Ortama Taşınımları ve Fizikokimyasal Dağılımları (Stern, 2004)

Ağır metaller su ve sedimanda değişik formda bulunabilirler.(Mulligan ve ark., 2001a). Metallerin önemli bir kısmı sediman partikülleri üzerine bağlanabilir ve bunlar sadece belirli şartlar altında serbestlik kazanarak hareket edebilirler (Şekil 2.9). Heterojen yapıda birbirine benzemeyen partiküller içeren sedimanlar, farklı organik ve inorganik bileşiklerle birleşerek kompleks oluşturabilirler (Alomary ve Belhadj, 2007). Ağır metallerin sedimanlardan hareketini etkileyen en önemli faktörler, pH ve redoks potansiyelidir Sedimandaki ağır metallerin sürekli araştırılması, su analizlerinde gözden kaçabilen kirliliğin ortaya çıkmasına yardım etmektedir (Theofanis ve ark., 2001).



Şekil 2.9. Ağır Metallerin Sediman Partikülüne Bağlanması
(<http://genomics.energy.gov/gallery/gtl>)

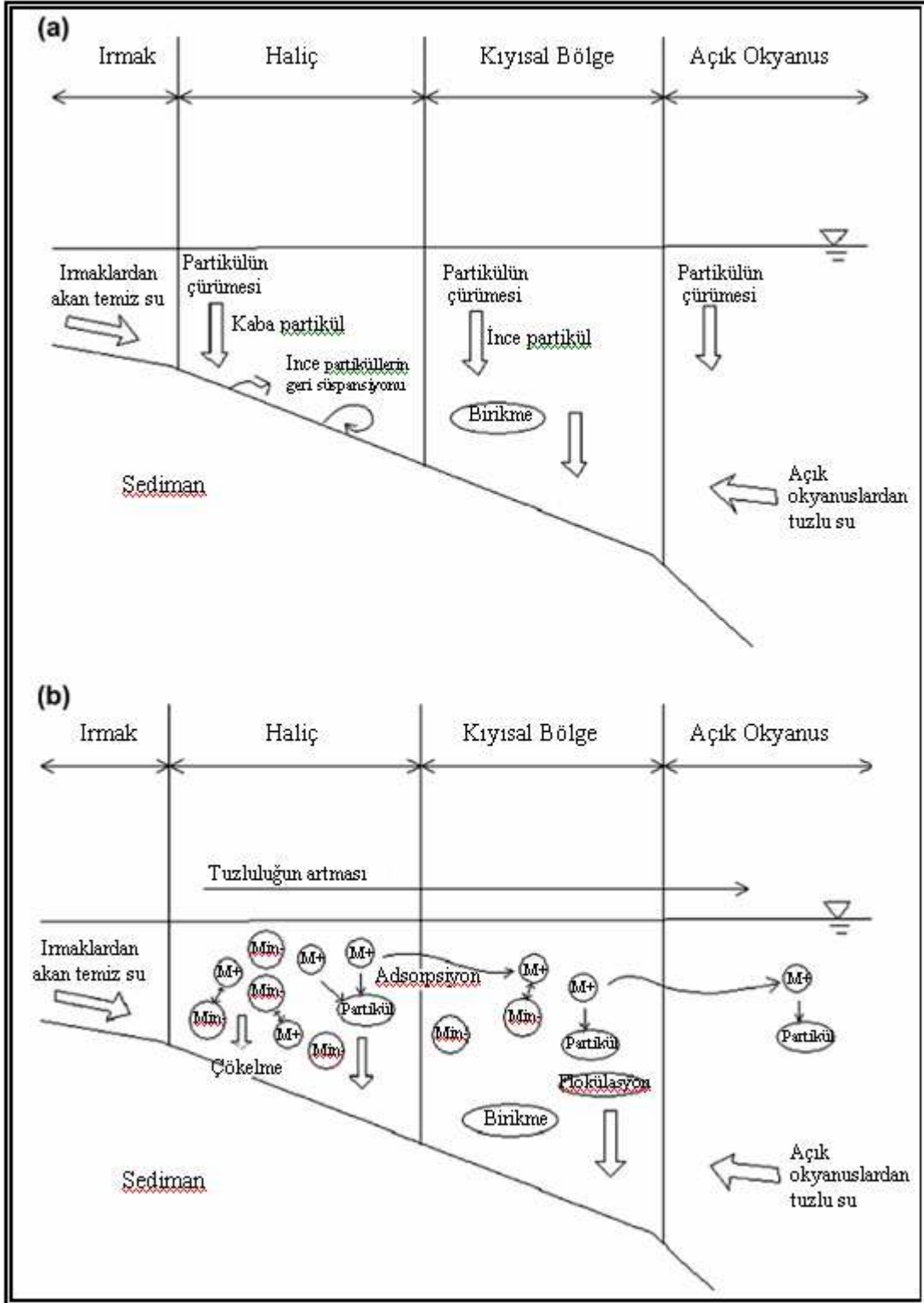
Sedimanda ağır metaller iki yönden önemlidir; ilk olarak civa, kadmiyum ve kurşun gibi ağır metaller çoğu organik kirleticilere zıt olarak, doğal prosesler tarafından su ekosistemlerinden genellikle uzaklaştırılmazlar. İkinci olarak, birçok ağır metal humik ve mineral maddelerde birikirler. Civa, kadmiyum, arsenik, bakır gibi ağır metaller ve diğer birçok türleri dip sedimanında birikmeye başlarlar. Genel olarak kirlenmiş sedimanlarda, ağır metallerin, ince partikül tanecikleri üzerine bağlandığı

gözlenir ve böylece, su ortamındaki antropojenik kirliliğin derecesi tam olarak tayin edilebilir.

Ağır metaller, sedimandan kimyasal ve biyolojik prosesler ile su kolonuna geri salınabilmektedir (Förstner, 1984). Sedimandaki metal kirleticilerinin birikimi, etrafındaki alanlar için ciddi çevresel problem oluşturmaktadır. Sedimanda metal kirliliği, su kalitesini ve sucul organizmalarda metallerin biyoakümülyasyonunu ve biyoasimilasyonunu etkileyerek, insan sağlığı ve ekosistem üzerinde uzun süreli etkileri olmaktadır. Kıyı alanlarında su kalite yönetim için yaklaşımlar ve kirlilik kontrolü stratejilerini geliştirmek için, sedimandaki ağır metallerin jeokimyasal dağılımları ve akümülyasyon mekanizmasını anlamak oldukça önemlidir. İnsan aktiviteleri ile ağır metaller büyük ölçüde çevreye dağılmaktadır (Ip ve ark., 2007). Kıyı deniz çevrelerinde ağır metaller kirliliği, ırmak ve haliçlerle birleştiği noktalarda kirliliğin kaynaklarını oluşturmaktadır. Şekil 2.10'da ağır metallerin, ırmaklardan haliçlere, deniz ve okyanus çevrelerine doğru taşınması görülmektedir. Şekil 2.10(a)'da ırmak ve haliçlerden açık okyanuslara, ağır metallerin fiziksel taşınımı, Şekil 2.10(b)'de ise kimyasal taşınımını göstermektedir. Deniz kıyı alanlarında antropojenik metaller, ırmak ve haliç yakınlarında insan faaliyetleri, endüstriyel ve kentsel gelişmeler, madenler gibi karasal orjinli kaynaklardır (Morton ve Blackmore, 2001). Sedimanın partikül büyüklüğü, kıyı alanlarında ağır metallerin dağılımında önemli bir faktördür. Genellikle, iri partiküller, kuartz ve feldspars gibi jeolojik mineralleri içermektedir. Bu fraksiyonda ağır metallerin büyük özelliği, katı kristal halde (genellikle düşük konsantrasyonda) ve çevresel olarak hareketli değildir. Diğer bir yandan, kil ve kolloid materyaller gibi ince partiküller yüzey-aktif ve organik madde içeriği ve yüzey tabakalarında Fe/Mn oksitleri bulunmaktadır. İnce partiküller, haliç ve kıyı sedimanlarında ağır metallerin birikiminde önemli rol oynamaktadır (Ip ve ark., 2007; Li ve ark., 2001).

Ağır metaller, sucul ekosistemde hem çözülmüş hem de katı formda bulunmaktadır ve çoğu biyojeokimyasal döngüde önemli rol oynamaktadır. Bu metaller hızlı ve etkili bir şekilde sedimanlara taşınmakta ve sediman yüzey partikülü üzerine adsorpsiyon, çökelme ve biyojenik materyallerle birleşme olabilmektedir (Valdes ve ark., 2005). Metaller, Endüstriyel aktivitelerin bir sonucu olarak sedimanlar, Al, Ni, Cd, Mn, Zn, Pb, Cu, Fe, Cr ve V gibi metallerle kirlenmektedir ve antropojenik aktiviteler ile bu metallerin ilişkisini belirlemek su ve sediman kalite izleme ve değerlendirme

çalışmaları açısından oldukça önem taşımaktadır (Burton ve ark., 2006; Valdes ve ark., 2005).



Şekil 2.10. Haliçlerden Açık Okyanuslara Ağır Metallerin Taşınması (Ip ve ark., 2007)

Kadmiyum (Cd)

Kadmiyum +2 oksidasyon basamağına sahip bir metaldir. Kadmiyum, gümüş-beyaz, hafif-mavi, parlak bir metaldir ve erime sıcaklığı, 321 °C ve kaynama sıcaklığı 767 °C'dir. Bu element, klorür ve sülfat tuzları suda çözünmesine rağmen suda çözünmez (USPHS, 1993). Kimyasal olarak çinkoya benzerdir ve doğal olarak sülfür cevherlerinde çinko ve kurşunla birlikte bulunmaktadır. Elektrokaplama endüstrisi en büyük kadmiyum atığı kaynağıdır. Diğer başlıca kaynakları boya, metal alaşımlama, seramik üretimi, tekstil ve kimyasal madde endüstrisi ile maden drenajları, fosfatlı gübre endüstrisi, nükleer reaktörlerdir (WHO, 2004).

Kadmiyumun sudaki çözünürlüğü, suyun asiditesine ve redoks potansiyeline önemli ölçüde bağlıdır. Özellikle pH ve redoks potansiyeli gibi fizikokimyasal şartlar değiştiğinde, kadmiyumla kirlenmiş sedimanların taranması ve düzenlenmesi esnasında sedimanda veya askıdaki partiküllerde bulunan kadmiyum, ortamın asiditesi arttığında çözünür forma dönüşmektedir.

Kadmiyumun küçük miktarları, minerallerin doğal girdisiyle birlikte çevreye dağılmaktadır. Fakat kadmiyumun çoğu, fosfatlı gübreleme uygulamaları veya kanalizasyon atıkları, metal içerikli ürünlerin boşaltılması, yakıtın yanması, maden alanlarından deşarjlar gibi insan faaliyetleri sonucu yayılmaktadır (Eisler, 2000). Kirlenmemiş alanlarda ve biyolojik olmayan bölümlerde kadmiyum yükleri, litosferde ve okyanus rezervuarlarındaki önemli bir şekilde dağılım göstermektedir. Kirlenmemiş alanlarda belirlenen kadmiyum konsantrasyonları ($\mu\text{g/L}$ veya $\mu\text{g/kg}$): temiz suda 0.05 ile 0.2 oranında, kıyı sularında 0.05'in üzerinde, açık okyanus deniz suyunda 0.01 ile 0.1 oranında, ırmak ve göl sedimanlarında 5000'nin üzerinde, deniz sedimanlarında 30 ile 1000 arasında, volkanik kaynaklı olmayan topraklarda 10 ile 1000, volkanik kaynaklı topraklarda 4500'ün üzerinde ve havada ise 0.001 ile 0.005 $\mu\text{g/m}^3$ arasında değişmektedir (USPHS, 1993a).

Krom (Cr)

Yerkabuğuna geniş bir şekilde yayılmıştır. +2 ile +6 arasında oksidasyon basamaklarına sahiptir. Toprak ve kayalar çok az miktarda +3 krom içerirler. Başlıca krom bileşikleri Çizelge 2.2'de verilmektedir. Atık kromun en önemli kaynaklarından biri metal kaplama ve otomobil parçası üreten endüstrilerdir. Ayrıca krom ve tuzları deri endüstrisinde, katalizör, pigment ve boya, fungusit üretiminde, seramik ve cam

endüstrisinde, fotoğrafçılıkta ve korozyon kontrolünde kullanılmaktadırlar (WHO, 2004).

Krom (III) ve krom (VI) içeren bileşenlerin dağılımı, redoks potansiyeline, pH'ya oksitleyici, ve indirgeyici maddelerin mevcudiyetine, redoks reaksiyonlarının kinetiğine, krom (III) komplekslerinin oluşumuna veya çözünmez krom (III) tuzlarına ve toplam krom konsantrasyonuna bağlıdır. Çevrede, krom (VI) yaygın olarak CrO_4^{-2} (kromat) veya $HCrO_4^-$ (bikromat); krom (III) $Cr(OH)_n^{+(3-n)}$ olarak oluşmaktadır.

Çizelge 2.2. Krom bileşikleri ve özellikleri (WHO, 2004)

Bileşik	Moleküler Formül	Çözünürlük (g/L)
Krom	Cr	Çözünmez
Krom klorür	CrCl ₃	Çok az çözünür
Potasyum kromat	K ₂ CrO ₄	790
Kromit	Cr ₂ O ₃	Çözünmez
Krom (VI) oksit	CrO ₃	624

Suda krom (III), hidroksitleri ve kompleksleri formunda pozitif bir iyondur ve nispeten yüksek pH değerlerinde adsorbe olmaktadır. Yüzeysel sularında krom (III)'ün krom (VI)'ya oranı değişkendir. Genelde krom (VI) tuzları krom (III)'e oranla daha fazla çözünmektedir. Doğal yüzeysel sularının, toplam krom konsantrasyonu 0.5-2 µg/L ve çözünmüş krom içeriği 0.02-0.3 µg/L arasındadır. Yüzeysel sularının krom içeriği endüstriyel aktivitenin büyüklüğünü yansıtmaktadır. Yeraltı sularındaki krom konsantrasyonu düşüktür (<1 µg/L). Havadaki krom konsantrasyonu, aerosol formundadır, ıslak ve kuru partiküler halde çökelmektedir. Krom hem üç hem de altı değerlikli olarak atmosfere verilmektedir (WHO, 2004).

Krom, çevreye boşaltılan atıkların önemli bir bileşenidir ve evsel ve endüstriyel atıksu arıtma tesislerinde fazla miktarlarda bulunmaktadır. Kromun, sulu sistemlerdeki taşınımının ana kaynağı, atıksudaki partiküllerdir. Toprak ve sedimandaki krom, yaşayan organizmalara tehlike oluşturmayabilir; havadaki ve sudaki Cr⁺⁶ balıklar ve vahşi yaşam için tehlikelidir; atık çamur, tarım yapılan alanlara boşaltıldığı zaman, vahşi yaşam için ciddi tehlikelere yol açmaktadır. Kromla-kirlenmiş sedimanlarda, sediman-boşluksuyu arasından kromun geri salınmasıyla, sedimanlar, toksik kaynaklar olarak rol

oynamaktadır. Büyük göl sedimanlarında krom konsantrasyonlarına (kuru ağırlık) göre: <25 mg/kg ise kirlenmemiş sedimanlar, 25–75 mg/kg arasında ise orta kirlenmiş sedimanlar, >75 mg/kg ise ağır kirlenmiş sedimanlar olarak sınıflandırılmaktadır (Eisler, 2000).

Bakır (Cu)

Bakır doğal sularda oldukça yaygın bir ağır metaldir. Başlıca bakır bileşikleri ve özellikleri Çizelge 2.3’de verilmektedir.

Bakır önemli bir ısı ve elektrik ileticisidir. Su borularında, çatı kaplamalarında, ev eşyalarında, kimyasal ekipmanlarda, pirinç ve bronz gibi bazı alaşımlarda kullanılmaktadır. Bakır oksitler, klorürler, sülfatlar, etanatlar, bromürler ve karbonatlar; pestisit, fungusit, algisit yapımında, inorganik boyalarda, fotoğrafçılıkta, tohum dezenfektanlarında ve elektroformlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Endüstriyel atıksularda bakırın başlıca kaynağı metal temizleme ve kaplama banyolarını içeren endüstrileridir.

Tek değerlikli bakır sucul ortamlarda stabil değildir. Bunlardan sadece Cu_2O ve Cu_2S bileşikleri suda çözünmez ve belirli bakır (I) kompleksleri sucul ortamda stabildir. Sülfat ve klorürlü bakır tuzları düşük pH’lı sularda çözünmektedir; fakat normal alkaliniteye sahip sularda hidrolize olurlar ve çökelebilirler (WHO, 2004). Sedimanlarda bakır, kalıntı fraksiyonlarına değil, organik maddeye ve/veya sülfidlere bağlı formdadır. Bakırın, çözünebilirliği ve hareketliliği, organik madde minerilasyonu ile kontrol edilebilmektedir (Caplat ve ark., 2005).

Bakırın dört oksidasyon adımı gerçekleştirmektedir: Cu^0 , Cu^{+1} , Cu^{+2} ve Cu^{+3} ,dür. Elemental bakır, oksidasyon ajanları içeren organik ve mineral asitler ile hızlıca tepki vermektedir. Elemental bakır suda çözünmez. Deniz suyu ve sediman-boşluk suyu arasında serbest bakır iyonu (Cu^{+2}), çok hızlı bir şekilde olmakta ve bakırın inorganik türleri toksiktir; fakat serbest iyon konsantrasyonu, kompleks oluşturmaya karşı hassastır, doğal organik şelatlar ve yüksek tuzluluğun varlığında sucul biota kromdan daha az etkilenmektedir. Cu^{+3} doğal olarak oluşmaz, güçlü bir şekilde okside olurlar ve sadece birkaç bileşik oluştururlar; bu bileşiklerin hiçbirisinin çevresel önemi veya endüstriyel önemi düşünülemez (Eisler, 2000).

Temiz sularda bakır tuzlarının çözünürlüğü, suya çözünen maddelerin yoğunluğu, partiküllerin koagülasyon ve sedimentasyon oranı, çözülmüş organiklerin

konsantrasyonu, sertlik, suyun pH, sıcaklık ile değişmektedir ve indirgeyici şartlar altında ise bakırın çözünürlüğü azalmaktadır. Temiz suda bulunan bakır formları, jeokimyasal ve biyolojik proseslerin kontrolü için önemlidir. İyonik bakır (Cu^{+2}) ve bazı bakır hidroksil türleri, sucul yaşam için yüksek toksisiteyle ilişkilidir; ancak karbonat türleri (CuHCO_3^+ , CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{-2}$) diğer bakır komplekslerinden daha az toksiktir.

Çizelge 2.3. Bakır ve Bakır Sülfatın Bazı Özellikleri (Eisler, 2000)

Özellik	Bakır	Bakır Sülfat
Kimyasal ve diğer adları	Bakır	Bakır sülfat, mavi vitriol, , Roman vitriol, Salzburg vitriol, mavi bakır, bakır (II) sülfat
Kimyasal formülü	Cu	CuSO_4
Oksidasyon durumu	0	+2
Moleküler Ağırlığı	63.546	159.60
Renk ve Formu	Kırmızımsı, katı	Mavi kristaller
Erime noktası	1083.4 °C	>200 °C hafif bozulma
Kaynama noktası	2567 °C	650 °C'de CuO ile bozulma
Yoğunluk	8.92	3.603
<u>Çözünürlük</u>		
Organik	Çözünemez	143 g/L
Çözücüler	Çözünemez	Metanol çözülebilir, etanol ile hafif çözünebilir

Deniz suyunda, bakırın kimyasal türleri, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ve $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ 'dir ve deniz suyunda bu bileşikler toplam bakırın %65'ini oluşturmaktadır. Deniz suyunda baskın bakır türleri, pH oranına bağlı olarak değişmektedir ve bakır hidroksit ve bakır karbonat ve bakır (II) formları şeklinde deniz suyunda bulunmaktadır. Deniz ekosistemlerinde bakırın toksisitesi ve biyokullanılabilirliği, bakırın oksitlenmesi ve diğer sentetik şelatların yağda çözünmesi ile gerçekleşmektedir (Bryan ve Langston, 1992).

Sediman-boşluk suyundaki bakır konsantrasyonu, su kolonunda çözülmüş bakır konsantrasyonları ile pozitif olarak ilişkilidir (Ankley, 1993). Nispeten kirlenmemiş anoksik sedimanlarda, özellikle düşük pH şartlarında, sedimana-bağlı midyeler bakırı depolama-beslenme amaçlı olarak kullanılabilir (Bryan ve Langston, 1992). Sediman-su

arasındaki, bakır artışı ile ve uçucu asit sülfid içeriğinin artmasıyla, deniz sedimanlarından bakırın biyokullanılabilirliği olmaktadır .

Toprak, su, sedimanlar ve diğer abiotik materyallerde bakır konsantrasyonları, özellikle kentsel alanlar, bakır maden fabrikaları, madenler, evsel ve endüstriyel atıksu deşarjları, bakıra-dayalı fungusitlerin uygulandığı tarımsal topraklar gibi alanlarda insan aktivitelerinin bir sonucu olarak yayılmaktadır. Abiotik materyallerde, maksimum bakır konsantrasyonu, havada $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, yer altı suyunda $5 \mu\text{g}/\text{L}$, yağmur suyunda $12 \mu\text{g}/\text{L}$, siyah yumuşak kaya $300 \text{ mg}/\text{kg}$ (kuru ağırlık), deniz sedimanlarında $6500 \text{ mg}/\text{kg}$ (kuru ağırlık), topraklarda $7000 \text{ mg}/\text{kg}$ (kuru ağırlık) ve evsel atık çamurlarda $7700 \text{ mg}/\text{kg}$ civarında değişim göstermektedir (Ankley, 1993).

Kurşun (Pb)

Kurşun, kilogram başına 13 mg 'lık değeriyle yer kabuğunda bulunan en yaygın ağır metaldir. Doğada kurşunun çeşitli stabilleri mevcuttur. Fazlalık sırası Pb^{208} , Pb^{206} , Pb^{207} ve Pb^{204} biçimindedir (WHO, 2004). Kurşun, kirletici metaller arasında potansiyel olarak en büyüğü olarak kabul edilir ve EC (European Commission) “ Kara Liste Madde” olarak sınıflandırmaktadır. Bu metal için, atmosferden girişler önemli bir kirlilik kaynağı yoludur (Todorov, 2003). Kurşun, sucul çevrelere evsel ve endüstriyel atıklar, atmosferik depolanma, doğal kurşun mineralizasyon alanlarında havalandırma proseslerinden ve yerleşim alanlarından boşaltımlarla olmaktadır (Eisler, 2000). Kurşun, ticari olarak kullanılan ağır metaller arasındadır ve insan sağlığına toksik etkilere neden olarak hızlı bir şekilde çevrede dağılım göstermektedir (Wong, 2005).

Kurşun, akü, lehim, alaşım, pigment, kablo kınlanması, pas inhibitörleri, cephaneye, sırlama ve plastik stabilözerlerde kullanılmaktadır. Tetraetil ve tetrametil kurşun, araç yakıtlarında vuruntu önleyici olarak geniş kullanımlarından dolayı önemlidir. Bu nedenle eksoz emisyonlarıyla doğadaki kurşun konsantrasyonu büyük ölçüde artmaktadır. Yapılan çalışmalarda; yağmur sularındaki kurşunun coğrafik modelinin yüzey sularındaki kurşun içeriğinde önemli bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur (WHO, 2004).

Kurşun birincil olarak sülfür veya oksitleri formunda kayalarda oluşmakta ve kurşunlu minerallerin çözünmesinin bir sonucu olarak da doğal sularda $0.4\text{--}0.8 \text{ mg}/\text{L}$ arasındaki konsantrasyonlarda kurşun bulunmaktadır. Kurşun hidroksit ve karbonatlarının çözünürlükleri, doğal sularda mevcut kurşun konsantrasyonunun

kontrolünü sağlamaktır. Çözünürlük sınırı alkali sulara düşüktür. 100 mg/L'den fazla bikarbonat derişimi ve pH değeri 8 olan içme sularında kurşun bulunabilmektedir (WHO, 2004).

Sedimanlar, kurşunun en büyük rezervuarıdır; birincil rezervuarları ise boşluksuyu ve topraklardır. Sedimanlar, sadece kurşunun saklandığı yerler değil, sucul biota için kurşunun bir kaynağı olarak rol oynayabilmektedir. Kurşun, çoğu zaman anyonlar ile çökelmektedir; desorpsiyon ve diğer katyonlar ile yer değiştirmesi oldukça yavaştır. Bazı asidik göllerde, partiküler kurşunun depolanması, özellikle pH arttığı zaman, alüminyum ve karbonun depolanması ile güçlü ilişkisi vardır. Sedimanlarda, pH birden azaldığı veya iyonik kompozisyonlarda değişiklik olduğu zaman kurşun hareketlidir ve geri salınmaktadır (Eisler, 2000).

Dünyada biyolojik olmayan materyallerde ortalama kurşun konsantrasyonları, atmosferik ve diğer hidrosferik bölümlerden, sedimanlarda (47.000 µg/kg), topraklarda (16.000 µg/kg) ve sediman-boşluk sularında (36 µg/kg) daha yüksek konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Doğal su ortamına giren kurşunun çoğu, karbonatlar veya hidroksitler formunda bulunmakta ve sediman yataklarında çökelmektedir. Sedimanlarda kurşun, organik fraksiyon ve/veya sülfidler ile güçlü bir şekilde bağ oluşturmaktadır. Ayrıca bu element, sedimanların kalıntı fraksiyonlarına da güçlü olarak bağlanmaktadır (Caplat ve ark., 2005).

Çinko (Zn)

Çinko, güçlü asitlerle hızlıca çözünebilir mavi-beyaz renkli metallendir. Çizelge 2.4'de, çinko, çinko klorür ve çinko sülfatın fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmektedir. Çinko hemen hemen bütün volkanik kayalarda az miktarda bulunmaktadır. Birincil çinko filizleri sülfürlü bileşiklerdir. Çinko korozyona dirençli alaşım ve pirinç üretiminde, demir ve çelik ürünlerinin galvanizlenmesinde, beyaz pigment olarak kauçukta ve pestisit yapımında kullanılmaktadır. Ayrıca kağıt, boya, metal işleme ve kaplama endüstrilerinin atıksularında da bulunmaktadır (WHO, 2004). Doğada, sülfid, oksit veya karbonat olarak oluşmaktadır. Çinko ligandları, asidik ve nötral çözeltilerde çözünebilir, bu yüzden çinko çoğu doğal sulara hızlıca taşınmaktadır, fakat çinko oksit bileşiği endüstride yaygın olarak kullanılmakta ve çoğu çözücülerde düşük çözünürlüğe sahiptir. Sucul sistemlerde çinkonun hareketliliği, kompleks ligandların konsantrasyonu, tuzluluk, pH, partiküler demir ve mangan konsantrasyonları

ve çözülmüş maddelere bağlıdır ve sediman yatakları ve askıdaki maddelerin bir kompozisyonudur (USEPA, 1980).

Doğal yüzey sularında çinko konsantrasyonu genelde $10\mu\text{g/L}$ 'nin altında, yer altı sularında $10\text{--}40\ \mu\text{g/L}$ arasında değişmektedir. Çinkonun kimyasal davranışı, kadmiyumunkine çok benzerlik göstermektedir. Her iki metalde suda +2 oksidasyon basamağında bulunmaktadır. Çinko klorür ve çinko sülfat suda daha fazla çözünmekte ve hidrolize olarak ortamın pH'sını düşürmektedir.

Deniz suyunda çinko, çözülmüş halde, yüzeylerdeki partiküllere adsorpsiyon veya katı halde çökme şeklinde bulunmaktadır. Sucul çevrelerde bulunan çinkonun çoğu, demir-mangan hidroksitleri, kil minareleri, organik materyallere bağlanmakta ve sonuç olarak sedimanlarda bulunmaktadır (USEPA,1987). Çinko sedimanlarda, çökelmiş olarak, çinko hidroksit, demir ve mangan hidroksit çökeltileri, çözünmeyen organik kompleksler, çözünmeyen sülfidler ve diğer formları şeklinde bulunmaktadır. Sedimanda oksitlenme durumlarındaki değişiklik olduğunda, çözünebilir çinko hareketlenmekte ve geri salınmaktadır: ancak sedimanlardaki çinkonun farklı formlarının biyokullanılabilirliği büyük ölçüde değişmektedir ve taşınım mekanizmasını anlayabilmek güçtür (USEPA, 1980). Sedimanlarda çinko daha çok kalıntı olmayan faza bağlıdır ve çinkonun çözünlülüğü anoksik tabakadaki adsorpsiyon prosesleri veya tekrar çökmesine bağlıdır (Caplat ve ark., 2005).

Biyolojik olmayan örneklerde toplam çinko konsantrasyonları; suda $40\ \mu\text{g/L}$, toprak ve sedimanlarda $200\ \text{mg/kg}$ ve havada $\mu\text{g/m}^3$ 'ü aşmaktadır. Antropojenik aktivitelerle ağır kirlenmiş çevrelerde, suda $99\ \text{mg/L}$, sedimanlarda $118\ \text{g/kg}$, toprakta $5\ \text{g/kg}$ ve atmosferde $0.84\ \mu\text{g/m}^3$ içermektedir.

Çizelge 2.4. Çinko, Çinko Klorür ve Çinko Sülfatın Bazı Özellikleri (Eisler, 2000)

Özellik	Çinko	Çinko klorür	Çinko sülfat
Formül	Zn	ZnCl_2	ZnSO_4
Moleküler Ağırlığı	65.38	136.29	161.44
Erime noktası °C	419.5	290	600'de bozulmalar
Kaynama noktası °C	908	732	-
Yoğunluk	7.14	2.907	3.54
Fiziksel durumu	Mavimsi-beyaz parlak katı	Katı beyaz granüller	Renksiz katılar
Çözünürlük	Suda çözünemez, asetik asit ve alkalide çözünebilir	Suda $61.4\ \text{g/L}$, alkol $769\ \text{g/L}$, gliserin $500\ \text{g/L}$	Suda çözünebilir, alkolde hafif çözünebilir

Nikel (Ni)

Nikel gümüş-beyaz bir metaldir. Oldukça sert olup, periyodik cetvelde geçiş metalleri arasında yer almaktadır. Nikel yüksek elektrik ve termal iletkenliğe sahiptir ve -20 °C ve +30 °C arasında çevresel sıcaklıklarda korozyona karşı dayanıklıdır. Metalik nikel sert, gümüş beyazı renge sahip ve parlaktır. Ayrıca, erime sıcaklığı 1455 °C, kaynama sıcaklığı ise 2732 °C'dir. Suda ve amonyum hidroksitte çözünmez, seyreltik nitrik asit veya kral suyu ile çözünebilir ve hidroklorik asit, amonyum hidroksit ile ise hafif çözünebilmektedir (Eisler, 2000). Genelde pentlandit içinde demir ve sülfür, milerit içindeki sülfür ile nikelinin içinde arsenik ile birlikte bulunur. Nikelin oksitlenmiş hali genelde +2 değerlidir ancak 0, +1, +3, +4 değerlikleri olarak da bulunmaktadır. Bununla birlikte +6 değerlikli nikelin varlığı da mümkün olabilmektedir (WHO, 2004).

Nikel, biyosferde her yerde bulunan bir elementtir. Nikel, hem doğal hem de insan kaynaklı çevreye yayılmaktadır ve biyosferde, toprak, su, hava ve sedimanlarda bulunmaktadır (Demir ve ark., 2005). Sucul ve karasal ekosistemlerde nikel yükleri, insan aktiviteleri ile maden alanları, maden eritme, saflaştırma prosesleri, fosil yakıtların yakılması, atık yakma, hurda geri kazanma alanlarından çevreye yayılmaktadır (Eisler, 2000).

Nikel, atmosferde depolanması, kayalar ve toprakların fiziksel ve kimyasal parçalanması ve evsel ve endüstriyel atıkların boşaltımları ile sucul ortama girmektedir. Nikelin sudaki antropojenik kaynakları, ilk olarak nikel ürünleri, metalurji prosesleri, yakma, fosil yakıtların yanması ve kimyasal katalitik ürünlerdir (USEPA, 1986). Nikel, doğal veya insan kaynaklarından yaşayan organizmalarla, biyolojik taşınım mekanizmalarından fiziksel ve kimyasal prosesler ile geçerek dağılım göstermektedir. Toprakta nikelin kaynakları ise, atık çamurların uygulanması gübreleme gibi uygulanması veya evsel atık çamurların boşaltılması, saflaştırma işlemleri ve maden dökme tesisleri emisyonlarıdır. İkincil kaynakları, otomobil emisyonları, elektrik güç tesisleri emisyonlarıdır. Jeolojik materyallerin aşınması veya erozyonu ile toprağa nikel girdisi ve asit yağmurları ile bitkilerden topraklara nikel özütleme olabilmektedir (WHO, 2004). Nikelle kirlenmiş alanlarda, bitkiler nikeli biriktirmektedir ve yüksek nikel konsantrasyonlarında bazı türlerin büyümesini geriletmektedir. Nikelin fiziksel ve kimyasal formları ve onun tuzları, biyokullanılabilirliği ve toksisiteyi fazlaca etkilemektedir (Eisler, 2000).

Nikel konsantrasyonları, hava, su, toprak, sediman ve diğer abiyotik materyallerde: atık çamurlarda, kömür uçucu küllerinde, atıksu deşarjlarında, maden drenajlarında bulunmaktadır. Nikelin abiyotik materyallerde maksimum konsantrasyonları ise; havada aşırı maruziyet şartlarında 15.300 ng/L, deniz suyunda 19.2 µg/L, yağmur suyunda 30 µg/L, kanalizasyon atıksularında 240 µg/L, yeraltısuyunda 4430 µg/L, kömür uçucu küllerinde 1600 mg/kg, metal boşaltımlarına yakın topraklarda 24.000 mg/kg, atık çamurlarda 53.000 mg/kg, nikel boşaltımlarına yakın göl sedimanlarında 100.000 mg/kg civarındadır (Eisler, 2000; USPHS, 1993b).

Alüminyum (Al)

Alüminyum, yumuşak ve hafif bir metal olup mat gümüşümsü renktedir. Doğada genellikle boksit cevheri halinde bulunur ve oksidasyona karşı üstün direnç göstermektedir. Endüstrinin pek çok kolunda milyonlarca farklı ürünün yapımında kullanılmakta olup dünya ekonomisi içinde çok önemli bir yeri vardır. Alüminyumdan üretilmiş yapısal bileşenler uzay ve havacılık sanayi için vazgeçilmezdir. Yerkabuğunda bol miktarda (%7.5-8.1) bulunmasına rağmen serbest halde çok nadir bulunmaktadır.

Alüminyum, oksijen ve silikondan sonra yerkabuğunda bulunan en önemli üçüncü elementtir. Alüminyum, sediman bileşenin bir metalidir ve en çok doğal kaynaklı olarak yerkabuğunda bol miktarda bulunmaktadır. Alüminyum, sedimanların jeokimyasal karakteristiklerinin bölgesel değişimini anlamada yaygın olarak kullanılmaktadır. Bölüm 4.2’de de belirtildiği gibi Al, kirlenmiş ve kirlenmemiş sedimalleri ayırt etmek, partikül büyüklüğü ve bileşimindeki değişiklikleri belirlemek amacıyla normalizasyon işleminde referans element olarak yaygın bir şekilde kullanılması açısından da ayrı bir önem taşımaktadır (Alomary ve Belhadj, 2007).

Demir (Fe)

Demir, yerkabuğunda en çok bulunan metaldir. Bu gerçekten çok safrifik bir durum olmakla birlikte, demir birçok alanda kullanılmaktadır. Demir metali, demir cevherlerinden elde edilir ve doğada nadiren elementel halde bulunmaktadır. Demir, aslında büyük ölçüde karbonlu bir alaşım olarak kabul edilerek daha çok çelik yapımında kullanılmaktadır.

Demirin +2 ve +3 değerlikli bileşiklerinin duyarlılığı redoks potansiyeli ve pH’ya bağlı olup, koşulların değişimiyle +2 ve +3 değerlikli türler birbirlerine

dönüşebilmektedir. Bu dönüşüm sucul ortamlarda sediman su etkileşimiyle sağlanmaktadır. Demirin +3 değerlikli bileşikleri yükseltgen ve hafifçe alkali ortamlara, +2 değerdekileri ise indirgen koşullara özgüdür. Kayaçlarda başlangıçta yüksek oranda bulunabilen +2 değerlikli demirler kayaçların atmosferle teması sonucu veya çözülmüş oksijenle zengin yeraltısuyu etkisiyle +3 değerine dönüşmektedir. Alterasyona dayanıklı bazı silikatlardaki demirler (inört formlar) hariç, tamamen +3 değerlikli demirler içeren kirleticiler sediman ortamına taşınmaktadır. Eh koşullarına bağlı olarak ortamdaki +3 değerlikli demir +2'ye indirgenir veya +3 değerlikli olarak kalmaktadır. Bu bağlamda +2 veya +3 değerlikli demir oranları ortamın fizikokimyasal karakterini de yansıtmaktadır. Sediman içindeki organik madenin bakteriyel fermantasyonu ile başlıca H₂, CO₂, CH₄, H₂S gibi gazlar yanında organik asitler (çoğunlukla asetik asit) ve asetatlar oluşmaktadır. Anoksik koşullarda ortamdaki sülfatlarda ve demirlerde de indirgenme başlamaktadır (Öztürk ve Şimkus, 1995).

2.4.1. Ağır Metallerin Dağılımlarını Etkileyen Faktörler

Çevresel faktör sedimandaki ağır metallerin dağılımını temel olarak etkilemektedir. pH, oksidasyon-redüksiyon potansiyeli (ORP) ve organik madde (OM) gibi bazı faktörler diğerlerinden daha önemlidir. Bu faktörler metallerin dağılımda bazı önemli değişikliklere neden olmaktadır. Tuzluluk, sıcaklık gibi diğer faktörler metallerin dağılımını daha az değiştirmektedir.

2.4.1.1. pH'nın Etkisi

pH, sedimanda ağır metalin dağılım davranışlarını kontrol eden anahtar bir parametredir. Normalde, sedimandaki pH azaldığında, çözülmüş metaller arasında bulunan ligandlar (OH⁻, CO₃⁻², SO₄⁻², Cl⁻, S⁻² ve fosfatlar vs.) ve H⁺ iyonları arasındaki rekabet daha önemli olmaya başlamaktadır. Sonuç olarak, metallerin adsorpsiyon özellikleri ve biyo-uygunlukları azalır ve böylece ağır metallerin hareketliliği artmaktadır. Bazı zaman pH düştüğünde, sediman üzerindeki partiküllere ağır metallerin fiksasyon yüzdesi, hemen hemen yok ile % 100 arasında değişmektedir (Gundersen ve Steinnes, 2003). Sedimanın pH'sı, genellikle başlangıçtaki asit değeri uçucu asit sülfid oksidasyonu ve OM parçalanması nedeniyle nötrden azalmaya başlamaktadır. Bazı

metaller sıklıkla pH 1.2'ye azaldığı zaman, stabil sucul şartlarında tekrar suya geri salınmaktadır (Uta ve Jens, 2006).

Sedimanlarda, ağır metal hareketliliğini kontrol eden pH değeri sınırlıdır. Ve ağır metaller, pH değerine ulaştığı zaman geri salınabilmektedir. Çizelge 2.5'de farklı metaller için farklı pH değerleri görülmektedir. Böylelikle, sedimandaki ağır metallerin potansiyel hareketliliği önemli derecede farklılık göstermektedir. Örneğin pH 4.0 olduğunda, metallerin potansiyel hareketliliği azalmaktadır: Zn>Cd>Ni>As>Cu>Pb

Çizelge 2.5. Sedimanda Farklı Metallerin pH Sınır Değerleri (Peng ve ark., 2008)

<i>Metal türleri</i>	<i>Sınır pH</i>
Zn	6.0–6.5
Cd	6.0
Ni	5.0–6.0
As	5.5–6.0
Cu	4.5
Pb	4.0
Al	2.5
Fe	2.5

2.4.1.2. Organik Madde (OM) Etkisi

Sedimandaki organik bileşikler, ağır metallerin dağılımında önemli rol oynamaktadır. Örneğin, bazı ırmak ve göl sedimanlarında, organik madde (OM) bağlı ağır metaller genellikle en büyük fraksiyonları yer almaktadır. Ayrıca, sedimanda, organik maddelerin çözünürlüğü, genellikle direkt ağır metallerin hareketliliğini belirlemektedir. Normal olarak, çözünemeyen organik bileşikler ile metal bileşiklerinin kompleks oluşturması, metallerin hareketliliğini güçlü bir şekilde azaltmaktadır, halbuki çözünemeyen organik bileşikler ile çözünebilir metal kompleksleri, onların hareketliliğini artırabilmektedir (Peng ve ark., 2008).

Doğal ırmak ve göller, temel olarak OM, humik ve fulvik maddelerin karışımını içermektedir. Metallerin türleşmesi ve biyokullanılabilirliği büyük yer tuttuğu kompleksleşme reaksiyonları nedeniyle, ağır metaller ve organik kompleksler arasında oluşan kompleks reaksiyonlar önemli reaksiyonları olarak fark edilmektedir ve daha sonra doğal su çevrelerinde ağır metallerin hareketliliğini etkilemektedir. Fakat çoğu kirlenmiş ırmaklarda, organik maddenin kompleksleşmesi nedeniyle, metaller ve

organik kompleksler arasındaki reaksiyon türlerini tahmin etmek oldukça güçtür. Çökme, tekrar çökme veya flokülasyon gibi çoğu şartlar, ağır metallerin sabitlenmesinde önemli rol oynamaktadır (Liu ve Lee 2007).

2.4.1.3. Oksidasyon-Redüksiyon Potansiyeli Etkisi (ORP)

Sedimanlarda genellikle Oksidasyon-Redüksiyon Potansiyeli (ORP), ağır metal hareketliliğini kontrol eden en önemli faktördür. Anaerobik sedimanlarda, uçucu asit sülfidler (AVS), iki değerli bazı katyonik metallerin çeşitli aktivitelerini kontrol eden anahtar bileşenlerdir ve genellikle doğal olarak bulunmaktadır. Başlangıçta, anaerobik sedimanların içerdiği AVS'ler, katı demir monosülfid (FeS), crystalline mackinawite (FeS), pyrrhottite (FeS), greigite (Fe₃S₄) veya serbest sülfidler olarak demire bağlıdır. Ancak ortamda, eğer kadmiyum, bakır, krom, kurşun ve çinko gibi iki değerli metaller varsa, demir-sülfid içindeki demir yer değiştirmektedir ve bu ağır metallere biri, hızlıca güçlü bir bağ ile AVS'ye bağlanır. Sonuç olarak, kirlenmiş sedimanlarda, sülfite bağlı metal, oldukça yüksek miktarda bulunmaktadır (Peng ve ark., 2008). Sülfidler, iki değerlikli (M⁺²) metaller ile tepkime girerek çökertilir ve oluşan metal sülfidler düşük çözünürlüğe sahip olmaktadır (Çizelge 2.6).

Çizelge 2.6. Metal Sülfidlerinin Çözünürlükleri (Hutchins, 2005)

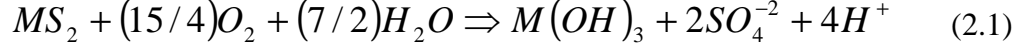
Metal Sülfidleri	log K_c(S⁻²)¹	log K_c(HS⁻)²
MnS (yeşil)	-19.15	-0.40
FeS (amorf)	-21.80	-3.05
FeS (mackinawite)	-22.39	-3.64
NiS	-27.98	-9.23
ZnS	-28.39	-9.64
CdS	-32.85	-14.10
PbS	-33.42	-14.67
CuS	-40.94	-22.19
HgS (siyah)	-57.25	-38.50

¹ 5 °C'de (Di Toro ve ark., 1990)

² 5 °C'de $MS_{(s)} + H_{(aq)}^+ \leftrightarrow M_{(aq)}^+ + HS_{(aq)}^-$ (Di Toro ve ark., 1990)

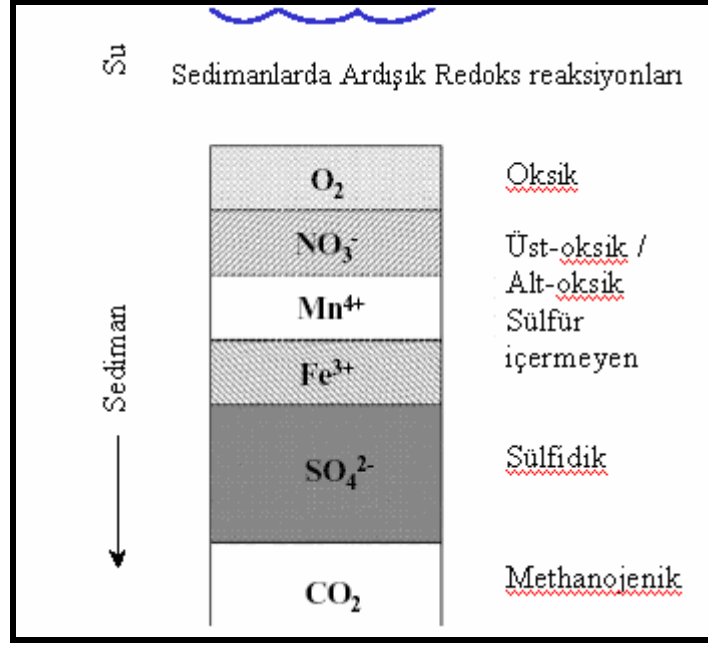
Sedimanda ORP arttığı zaman, organik bileşiklerin parçalanma oranı ve metal sülfidlerinin oksidasyon oranı, uygun bir şekilde artmaya başlamaktadır. Her ikisi de,

adsorbe olmuş/kompleksleşmiş ağır metallerin geri salınımıyla hızlanmaktadır. .Bu reaksiyonlar:



Boşluk suyundaki H^+ iyonlarının geri salınımı, sedimanın pH'sını azaltabilir ve sonra ağır metallerin geri salınımına neden olabilir. Bu geri salınan materyali, özellikle değişebilen fraksiyon üzerinde tekrar geri-adsorbe olabilmektedir. Örneğin, sedimanda ORP'nin artmasıyla, organik sülfite bağlı Cd, stabil metal formları hareketliliği % 65'den % 30'a azalmaktadır ve daha hareketli forma dönüşmektedir (Theofanis ve ark., 2001; Kelderman ve Osman, 2007).

Sedimandaki ORP, mikroorganizmaların enerji kaynağı olarak organik maddeleri oksitlemesi sonucunda oksijenden başlayarak, değişik elektron-alıcı maddelerin mikroorganizmalar tarafından tüketimiyle sediman derinliğine bağlı olarak değişmektedir (Hutchins, 2005). Sedimanlar temel olarak üç ana tabakadan oluşmaktadır; oksijenle zenginleştirilmiş su yüzeylerinin penetrasyonu ile oluşan oksik tabaka, demir ve manganın oksit/oksihidroksit oksitlendiği ve demir (II)' indirgendiği ve mangan (II) bir arada bulunduğu üst oksik tabaka, derinlerde sülfite zenginleşmiş anoksik sedimanlardır. Şekil 2.11'de . sedimanlarda oluşan ardışık oksidasyon-redüksiyon reaksiyonları görülmektedir. Sediman-su ara yüzeyinin altındaki, oksik sediman tabakasında, bakteriler elektron yakalayıcı olarak oksijeni kullanarak organik maddeleri parçalamaktadır (Kristensen, 2000). Oksik tabakanın kalınlığı, değişken organik maddenin miktarındaki artış ile azalmaktadır. Oksijenin azalmasıyla, organik madde, nitrat, mangan oksit ve demir hidroksiti indirgeyen bakteriler tarafından parçalanmaktadır. Elektron alıcı olan mangan oksitlerin azalmasıyla, redoks sınırı veya oksik-anoksik ara yüzeyinde redoks potansiyeli önemli ölçüde düşmektedir ve sedimanda çoğu ağır metallerin destabilizasyon tabakasına karşılık gelmektedir (Park ve Jaffe, 1996)



Şekil 2.11. Sedimanlarda Ardışık Oksidasyon-Redüksiyon Reaksiyonları (McKee ve ark., 2004)

Sedimandaki ORP'lerin yıllık değişimlerine göre, ağır metaller mevsimsel olarak geri salınabilir veya sabitlenebilmektedir. Bu durum, ırmaklardaki ağır metallerin mevsimsel durumuna göre sel felaketlerinde oldukça önemlidir. Örneğin, Mulde rezervuarında, yaklaşık 18 ton Zn, sel felaketi nedeni ile birlikte oksitlenmiş ve su kolonuna dağılmıştır. Böylece, ırmak veya göllerde tarama yapılırken sedimanlardan metallerin geri salınımlarını azaltmak için, sedimanın oksidasyonundan sakınılmalıdır (Theofanis ve ark., 2001).

2.4.1.4. Diğer Faktörlerin Etkisi

pH, OM ve ORP hariç, bazı diğer faktörler, sıcaklık, tuzluluk, metal türleri ve alıkonma zamanı sedimanda ağır metal dağılımlarını etkileyebilmektedir. Örneğin, metaller arasındaki katyon değişim kapasitesindeki farklılıklar nedeniyle, metallerin hareketlilikleri değişmektedir: $Cs > Zn > Cd > Fe > Ag > Co > Mn$ (Emile ve Jonathan, 1998); sıcaklığın artması, sedimandaki ağır metalin adsorpsiyon içeriğinin aşamalı olarak azalması; boşluk suyundaki tuzluluğun artması, ağır metalin toplam adsorpsiyon içeriği, ağır metal ile bazı diğer katyonlar arasındaki rekabet ile metal hareketliliği azalabilmektedir (Garnier ve ark., 2006). Ayrıca uzun süreli adsorpsiyon/desorpsiyon

deneysinde görüldüğü gibi, yeni birleşmiş metallerin partiküllere bağlanma kararlılığı daha azdır ve uzun süre için birleşmiş olanlardan daha çok biyo-kullanılabilirliğe sahiptir.

Ayrıca, sedimanlarda ağır metal analizleri için standart analitik yöntemlerin kullanılmaması, sedimanlarda ağır metallerin araştırılmasını önemli kılan faktörlerden biridir. Sedimanlarda ağır metaller, asitlerle sindirim sonrası çözelti haline getirilerek ölçülmelidir. Sindirim sediman örneklerinde metal analizi için ilk ve en önemli basamaktır. Uygun bir analiz metodun seçimi, analiz edilen metal veya metallerin bileşimine bağlıdır (Mulligan ve ark., 2001a).

2.4.2. Ağır Metallerin Analiz Metotları

Ağır metal analizi mutlaka güçlü asit sindirimini takiben gerçekleştirilmektedir. Sindirim, sediman örneklerinde metal analizinin ilk ve en önemli adımındır. Metaller enstrümental yada kolorimetrik metotlarla tayin edilebilirler. Enstrümental metotlar gerek hızlı oluşları gerekse matriks etkilerinin daha az oluşu gibi nedenlerle tercih edilirler. Kolorimetrik metotlar, belli bir metotta girişim olduğu takdirde kullanılmaktadır. Bu metotta genellikle ön işlem gerekli olmaktadır (Türkman. ve Uslu, 1998).

Alev Spektrofotometresi

Alev spektrofotometresi metodunun esası, serbest atomlar oluşturmaktır. Serbest atomlar elde etmek için ise analiz edilecek madde alevde ısıtılmaktadır. Bunun için çözelti haline getirilmiş olan inorganik madde özel bir düzenekte çok küçük kürecikler haline getirilerek alev içine püskürtülmektedir. İnorganik madde bu sıcaklıkta atomlarına ayrılmaktadır.

Alev fotometrelerinde sadece sodyum ve potasyum analizleri için geliştirilmiş filtre kullanmak yeterli olmaktadır Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde kullanılan dedektörler, fotoçoğaltıcı tüpler şeklindedir. Atomlaşma ve uyarılmanın gerçekleştiği alevin oluşturulması için kullanılan yakıcılar ve bu yakıcılarda kullanılan gazlar yine atomik absorpsiyon spektrofotometrelerindekiyle aynıdır. Alev sıcaklığının artması ile uyarılmış düzeydeki atom sayısı ve buna bağlı olarak da yayılan ışımının şiddeti artmaktadır. Fakat sıcaklığı çok yüksek alevlerin kullanılması durumunda analiz elementinin iyonlaşması yöntemin duyarlılığı azalmaktadır. Bu

nedenle. Uyarılma enerjileri küçük olan IA grubu elementlerinin analizinde, daha büyük uyarılma enerjilerine sahip elementler için ise, N_2O/C_2H_2 gibi yüksek sıcaklıkların elde edilebildiği alevler kullanılmaktadır.

Bu metot az hassas olup, pratikte toprak alkali ve alkali metallere uygulanabilmektedir. Avantajı, kısa sürede sonuç vermesidir. Metot, kimyasal yollarla ayrılmaları gerektiği için çok yorucu ve zaman alıcı olan toprak alkali ve özellikle alkali metallerin tayinleri bakımından özel bir önem taşımaktadır. Buna karşılık analiz sonuçları genel olarak tayin edilen elementin nitelik ve konsantrasyonu ile değiştiği için ön ayarlama gerekmektedir ve bu nedenle metot, özellikle seri halindeki tayinler için uygulanan bir yöntemdir. Alev fotometresi sodyum, potasyum ve stronsiyum analizlerinde iyi sonuçlar vermektedir (Dikmen, 1985; Türkman ve Uslu, 1998.)

Atomik Emisyon Spektrofotometresi (AES)

Atomik Spektrofotometre, uyarılmış enerji düzeyine çıkarılan atomların ve tek atomlu iyonların daha düşük enerjili düzeylere geçişlerinde yaydıkları ultraviyole ve görünür bölge" ışımalarının ölçülmesinde, yaygın olarak kullanılmaktadır *Atomik emisyon spektroskopisi* (AES) metodu ise, atom veya iyonların uyarılmış enerji düzeylerine çıkmaları, ultraviyole veya görünür bölge ışması, bunları absorplamaları dışında bir süreçle gerçekleşmesi prensibine dayanmaktadır. Alev emisyon spektroskopisi yönteminde ise alevin görevi, örnekteki elementi veya elementleri atomlaştırmak ve oluşan atomları uyarılmış enerji düzeylerine çıkarmaktır. Yöntemde analiz için seçilen dalgaboyu genellikle analiz edilecek elementin en şiddetli emisyonunu oluşturmaktadır.

Bu spektrumdaki dalga uzunluklarına ait karakteristik çizgiler vasıtasıyla elementin belirtilmesi ve çizgilerin şiddetleri vasıtasıyla da ölçülmesi mümkün olmaktadır. Uygun koşullarda yapılan spektrografik analiz sonucunun doğruluk derecesi $\pm \%4$, direkt fotometrenin ki $\pm \%2$ ve bazen $\pm \%1$ 'dir. Duyarlılığı; kullanılan cihazlara ve ulaşılabilecek sıcaklığa bağlı olarak metallere çoğunun 1-100 ppm'leri belirtir. Zn, Na ve K için duyarlılık 100 ppm'dir (Dikmen, 1985).

Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS)

Atomik absorpsiyon spektrofotometresi, yüksek sıcaklıkta gaz halinde bulunan element atomlarının elektromagnetik ışınları adsorplaması prensibine dayanmaktadır. Adsorplanan elektromagnetik ışınlar genellikle ultraviyole ve görünür alan ışınlarıdır

(Gündüz, 1997). Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometrisi, içme suyu, yüzeysel su, tuzlu sular, atıksular ve ön işlemden geçirilmiş toprak ve sedimanlarda bulunan ağır metalleri ölçülebilmektedir. Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometrik (AAS) metodu, örneğin alev içine emilerek atomize edilmesi açısından alev fotometresine benzemektedir. Temel fark; alev fotometresinde yayılan ışık ölçüldüğü halde, atomik absorpsiyon spektrofotometresinde alev içerisinden geçirilen ışık önce monokromatöre, oradanda da dedektöre gönderilerek alevde atomize edilen metalin absorbe ettiği ışık miktarı ölçülmektedir. Atomik adsorpsiyon spektrofotometrisi, ısı kaynağında atomize olabilen her örneğe uygulanabildiği halde alev fotometrisi atomize olduktan sonra elektronları uyarılabilen örneklerle uygulanamaz. Tayini; absorblanmayan kısmın şiddeti saptanarak yapılmaktadır (Dikmen, 1985).

Alev emisyonu ile ölçümü güç olan pek çok metal için atomik absorpsiyon spektrofotometresi çok hassas sonuçlar vermektedir. Çünkü her metal kendi karakteristik absorpsiyon dalga boyuna sahiptir ve bu elementi tanımlayan bir kaynak lambası kullanılmaktadır. Bu radyasyon veya spektral karışımlara karşı bağımsızlık sağlar. Alevde absorblanmış karakteristik dalga boyundaki enerjinin miktarı bir limitli konsantrasyon aralığı üzerinde örnekteki elementin konsantrasyonu ile orantılıdır (Keith, 1996). AAS ile 60'dan fazla elementin duyarlı bir şekilde tayini yapılabilmektedir (Türkman ve Uslu, 1998). AAS sadece sulu faz tayinleriyle kısıtlı bir yöntem olmayıp, sulu olmayan çözücülerde de analizler yapılabilmektedir (Baykut, 1987). AAS de spektral, fiziksel, kimyasal ve iyonlaşma gibi girişimler olabilmektedir. (Caner, 2007).

Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (ETAAS)

Elektrotermal atomlaştırıcılar düşük miktardaki numunelerde bile yüksek gözlenebilirlik sınırlarına sahiptir. Bu yüzden Alevli Atomlaştırıcılara göre daha fazla tercih edilmektedir. ETAAS, diğer spektrofotometrik yöntemlerden daha hassas ve duyarlılık sınırları ile çoğu metalik elementlerin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Elektrotermal tekniği, sadece direkt alevli atomik absorpsiyonunu optimum aralığı altındaki konsantrasyon seviyelerinde kullanılmaktadır. Bunun nedeni ise alev prosedüründen daha çok karışma olabilmekte ve bundan dolayı analiz zamanında artış olabilmektedir. Yüksek hassasiyetten dolayı da kirlilikten kolay etkilenmektedir (Keith, 1996).

Atomik Floresan Spektrofotometresi (AFS)

Atomik Floresan Spektrofotometresi, kesikli veya sürekli bir ışık kaynağından yayılan ışımının absorplanması ile uyarılmış enerji düzeyine çıkan atomların temel enerji düzeyine dönerken yaydıkları ışımının ölçülmesi ilkesine dayanan bir yöntemdir. Atomik floresans spektroskopisi yönteminde nicel analiz için genellikle rezonans floresans kullanılmaktadır.

Uyarılmış enerji düzeyindeki atomun ışımaya yaparak ilk uyarıldığı enerji düzeyinden daha yüksek enerjili bir düzeye dönmesi sonucu direkt hat floresansı oluşmaktadır. Uyarılmış enerji düzeyine çıkarılan atom, yüksek enerjili taneciklerle yaptığı çarpışmalarla daha yüksek enerjili bir uyarılmış düzeye çıkabilmektedir. Atomik floresans spektrofotometrelerinde, yayılan floresans ışımının şiddeti, uyarıyı sağlayan ışık kaynağına dik bir açıda ölçülmektedir.

Floresans sinyalinin ısısal olarak oluşan emisyon hatlarından ayrılmasını sağlamak için, ışık örneğe bir ışık bölücü yardımı ile ve belirli bir frekansta gönderilmektedir ve dedektör bu frekansa cevap verecek şekilde ayarlanmaktadır (Altınışık, 2008).

Çift İndüksiyon Plazma Spektrometresi (ICP)

Bu metot ile içme ve yüzey sularında, evsel ve endüstriyel atık sularda çözünmüş, askıda veya toplam metal ölçümü için kullanılmaktadır. Bir ICP kaynağı, 27.1 mHz'de salınım yapan radyo frekansı uygulanarak iyonize edilen bir argon gaz akışını içerir. 6000-8000 °K civarındaki sıcaklıklarda oluşturularak atomlarına ayrılan örnek ICP içine enjekte edilmektedir. Plazmanın yüksek sıcaklıklarından dolayı atomik emisyon verimliliğine neden olmaktadır. Atomların yüksek bir yüzdesini iyonlaşması ile iyonik emisyon spektrasını üretmektedir.

Çift İndüksiyonlu optikal-emisyon spektrofotometresi (ICP-OES), genellikle sıvı örneklerin akımını cihaza doğru taşımaktadır. Cihazın içinde, sıvı" nebulizasyon" olarak bilinen bir prosesden geçerek aerosole dönüşmektedir. Aerosol örnek, plazmaya taşınarak, plazmada çözünür, buharlaşır ve atomize olur ve plazma tarafından uyarılarak ve/veya iyonize olmaktadır. Uyarılan atomlar ve iyonlar cihazda toplanan ışınları karakterize ederek yayılırlar ve dalga boyları tarafından ışınları karakterize etmektedir. Işınlar, elektronik sinyallere dönüşür ve sinyalleri algılayarak, analizeci için konsantrasyon bilgisine dönüştürülür. Tipik ICP-OES cihazının şeması ve bölümleri

Şekil 2.12' de görülmektedir. ICP-OES cihazı, örnek tanımlama, emisyonların üretme, emisyonları toplama ve belirleme, sinyal prosesleri ve bilgisayar kontrolü olarak belirlenen ana ünitelere ayrılmıştır (Boss ve Fredeen, 1997).

Örnekleyiciler, bir sıvıyı aerosole dönüştüren ve plazmaya taşıyabilen aygıtlardır. Örneklememe prosesi, ICP-OES'in kritik adımlarından biridir. İdeal örnek tanımlama sistemi, plazmaya örneğin tümünü gönderen sistemlerdir ve plazmada örnek, tekrar çözünme, buharlaşma, atomize ve iyonize olabilmektedir.

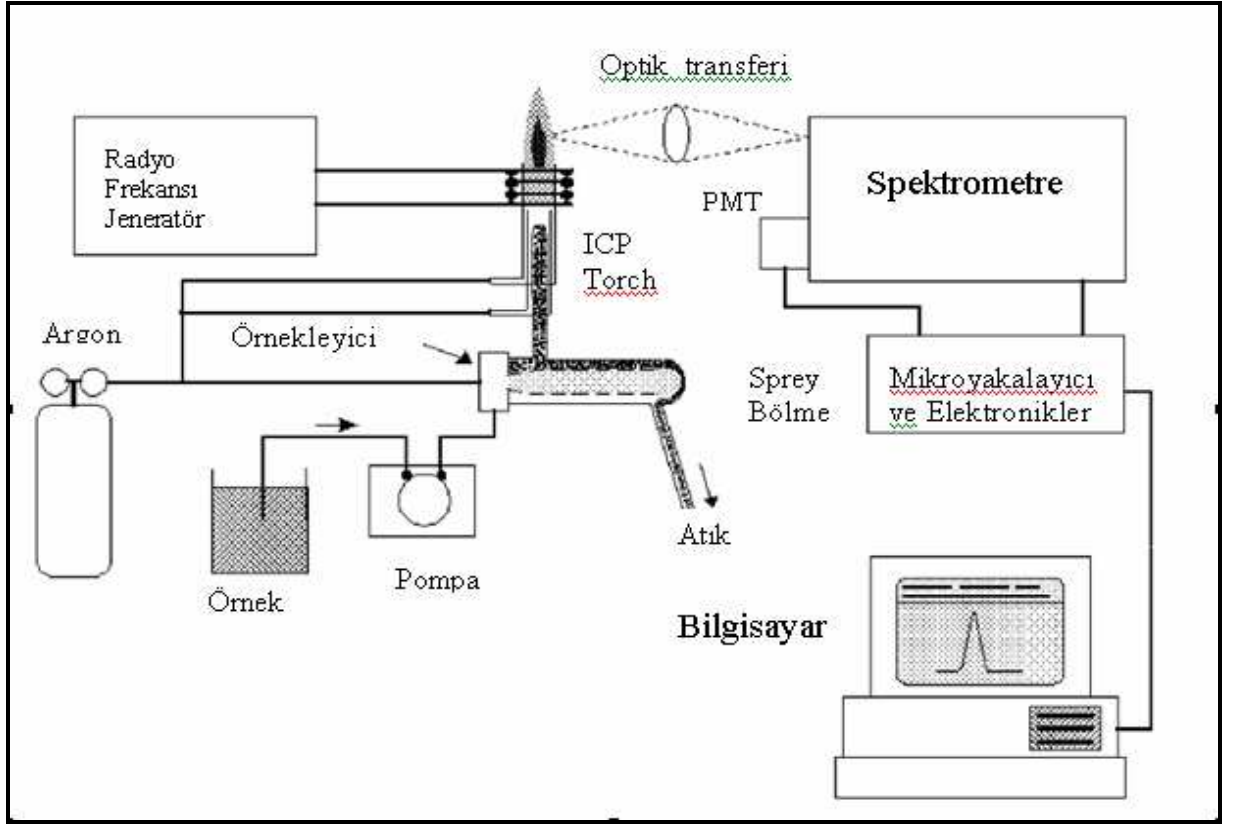
Analitik tekniğin seçiminde en önemli kriterler: duyarlılık sınırları, analitik çalışma koşulları, örnek miktarı, fiyatı, girişimler, kolay kullanımı ve kullanılan metodolijinin uygunluğudur. Bu kriterler, alevli AA, grafit fırınlı AA, ICP-OES ve ICP kütle spektrofotometresi için karşılaştırılabilir.

Elementlerin duyarlılık sınırları, verilen bir analitik problem için bir analitik tekniğin zararlarını belirlemede önemlidir. Çoğu atomik spektrofotometreler için duyarlılık sınır değerleri atomik spektrofotometre teknikleri için : alevli AA, hidrür üreten AA, grafit fırınlı AA, radyal ve aksenal torch'lu ICP-OES ve ICP kütle spektrofotometresi. Genellikle, ICP-MS veya grafit fırınlı AA en iyi duyarlılık sınır değerlerine sahip olan atomik spektrofotometreleridir.

Analitik çalışma oranı, sistemin tekrar kalibrasyonu olmaksızın kantitatif sonuçların belirlendiği konsantrasyon olarak belirlenebilmektedir.

Atomik spektroskopik tekniklerinin seçiminde ana kriter-konsantrasyon oranı ve analitik olarak yapılan işler ve Çizelge 2.7'de özetlenmektedir. Analiz seçimi eğer duyarlılık sınırlarına dayanıyorsa, alevli AA ve ICP-MS düşük seviyelerdeyken, alevli AA ve ICP-OES orta seviyeden yüksek seviyeye doğrudur. ICP-OES ve ICP-MS örneklerin büyük sayılarının analiz edildiği, multi-element tekniğidir. (Boss ve Fredeen, 1997).

Yüksek hassasiyete sahip Çift İndüksiyon Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES) ile diğer atomik spektroskopik metotların karşılaştırılması Çizelge 2.8'de verilmektedir. ICP-OES, örnek çeşitlerinin geniş oranları için ağır metal analizlerinde uygulanan ilk teknik olarak kabul edilmektedir.



Şekil 2.12. ICP-OES Cihazı Şeması ve Ana Bileşenleri (PE, 2002)

Çizelge 2.7. Değişik Atomik Spektroskopi Tekniklerinin Karşılaştırılması (Boss ve Freeden, 1997)

Kriter	FAAS	GFAA	ICP-OES	ICP-MS
Duyarlılık sınırları	yüksek ppb	ppb'nin altında	ppb-ppm'nin altında	ppt'nin altı
Analitik kapasite	tek element	tek element	multielement	Multielement
Örnek miktarı	~3-10 sn/element/örnek	~2-3dk/element/örnek	~1-5 dk/örnek	~1-4 dk/örnek
Dinamik oranı	orta ppm oranı	düşük ppm oranı	yüksek ppm oranı	orta ppm oranı
Doğruluk Kısa-sürelili Uzun-sürelili	%0.1-1 %1-2 (çift-ışın)	%0.5-5 %1-10	%0.1-2 ~%1-5	~%0.5-2 <%4 (4 saat)
Girişimler Spektral Kimyasal Fiziksel	az çok biraz	çok az çok çok az	biraz çok az bazı	az bazı bazı
Elle çözülmemiş katılar	%5'in üstü	%10'un üstü	%20'nin üstü	<%0.2
Elementlerin uygulanabilmesi	>60	>50	>70	>80
Örnek hacim miktarları	4-8 ml/dk	~0.2-1 ml/dk	~1-2 ml/dk	~0.02-2 ml/dk
Yarı-kantitatif analiz	hayır	hayır	evet	evet
İsotopik analiz	hayır	hayır	hayır	evet
Kullanım kolaylığı	çok kolay	daha zor	kolay	daha zor
Metod Gelişimi	Kolay, elkitabı mevcut	oldukça kolay, el kitabı mevcut	oldukça kolay	oldukça zor
Kontrolsüz şartlar	hayır, yanıcı	evet	evet	Evet
Başlangıç fiyatları	düşük	orta	yüksek	çok yüksek
Çalışma fiyatları	düşük	yüksek	orta	Yüksek
Örnek başına fiyatı	düşük	orta	düşük	Orta

Çizelge 2.8. Atomik Spektroskopi Metotları İçin Ağır Metallerin Duyarlılık Limitlerinin Karşılaştırılması (Van Loon, 1985)

Metot	FES	FAAS	ETAAS	ICP	AFS	LAFIS
Al	3	20	0.01	0.2	0.6	-
Cd	300	0.5	2×10^{-4}	0.07	1×10^{-3}	-
Co	5	2	8×10^{-3}	0.1	2	-
Ca	0.1	0.5	0.01	1×10^{-4}	0.08	0.1
Cu	3	1	5×10^{-3}	0.04	0.03	100
Fe	10	3	0.01	0.09	3	2
Pb	0.2	10	7×10^{-3}	1	10	0.6
Mg	1	0.1	2×10^{-4}	3×10^{-3}	0.1	0.1
Mn	1	0.8	5×10^{-4}	0.01	0.4	0.3
Ni	10	2	0.05	0.2	2	8
Ti	30	10	0.3	0.03	2	-
Zn	1000	0.8	6×10^{-4}	0.1	3×10^{-4}	-

•Tüm konsantrasyonlar ng/ml'dir.

FES : Alevli Emisyon Spektroskobu

FAAS : Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskobu

ETAAS : Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektroskobu

ICP : Çift İndüksiyonlu Plazma Spektroskobu

AFS : Atomik Floresan Spektroskobu

LAFIS : Laser-Destekli Alevli İyonizasyon Spektroskobu

Günümüzde, antropojenik aktivitelerden kaynaklanan ağır metaller, dünyanın ırmakları/gölleri ve denizlerinin su kolonlarını ve sedimanlarını kirletmektedir. Ağır metal kirliliği, dünyada oldukça büyük problem haline gelmektedir. Sucul çevrede ağır metal dağılımları: suda çözünebilen türleri, kolloidler, askıda formları, sediman fazlarıdır (Alomary ve Belhadj, 2007; Peng ve ark., 2008). Ancak organik kirleticilerin aksine, doğal parçalanmayla, ağır metaller geri alınamaz. Aksine ağır metaller, diğer bazı bileşikler veya organizmalar ile sedimanda zenginleşmektedir. Bazı şartlarda, ırmak ortamına giren ağır metallerin %99'dan fazlası, değişik formlarda sedimanlarda depolanabilmektedir (Peng ve ark., 2008). Ancak ağır metaller sedimanda sürekli sabitlenemez. Sucul ortamların fiziksel-kimyasal karakteristiklerinin değişmesiyle,

sedimana sabitlenmiş ağır metallerin bir kısmı su kolonuna geri salınmakta ve yaşayan organizmalar tarafından kullanılabilir. Böylece, sedimanlar için ağır metaller için hem taşıyıcı hem de sucul çevreler için potansiyel kaynak oluşturmaktadır (Theofanis ve ark., 2001). Ağır metaller, sucul organizmalarda önemli toksik etki oluşturmakta ve daha sonra besin zincirinden geçerek insan sağlığını etkilemektedir. Bu nedenle, oluşabilecek çevresel riskleri önlemek için sedimanlarda ağır metallerin kirlilik seviyeleri, dağılım mekanizmaları ve dönüşümleri belirlenerek, mevcut veya oluşturulacak alternatif yöntemlerle ağır metallerin kirlenmiş sedimanlardan iyileştirme ve/veya arıtılması gerekmektedir.

3. SEDİMANDA AĞIR METAL GİDERİM YÖNTEMLERİ

3.1. Ardışık Ekstraksiyon Teknikleri

Ardışık ekstraksiyon yöntemi, elementlerin kimyasal formları veya türleri arasındaki ilişkiyi belirlemek için kullanılmaktadır (Ryssen ve ark., 1998). Toprakta ve sedimanda ağır metallerin belirlenmesi, kimyasal ilişkilendirmenin yanı sıra çevredeki potansiyel zararlı etkilerini de belirleyebilmektedir. Ağır metallerin, su ve toprakta birçok formları oluşmaktadır. Bu teknikte, çevresel risklerin belirlenmesinde (metaller için daha hareketli, daha risk ilişkili vs.) metallerin hareketlilik derecesine bağlı olarak ilginç artış olduğu belirlenmektedir. Sadece toplam metal konsantrasyonu değil, onların ayrışmalarıyla birlikte çevredeki davranışları da değerlendirilmektedir (Mulligan ve ark., 2001a)

Sedimanda, toprakta, evsel atıksu çamurları, çamur arıtım toprakları vs. metallerin ayırma yöntemi için de kullanılan ardışık ekstraksiyon yöntemlerinin uygulamaları ve uyumu son on yılda artış gösterirken, metallerin hareketliliği ve biyolojik kullanılabilirliği de aynı zamanda belirlenmektedir. Bu yöntemdeki metal fraksiyonları, her bir adımda kullanılan özel çözücülerle katı faza bağlı metallerin çözünebilir forma dönüştürerek ve başarıyla uygulanması kimyasal ayırma ile uygulananan ardışık arıtmalar olarak gerçekleştirilmektedir. Metallerin hareketliliği yüzey veya yan yüzey çevreleri ile kimyasal etkileşimleri ve çözüldükten sonra başka bir yere hareket etme kapasitelerini içeren kimyasal proseslere dayanır. Hareketliliğin büyük bir çoğunluğu katı matristeki elementlere bağlı formlara ve fizikokimyasal karakteristiklere bağlıdır. Salomons ve Förstner (1995), potansiyel relatif hareketliliği metallerin ayrımıyla ilişkilendirmektedir (Şekil 3.1).

	<u>Fraksiyon</u>	<u>Seçilen Reaktif</u>	
Metalin Hareketliliği ↑	Değişebilen	CaCl ₂ , MgCl ₂ , NH ₄ OAc, BaCl ₂	<input type="checkbox"/>
	Asitle çözünebilen (Karbonat)	HOAc, NaOAc	<input type="checkbox"/>
	Kolay azalabilen (Mn oksitler)	NH ₂ OH.HCl	Ekstraksiyon Çözeltilerinin Kuvvetliliği ↓
	Kolay oksitlenebilen (Humik ve fulvik asitler)	K ₄ P ₂ O ₇ .NaOCl	
	Orta azalabilen (amorf Fe oksitler)	NH ₄ Ox/HOx, NH ₂ OH.HCl/HOAc	
	Okside olabilen oksitler+sülfit	H ₂ O ₂ , H ₂ O ₂ /NH ₄ OAc	
	Zayıf-azaltılabilen oksitler (kristal Fe oksitler)	DCB, NH ₄ Ox/AA	
	Kalıntılar	HF, HF+HNO ₃	
<input type="checkbox"/>			
<input type="checkbox"/>			

Şekil 3.1. Ardışık Ekstraksiyon İçin Kullanılan Ortak Kimyasal Çözeltilerin Kuvvetliliği ve Farklı Fazlar Arasındaki Metal Hareketliliği ile İlişkisi (Fulgueries ve ark., 2002)

Ardışık ekstraksiyon yönteminde genellikle kullanılan çözücüler: tampon olmayan tuzlar, zayıf asitler, indirgeyici ajanlar, oksitleyici ajanlar ve kuvvetli asitlerdir. Çizelge 3.1’de literatürde kullanılan ekstraksiyon ajanları ve katıya birleşmiş metallerin ekstrakte olabilen fraksiyonları verilmektedir. Her fraksiyonu ayırmak için, çözücülerin çoğunun ortak noktaları vardır. Suyun çözünme fraksiyonu, laboratuarda bir filtreleme yönteminde veya dializ tüpleriyle, yerinde filtrasyon kullanılarak sediman örneklerinin çözünmesiyle sağlanabilir. Değişebilen fraksiyonda, pH 7’de zayıf asitlerin tuzları veya kuvvetli asitlerin tuzları bir elektrolit olarak kullanılır. Karbonata bağlı fraksiyonda, pH 5’de asetik asit-sodyum asetat tampon çözeltisi veya asetik asit gibi asitler kullanılmaktadır. Çözücü olarak indirgen çözeltiler kullanıldığı zaman, mangan ve demir oksitler çoğunlukla metale bağlanırlar. Asit çözeltisinde hidroksilamin, demir oksiti tamamen çözmemesine rağmen, bu oksitleri yaygın olarak çözebilen indirgen

ajanlar olarak kullanılmaktadır. Amonyum okzalat, düşük pH'da, ağır metalin okzalat fazı çökelerek bazı problemler yaratmasına rağmen, karanlıkta kullanıldığına, çok daha etkili olmaktadır. Sodyum ditonit/sitrat/karbonat, okside olarak çözünen ajanlardır, fakat zengin demir silikatları girişim yapabilir. Bu yüzden indirgeyici çözücüler, demir ve mangan oksidasyonu için seçici ve tamamen etkili değildir. Organik maddeyi parçalayan ve sülfidleri sulfata oksitleyen, çözücülerin diğer grupları, okside olmuş ajanlar (H_2O_2 ve $NaOCl$) ile ardışık olarak kullanılmaktadırlar. (Rauret, 1998).

Sedimanda bulunan değişebilen metal, zayıf çözücülerle seçici olarak açığa çıkmaktadır. Diğer çözücüler daha az seçici olarak kullanılmaktadır. Sedimanlarda ağır metal adsorbsiyonu olarak düşünüldüğünde, oluşan fazlar oksitler, sülfidler ve organik maddelerdir. Fraksiyonlar genellikle ardışık ekstraksiyon adımları kullanılarak yapılmaktadır. Bu fraksiyonlar; değişebilen metaller, karbonata bağlı metaller, azaltılabilir şartlarda metallerin geri salınımı (organik madde ve sülfidler gibi okside olabilen bileşiklere bağlı metaller) ve kalıntı fraksiyonudur.

Ardışık ekstraksiyon yöntemi, kimyasal ajanlarla örnekler, ard arda muamele ederek ve sedimanı (veya diğer materyaller) özel fraksiyonlarına ayırarak tasarlanmakta ve sonuçlar filtrat analizi şeklinde yapılmaktadır.. Ardışık ekstraksiyonda, değişik tipte çözücüler kullanılarak, çözülmüş farklı bileşikler ardışık arıtımı gerçekleştirilmektedir (Kryc ve ark., 2003).

Çizelge 3.1. Literatürde Belirlenen İlişkili Fazlar ve Ekstraksiyon Ajanları (Sahuquillo ve ark., 2003).

Geri Salınan Ağır Metaller	Ekstraksiyon Ajanı	Açıklama
Suda çözünebilen	H ₂ O	Düşük tamponlama kapasitesi
Değişebilir (elektro-statik olarak zayıf bağlı)	0.01-0.1 M CaCl ₂ 1 M CH ₃ COONH ₄ (pH=7) 0.1 M NH ₄ NO ₃ 0.1 M Ca(NO ₃) ₂ 0.1 M NaNO ₃ 0.3 M AlCl ₃ 0.1 M MgCl ₂ 1 M Mg(NO ₃) ₂ (PH=7)	Tamponlanmış (yüksek pH) veya tamponlanmamış çözeltiler (toprak veya sedimanın pH'sına bağlı ekstraktın pH'sı)
Asidifik proseslere duyarlı (karbonata bağlı vs.)	0.11 M-0.43M CH ₃ COOH 0.43 M CH ₃ COOH 0.1 M-1M HCl 1 M CH ₃ COONa (pH=5, CH ₃ COOH)	Kireçli topraklar için uygun değil
Kompleksleşme proseslerine duyarlı (silikata bağlı olmayan faz)	0.01-0.05M EDTA 0.005 M DTPA CH ₃ COONH ₄ , CH ₃ COOH/EDTA	Kompleks ajanlarının amonyum veya sodyum tuzları
Kolay ve orta azaltılabilir	0.04-0.5 M NH ₂ OH.HCl (pH=1.5, HNO ₃) (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ /H ₂ C ₂ O ₄	Ajanlar, indirgenme proseslerinde, azaltma sisteminde kullanılabilir.
Organik madde ve sülfite bağlı	8.8M H ₂ O ₂ + 1M CH ₃ COONH ₄ (pH=2,HNO ₃) 0.7M NaClO (pH=9.5) K ₄ P ₂ O ₇ ce Na ₄ P ₂ O ₇	
Kalıntı fazı	HF+HClO ₄ HF+HCl HNO ₃ +HCl (1:3)	

Yapılan çalışmalarda, sedimandan ve topraktan ağır metalin ayrılmasında, pH, redoks potansiyeli, organik karbonatlar, kil ve oksitlerin etkili olabildiği bulunmuştur (Patrick ve Verloo, 1998). Ayrıca basit ve kompleks katyonlar, en hareketli, değişebilir organik ve inorganik katyonlar, orta hareketlilikte, şelatlı katyonlar ise hafif hareketliliktedir.

Ardışık ekstraksiyon yöntemi, çevresel ve jeokimyasal alanlardaki pek çok araştırmada modifiye edilerek uygulanmaktadır. Bu modifikasyonların çoğu, demir ve

manganı oksit ve hidroksit fazlarını ayırmak için özel olarak kullanılmaktadır (Sutherland ve Tack, 2003). Förstner ve Kersner (1995), 1973 ve 1995 yılları arasında 25 farklı ardışık yöntemi özetlemiştir. Bu değişkenlik, çalışmalar arasındaki metal fraksiyon verilerinin güvenilir bir şekilde karşılaştırılmasını güçleştirmektedir. Tessier yöntemi, Förstner ve Megulatti'nin modifiye yöntemleri Çizelge 3.2'de verilmektedir (Rauret, 1998).

Farklı ekstraksiyon yöntemleri arasında, Tessier ve ark. (1979) tarafından önerilen ve BCR ardışık ekstraksiyon yöntemleri geniş olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemler, ayrıntılı işletim şartları altında ve dikkatli seçilen ayıraçlarla belirlenmiş fazlar için çok iyi sonuçlar vermektedir (Maiz ve ark., 2000; Pagnanelli ve ark., 1994). Tessier uygulamalarında metal fraksiyonları 5'e ayrılmaktadır: (1) değişebilen faz, (2) karbonata bağlanmış faz, (3) demir-mangan oksitlere- bağlanmış faz, (4) organik maddeye-bağlanmış, (5) kalıntı fazı (Çizelge 3.3). Analizler uzun zaman (genellikle günler) almasına rağmen, çoğu çalışmada bu metot kullanılmaktadır (Tessier, 1979; Singh ve ark., 2000; Gissera ve ark., 2004; Usero, 1998). Genellikle, metal fazlar arasında ne kadar kararsız etkileşim olursa, potansiyel olarak metal o kadar hareketlidir ve böylece daha riskli çevresel etkiler oluşturabilmektedirler (Grabulosa, 2006).

Bu metotla eğer ağır metal iyileştirme tekniği ile geri alınabiliyorsa, etkili geri alım verimliliği dikkate alınarak seçilen ekstraksiyon teknikleri ile geri alım gerçekleştirilmektedir. Geri alım teknikleri ve kalıntıya bağlı iyileştirme teknikleri ekonomik olarak uygun olmayabilir. Değişik yüzey aktif madde kullanılarak yıkama işleminden sonra sedimanlar birbirini takip eden ekstraksiyon işlemine tabi tutulmaktadır. Açıkçası metal ayırımında katı yıkama verimliliğini tahmin edebilmek için daha fazla çalışmaya ihtiyaç duyulmaktadır (Mulligan, 2001b).

Çizelge 3.2. Ardışık Ekstraksiyon Adımları (Rauret, 1998)

Metot	1 Faz	2 Faz	3 Faz	4 Faz	5 Faz
Tessier ve ark. (1979)	MgCl ₂ mol l ⁻¹ pH 7	1 mol l ⁻¹ NaOAc pH 5	0.04 mol l ⁻¹ NH ₂ OH.HCl %25 HOAc	8.8 mol l ⁻¹ H ₂ O ₂ HNO ₃ /NH ₄ OAc <u>Organik madde</u>	HF/HClO ₄ Kalıntı <u>Silikat fazı</u>
Förstner (1985)	<u>Değişebilen</u> 1 mol l ⁻¹ NaOAc PH 5	<u>Karbonat</u> 0.1 mol l ⁻¹ ¹ NH ₂ OH.HCl	<u>Fe/Mn oksitleri</u> 0.1 mol l ⁻¹ NH ₄ O _x /HO _x Karanlıkta pH 3	<u>+ sülfid</u> 8.8 mol l ⁻¹ H ₂ O ₂ Organik madde+sülfid	<u>Silikat fazı</u> HNO ₃ <u>Kalıntı</u> <u>Silikat fazı</u>
Meguellati (1983)	<u>Değiş+karb.</u> BaCl ₂ 1 mol l ⁻¹ pH 7	<u>Kolay azalabilen</u> 8.8 mol l ⁻¹ H ₂ O ₂ + HNO ₃	<u>Orta azalabilen</u> 1 mol l ⁻¹ NaOAc pH 5	0.1 mol l ⁻¹ NH ₂ OH.HCl %25 HOAc <u>Fe/Mn oksitleri</u>	kalıntı+HF/HCl <u>Kalıntı</u> <u>Silikat fazı</u>
	<u>Değişebilen</u>	<u>Org.Madde+sülfid</u>	<u>Karbonat</u>	<u>Fe/Mn oksitleri</u>	<u>Silikat fazı</u>

3.2. Ön Arıtma

Ön arıtma, genellikle taranmış kirli sedimanların suyunu alma ve kalıntının geri alımını içermektedir. Kalıntıyı, kayalar, otomobil parçaları, tekerlekler ve bloklar oluşturmaktadır. Büyük kalıntılar deniztarakları veya tırmıklar kullanılarak geri alınmaktadır.

Su alma miktarı, arıtım için kullanılan teknolojiye ve kullanılan taramanın çeşidine bağlıdır. Mekanik taramada, sediman %50 su içermektedir. Öyle ki hidrolik taramada, sedimanlar yaklaşık %20 su içermektedir. Çoğu prosesler, %40'dan daha fazla su içermektedir. Yerçekimiyle yoğunlaştırma, filtre pres, diyagram-plaka filtre veya santrifüj gibi yöntemler kullanılarak su alma işlemi yapılmaktadır. Bu metot silt ve killer için uygun değildir (Mulligan ve ark., 2001b).

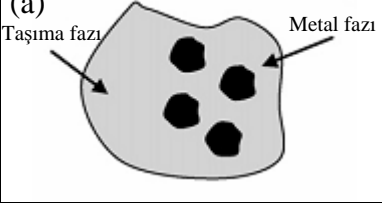
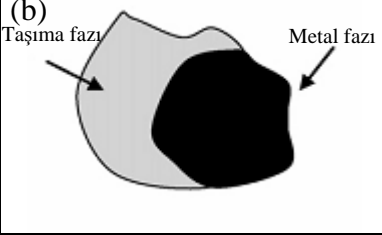
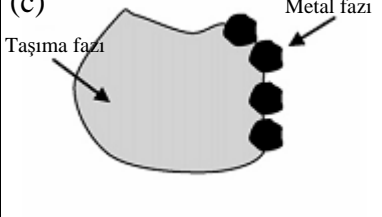
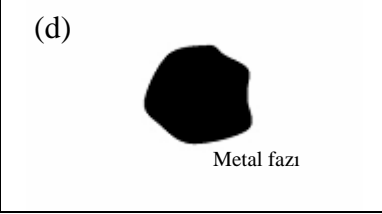
3.3. Fiziksel Ayırma Prosesi

Fiziksel ayırma prosesi, fazla kirlenmiş partikülleri ve küçükleri geri almak için kullanılmaktadır. Bu proses, santrifüj, flokülasyon, hidrosiklonlar, eleme ve sedimentasyon proseslerini içermektedir (Vanthuyne ve ark., 2003). Hidrosiklonlar, kaba veya ince fraksiyonları ayırmak için %20 katıdan daha az içeren sedimanlar için kullanılmaktadır. Hidrosiklonlar, küçük partiküllerden santrifüj kuvvetlerle 10-20

μm 'den daha büyük partiküllerin ayrılmasında kullanılmaktadır. Flotasyon, kirleticilerin farklı yüzey karakteristiklerine bağlı olarak kullanılmaktadır. Eleme, 1 μm 'den daha büyük partiküller için uygulanmaktadır. Eğer fazla katı içeriği varsa mekanik eleme yapılabilir. Yerçekimi veya sedimentasyonla ayırma prosesi, eğer kirletici fraksiyonları dinlenmiş sediman fraksiyonlarından daha özel çekim gücüne sahip ise kullanılmaktadır. Fiziksel teknikler sadece, küçük hacimlerde konsantrasyon kirleticiler için termal, kimyasal ve diğer arıtım proseslerinden önce kullanılmaktadır (Mulligan ve ark., 2001b).

Fiziksel ayırma teknikleri öncelikle metallerin partikül formlarına uygulanır: ayrık partiküller veya metal-bağlı partiküller. Ağır metalleri içeren mineralojik fazın serbestlik derecesini bilmek, fiziksel partikül ayırma metodlarının uygulanabilirliğini tahmin etmek için önemlidir. Metallerin serbestlik derecesi, metalle kirlenmiş partiküllerin morfolojik ve mineralojik özellikleri mineralojik etkilerine bağlıdır (Şekil 3.2). Serbestlik derecesi, katı partiküller veya "taşıyıcı faz" ile birleşmesine göre "metal faz"ın salınımını göstermektedir.

Fiziksel ayırma proseslerinde, toprak/sedimanın partikül büyüklüğü, partikül şekli, kil içeriği, humik içeriği, nem içeriği, katı matriksin heterojenliği, metal kirleticilerinin ve katı matriks arasındaki yoğunluk farkı, magnetik özellikleri ve partikül yüzeyi özellikleri önemli rol oynamaktadır. Sedimanda bu yöntem; 1) metal kirleticileri, katı partiküllere güçlü bir şekilde bağlı; 2) metallerin kimyasal formları fazla değişken; 3) metaller, kirlenmiş toprak/sedimanların bütün partikül büyüklüğündeki fraksiyonlarında bulunuyor ise; 4) toprak/sedimanda silt/kil içeriği %30-50'yi aşarsa; 5) topraklar yüksek humik içerirse, 6) yüksek viskozitede organik bileşikler içerirlerse arıtım işlemi güç olur veya uygulanamaz (Dermont ve ark., 2008).

<p>(a)</p> 	<p>Metal fazı içerdiğinde</p> <ul style="list-style-type: none"> -Serbestlik derecesi çok düşük -Yoğunluk, taşıyıcı fazdaki minerallere bağlıdır -Yüzey özellikleri sabit fakat taşıyıcı faza bağlıdır. -Fiziksel ayırma oldukça zor veya imkansızdır -Sıkışma olmaktadır.
<p>(b)</p> 	<p>Metal faz ile birleştiğinde</p> <ul style="list-style-type: none"> - Serbestlik derecesi orta - Yoğunluk metal fazındaki minerallere ve taşıyıcı faza bağlıdır - Yüzey özelliği sabit değildir. - Fiziksel ayırma uygulanabilir (yerçekimi konsantrasyonu)
<p>(c)</p> 	<p>Yüzeğe bağlı metal faz zayıfladığında</p> <ul style="list-style-type: none"> -Serbestlik derecesi orta -Eğer metal fazı partikülleri yıkama ile serbestleşirse, fiziksel ayırma uygulanabilir
<p>(d)</p> 	<p>Metal faz serbestleştiğinde</p> <ul style="list-style-type: none"> -Serbestleşme derecesi çok yüksek -Yoğunluk sadece metal fazındaki minerallere bağlıdır -Yüzey özellikleri sabittir -Fiziksel ayırma uygulanabilir (yerçekimi konsantrasyonu, flotasyon)

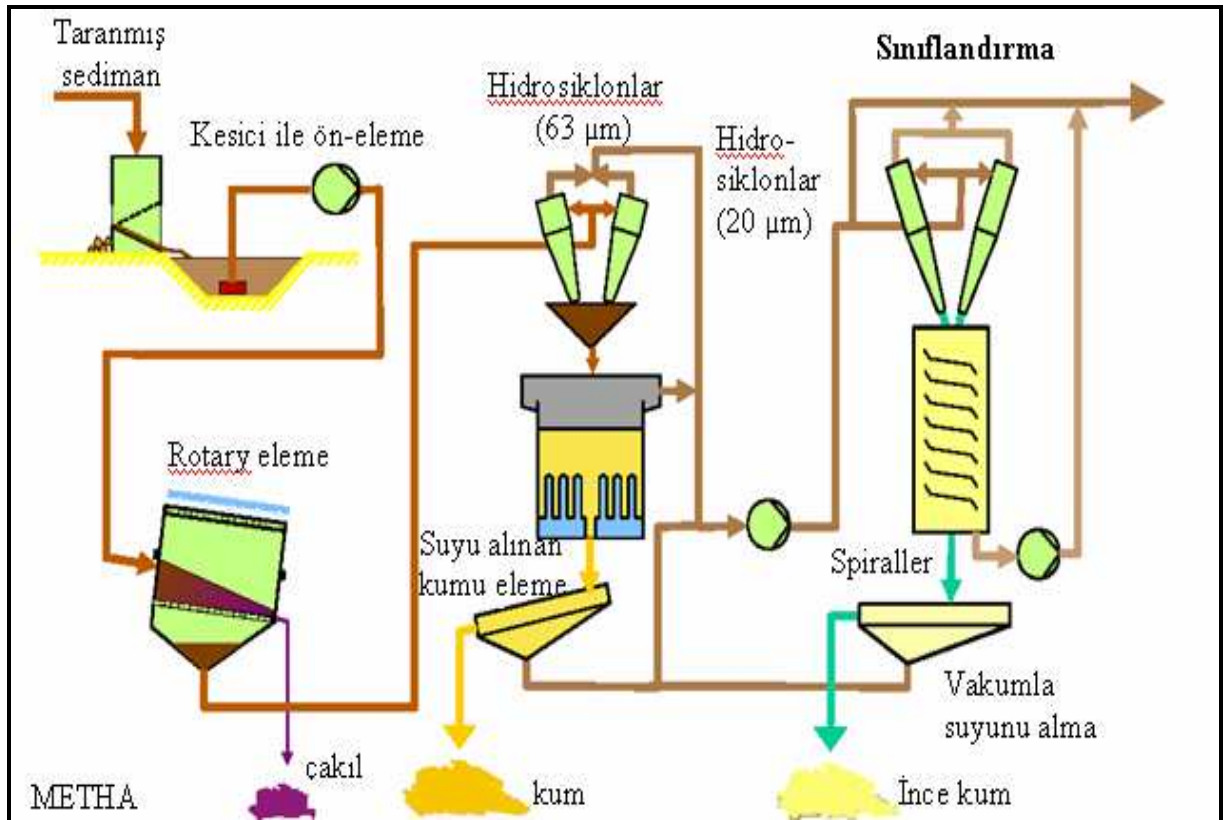
Şekil 3.2. Partikül Şeklindeki Metal Fazının Serbestlik Derecesine Göre Fiziksel Ayırmanın Uygulanabilirliği (Dermont ve ark., 2008)

3.4. Akan Suyu Arıtma/ Kalıntı Eldesi

Taranmış materyallerin akan suyunu arıtmak için, uygun karasal alanlara, adalara, bariyerli yakın kıyı alanlarına sınırlı bir şekilde düzenlenmektedir (Şekil 3.3). Alanların özellikleri, kirletici içeriğine ve tarama amaçlarına uygun olarak seçilmektedir. Kirleticilerin geri salınması için potansiyel mekanizmalar; canlıların kirleticileri yemesi ve bitkilerin içine almasıyla birlikte, buharlaşma, atık sular, yağışlarla olmaktadır. Yağmurla sedimana oksijen girişi, yeraltı suyundaki metal kirleticilerin artışıyla gözlenmektedir. Bu proses, diğer arıtım prosesleri için suyunu alma, ön arıtma ve depolama için kullanılabilir.

Sucul çevrede, sınırlı alanlara taranmış materyaller yerleştirilmektedir. Bu alanlar stratejik açıdan en uygun çukur bölgelerdir. Bu teknik, kirlenmiş sedimanların düzenlenmesi için kullanılabilir.

Kirlenmiş sedimanların katı atık deponi alanlarında düzenlenmesi küçük hacimler için olabilmektedir. Katı atık deponi alanları sınırlı kapasitede olduğu için, genellikle büyük hacimler tavsiye edilmemektedir. Sedimanlar uygun alanlara yerleştirilmeden önce suyu alınmalıdır (Mulligan, 2001a).



Şekil 3.3. Kirlenmiş Sedimanları Fiziksel Ayrılması ve Susuzlaştırılması (Hakstege, 2005)

3.5. Kaplama

Yerinde kaplama işlemi, jeolojik ve sentetik materyal tabakaları kullanarak, kirlenmiş sedimanların (ağır metal, PAH, PCB gibi) etraflarını saran sucul çevreden izolasyonunu içeren bir iyileştirme teknolojisidir (NAVFAC 2003). Bu yöntem, su altındaki kirlenmiş sedimanın üzerinin daha temiz bir materyalle kaplanması olarak veya kirlenmiş sediman üzerine temiz izolasyon materyalinden bir kaplama malzemesi

veya su altı örtüsünün yerleştirilmesi olarak tanımlanabilmektedir. Genel olarak kaplamada kullanılan temiz sediman kum veya çakıldır; kirli sediman tabakasının üzeri daha temiz, daha az kirlenmiş sedimanla ya da kum ile kaplanabilmektedir. Bununla birlikte kirleticileri ayrı tutmak için jeotekstiller, örtü malzemeleri (astar) ya da organik karbon gibi ek materyalleri de içerebilmektedir (Şekil 3.4).

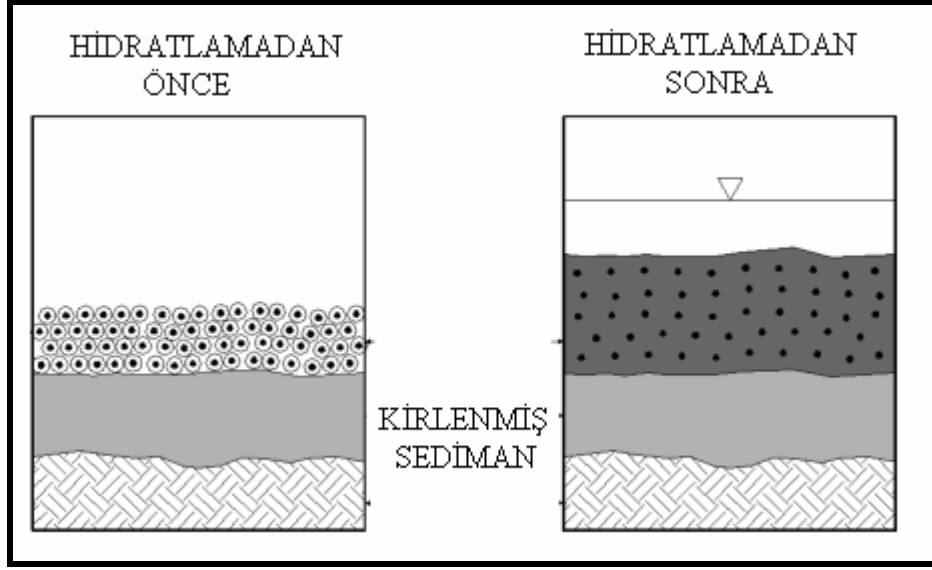
Kaplama yönteminin uygulanması ile;

- Dip canlılarda fiziksel izolasyon
- Fiziksel stabilizasyon
- Kirleticilerin akışında azalma gerçekleşmektedir.

Kaplama yöntemi; kirlenmiş sedimanın çevresel etkilerinin ve taşıma/arıtma maliyetinin fazla olduğu, uygun kaplama materyalleri mevcut olduğu, hidrolik şartlar ve dip yapısı uygun olduğu ve çalışma alanı dip tarama için elverişli olduğu durumlarda kullanılabilir uygun bir yöntemdir (USEPA 1993; Murphy ve ark., 1999).

Kirlenmiş sediman, çakıl ya da sentetik materyallerden oluşan tabakalar yardımıyla şekillendirilen stabil bir kaplama ile su altında kirlenmiş sedimanlarda özellikle ağır metalin geri salınımını kontrol altında tutulmasını sağlayan bir işlemdir. Kaplama, organizmalar ve kirleticiler arasındaki etkileşimleri ve kirleticilerin hareketliliğini azaltmaktadır. Kaplama işlemi, aşağıdaki kriterler uygulandığında uygun olabilmektedir [NAVFAC 2003];

- Kirleticilerden yeterli koruma sağlayacak bir durumun olmaması,
- Mevcut noktasal kaynaklardan deşarjların durdurulmuş olması,
- Kirlenmiş sedimanların iyileştirilmesi ve/veya arıtılmasının çevresel etkileri ve maliyetinin çok büyük olması,
- Uygun kaplama materyalinin mevcut olması,
- Hidrolojik şartların alanda olumsuz/bozucu etki yapmaması,
- Alanda su kütlelerinin dip kısımlarının kaplamaya olanak sağlaması,
- Kirlenmiş alanın tarama işlemi için uygun olması.



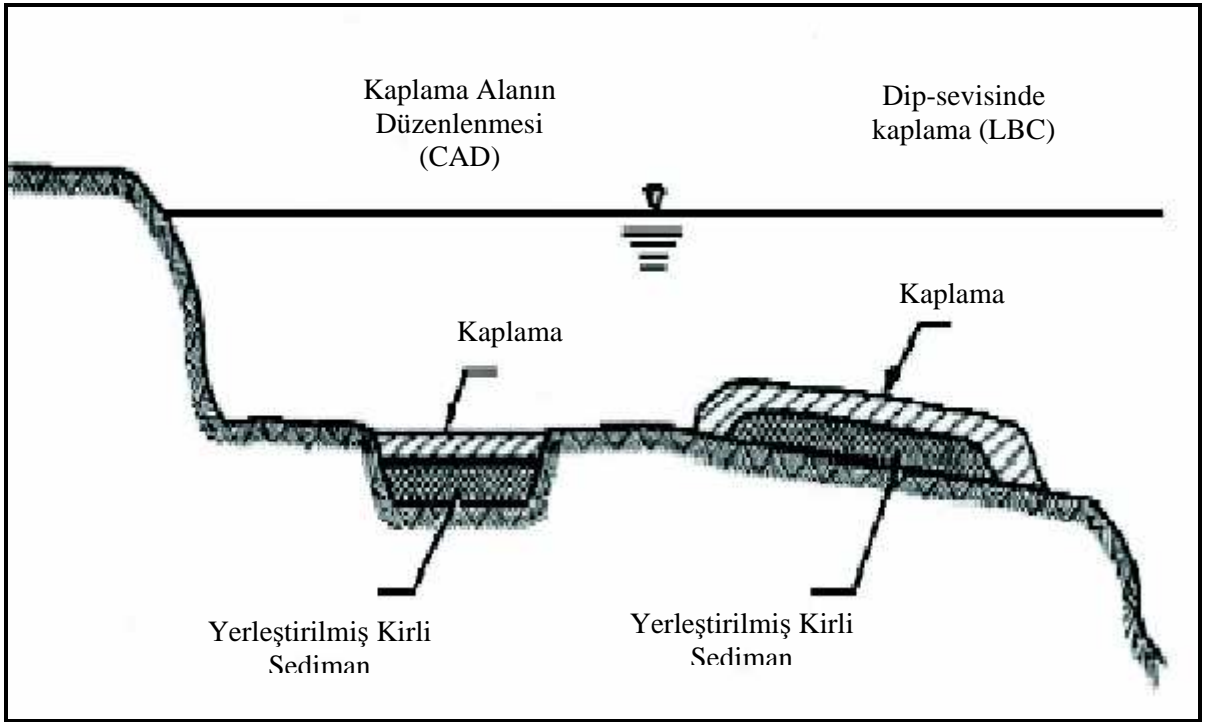
Şekil 3.4. Kirlenmiş Sedimanların Özel Bir Kaplama Materyali (Astar) ile Kaplanması (LPRRP, 2006)

Kirlenmiş sedimanları yerinde (doğal bölgelerinde) kaplamak teknik açıdan uygun olmasına rağmen zaman zaman kaplama nedeniyle planda meydana gelebilecek bir küçülme ile su yolu kullanımını sınırlayabilir. Bu nedenle, kirlenmiş sedimanların doğal alanlarından taşınması gerekebilmektedir. Sedimanın yerleşme süresince oluşan momentum ve eğim etkisi nedeniyle sedimanlar akışa yönelebilmektedir. Bu nedenle kirlenmiş sedimanların (özellikle ağır metallerin) salınımı ve sedimanın tam olarak yerleşmesi durumlarına önem verilmelidir (DOER, 2005).

Kirlenmiş sedimanların taşınması gerekli ise, doğal bir çukurda veya temiz sedimanların taranması ile biçimlendirilmiş bir çukurda sedimanların biriktirilmesi/depolanması gerekmektedir (Şekil 3.5). Tercih edilen biriktirme/depolama metotları; hidrolik boru hattı ile (batırılmış difüzörlü veya difüzörsüz), doğrudan bir kepçe ile yerleştirme ya da dip-damperli mavnadan salma ile gerçekleştirilen yöntemlerle olmaktadır. Kirlenmiş sedimanları iyileştirmede kullanılan kaplama yönteminin başarılı olabilmesi için;

- Tarama ekipmanının işletiminin ve seçiminin dikkatli yapılması,
- Bazı araçlardan depolama alanına deşarj edilecek kirlenmiş materyalin nakliyesi
- Depolama ve kaplama alanının seçimi; alandaki su kütlesinin etkileri (akıntılar, su derinliği ve dip çevre hatları gibi) yerleşimin doğruluğunu ve toprak dolgunun bütünlüğünü etkileyebilmesi

- Kaplama materyalinin seçimi; kalınlık, bütünlük ve kaplanabilir materyal üzerine doğrudan ve hızlıca düşme kabiliyetine sahip olması,
- Yerleşim teknikleri (yerleşimin doğruluğu)
- İzleme yöntemi (verimlilik); kaplamanın izlenmesi, akıntılar veya diğer etkiler dolayısıyla uyuşma bütünlüğünü garanti altına alınması gibi değişik faktörlere bağlıdır (NAVFAC 2003).



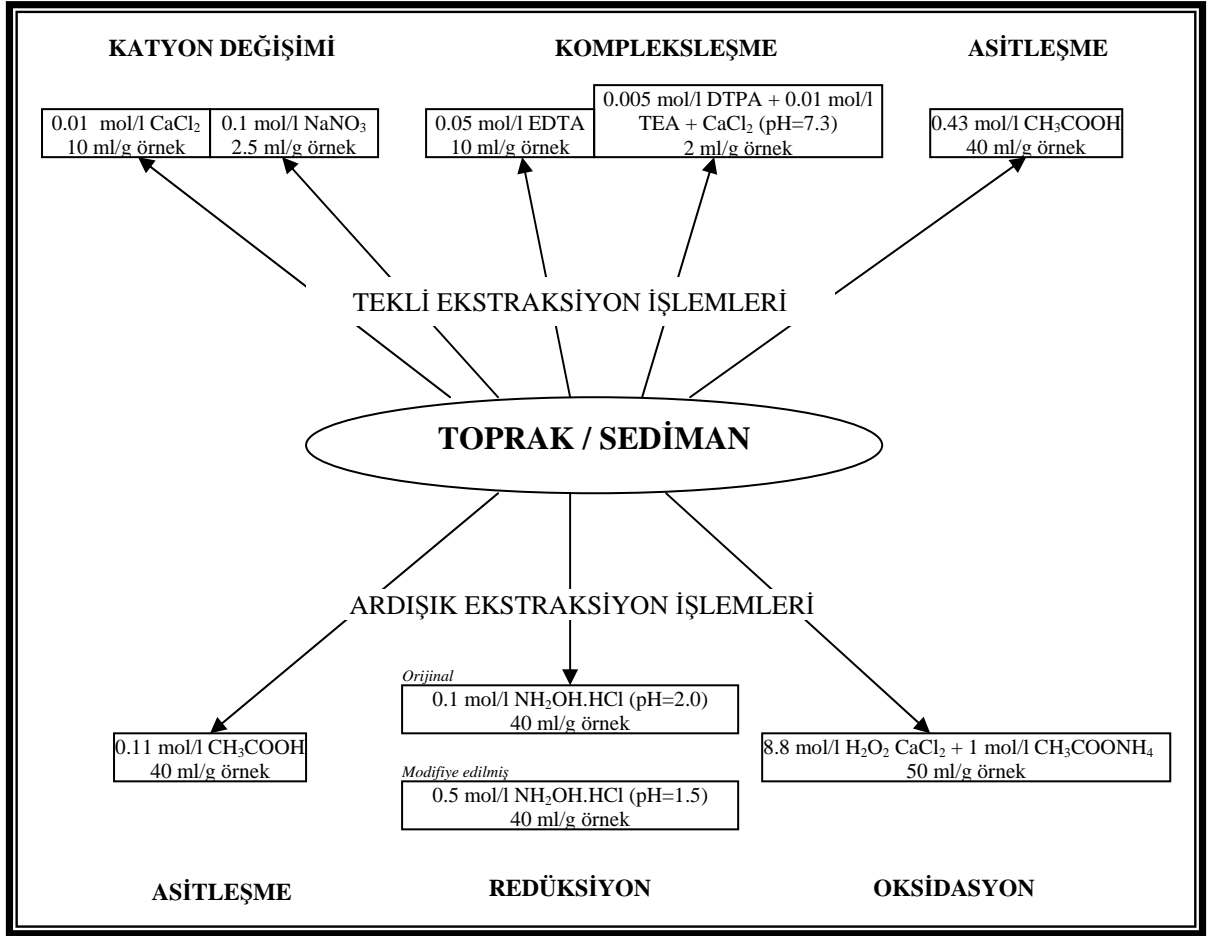
Şekil 3.5. Kaplama Yapılarak Taranmış Sedimanların İyileştirilmesi (DOER, 2005)

3.6. Katı Yıkama/ Ekstraksiyon

Kimyasal ekstraksiyon, bir sulu çözelti ile sedimandan metallerin geri alınması için, kimyasal ayıraçları (asitler/bazlar, yüzey aktif maddeler, şelatlı ajanlar, tuzlar veya redoks ajanı) içeren akışkan kullanılarak gerçekleştirilen bir yöntemdir. Kimyasal ekstraksiyon yöntemleri, metalurjide, “hidrometalurji” olarak bilinen ve maden cevherleştirme, geri kazanım veya kalıntı materyallerinden metallerin geri alınımı için geniş ölçüde kullanılmaktadır. Toprak/sediman iyileştirme şartlarında, çözünürlülüğü arttırmak için, metal kirleticilerinin çözüldüğü veya metal bileşiklerinin daha fazla çözünebilir forma dönüştüğü özütleme çözeltileri ile gerçekleştirilmektedir. 5 ekstraksiyon çözeltisi genellikle kullanılmaktadır: (1) asitler, (2) tuzlar ve yüksek konsantrasyonlu klorürlü çözeltiler; (3) şelatlı ajanlar; (4) yüzey aktif maddeler ve (5) indirgeyici ve oksitleyici (redoks) ajanlar (Dermont ve ark. 2008).

Sedimanların yıkanması, sediman içindeki kirleticilerin bir yıkama çözeltisi ilave edilerek ortadan uzaklaştırılması prensibine dayanmaktadır. En önemlisi, zayıf metallere karbonat, hidroksit ve oksit formlarının bağlanması amaçlanmaktadır. Eğer organik maddeler önemli değilse, civa, kurşun, kadmiyum, bakır, nikel, çinko ve krom elektro-kimyasal proseslerle iyileştirilebilmektedirler. Metaller, iyon değişimi ile çökeltiden geri alınabilmektedir. Çökelti, metal sülfidler için uygulanamaz. Değişik ilave şelatlı ajanlar, asitler, yüzey aktif madde kullanılarak katyon değişimi, oksidasyon, asitleştirme ve kompleksleştirme sağlanarak ağır metallerin ortamdan uzaklaştırılması gerçekleştirilmektedir (Şekil 3.6). Nitrik asit, hidroklorik asit, sülfürik asit kullanılmaktadır. Kimyasal ekstraksiyon testlerinde, optimal şartların belirlenmesi (kimyasalın çeşidi ve dozajı, temas zamanı, sıcaklık ve ekstraksiyon adımları) gerekmektedir.

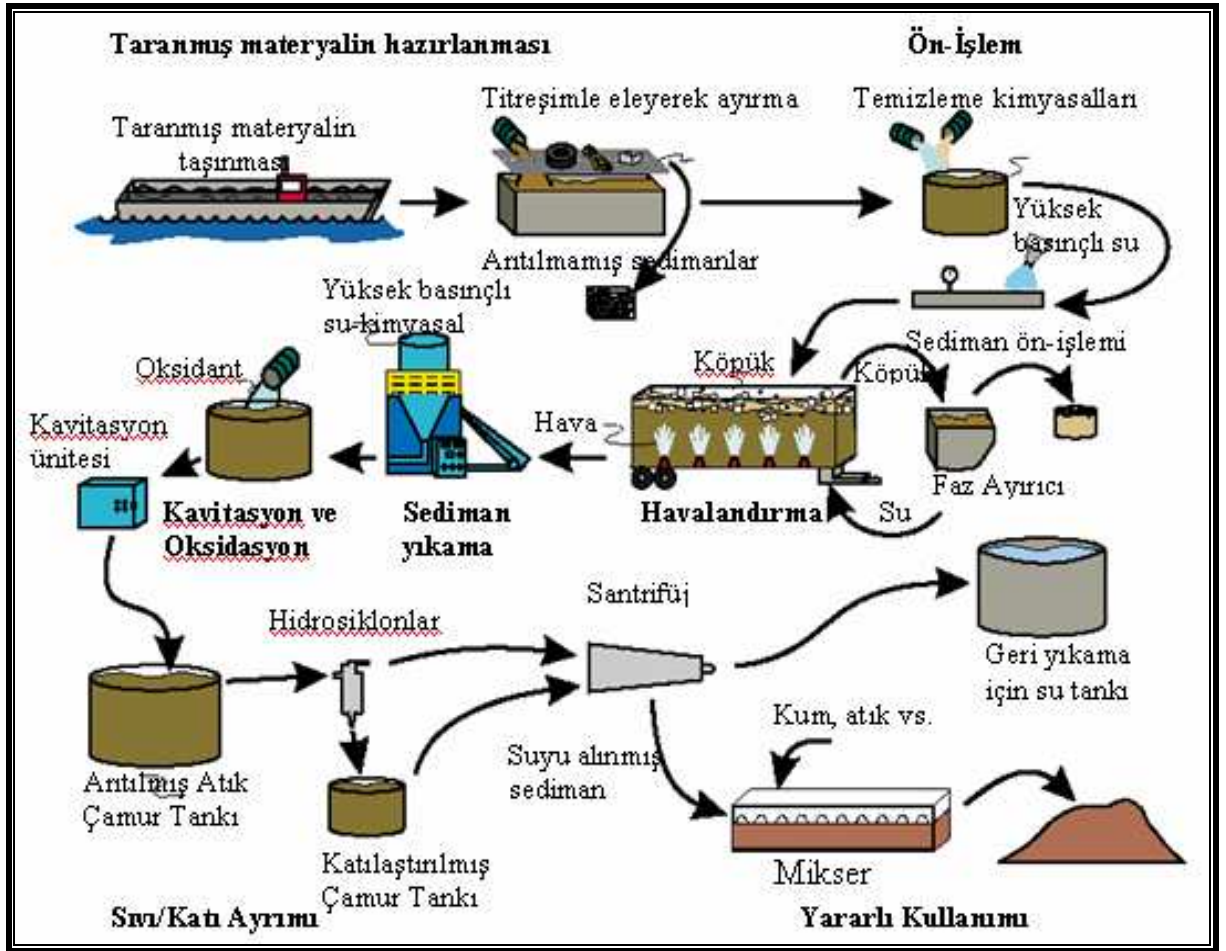
Değişebilir metal fraksiyonları çok düşük olmasına rağmen, iyonik olmayan biyo-yüzey aktif madde kullanılarak metaller geri alınmaktadır. Biyo-yüzey aktif madde, sedimanlardan metallerin geri alınmasında ilave edilmektedir. Bu ajanlar biyolojik olarak parçalandığından, geri alınan hidrokarbonla zenginleştirilebilir ve sedimanlarda potansiyel olarak üretilebilmektedir.



Şekil 3.6. Kirlenmiş Toprak/Sedimanda Ağır Metallerin Tekli ve Ardışık Ekstraksiyon/Yıkama İşlemleri (Sahuquillo ve ark., 2003)

Yıkama/ekstraksiyon metodu, kirleticilerin geri alınmasında su, kimyasallar ve mekanik araçlar kullanılmaktadır. Bu teknoloji çok basit uygulanabilir: su veya asit, baz, şelatlı ajanlar, yüzey aktif madde ve indirgeyici maddeler gibi ekstraksiyon ajanları ile mekanik aksiyonlar kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Şekil 3.7’de pratikte uygulanan “Biyogenez” sediman yıkama teknolojisi görülmektedir (Sednet, 2004).

İnce taneli materyalleri içeren, sedimanların bütün tipleri arıtılabilmektedir. Bu teknik, şehir liman ve ırmak sedimanlarında bulunan bütün kirleticileri içeren organik ve inorganik kirleticiler için uygulanabilmektedir. Kirleticilerin azaltılması, arıtımın varlığını ve kirleticilerin tipi/tipleri, kirleticilerin konsantrasyonları, toplam organik karbon içeriği sediman matriksine bağlı olarak değişmektedir (Todorov, 2003).



Şekil 3.7. “Biogenez” Sediman Yıkama Prosesi Akış Diyagramı (Hakstege, 2004)

Son zamanlarda, araştırmacılar katıya bağlı- kirleticilerin desorpsiyon ve çözünme ile sıvı faza geçirilen yöntem olan katı yıkama tekniklerini denemeye başladılar. Katılarda ağır metallerin alıkonmasını etkileyen pH, kation değişim kapasitesi (KDK), partikül büyüklüğü, doğal organik madde, mineraller ve diğer inorganik kirleticilerin varlığı gibi faktörlerdir. Hessling ve ark. (1990), değişik çözeltiler ile kirlenmiş topraklarda yıkama çalışmaları yapmış ve elde ettikleri sonuçlara göre Etilendiamin tetra asetik asit (EDTA) çözeltisinin, bir aniyonik yüzey aktif çözelti veya musluk suyundan daha iyi olduğu bulunmuştur. Reed ve ark. (1994), Pb (II) ile kirlenmiş kumlu toprağı kolon da 0.1 N Hidroklorik asit (HCl), 0.01 M EDTA ve 1 M Kalsiyum klorür (CaCl_2) kullanarak çalışmışlar ve HCl, EDTA ve CaCl_2 için kurşunun geri alım etkilerini nispeten % 85, % 100 ve % 78 olarak bulmuşlardır. Kirleticilerin hareketliliğinin artması nedeniyle, HCl asit kullanılan toprağın sonuç pH'sı 1'dir ve

toprakta mineraller çözüldüğü için fiziksel ve kimyasal yapısı oldukça fazla değişmiştir (Chaiyarakasa, ve Sriwiriyanuphap, 2003).

Dermont ve ark., (2008) yaptıkları çalışmalarda ve bu konuda yapılmış yayınlar değerlendirildiğinde, genellikle kullanılan asitler, ekstrakte olmuş metaller içinde katı bileşenler/ayrılanların çözülmesi ve iyon değişimine bağlı olarak değişmektedir. Düşük pH şartlarında klorürlü tuz çözeltilerinin yüksek-konsantrasyonları kullanımı, katılardan metallerin ekstraksiyonu için metal kloro-komplekslerinin formasyonu ve asit özütlemenin birleşmesidir. Şelatlı ajanlar, kompleks halindeki metalleri çözmektedirler. Yüze aktif maddeler, katı ara yüzeyinden metallerin desorpsiyonunu hedeflemektedir. Redoks manipulasyonu, metal değerliklerinin değişimiyle, metallerin çözünmesini artırmayı amaçlamaktadır. Seçilen ekstraksiyon ayıraçları, metalin türüne, metal konsantrasyonuna, metal fraksiyon/türleşme ve toprak/sediman karakteristiklerine bağlıdır. Hidroklorik asit (HCl) gibi güçlü asitler ve etilendiamintetraasetik asiti (EDTA) gibi şelatlı ayıraçlarla, toprak/sedimandan ekstraksiyon ile ağır metallerin giderimi çalışmaları gerçekleştirilmektedir (Dermont ve ark., 2008).

Kimyasal ekstraksiyon prosesleri ile metal geri alım etkisi, sediman jeokimyasına (toprak tekstürü, katyon değişim kapasitesi, tamponlama kapasitesi ve organik madde içeriği); metal kirlilik karakteristikleri (tür, konsantrasyon, fraksiyon, ve metallerin türleşmesi); ekstraksiyon ayıraçlarının dozu ve kimyası; ve prosesin şartlarına (çözeltinin pH'sı, dayanıklılık zamanı, ardışık ekstraksiyon adımlarının sayısı, sıvı/katı oranı vs.) bağlıdır (Sahuquillo ve ark., 2003).

3.7. Termal Ekstraksiyon

Termal ekstraksiyon, sadece uçucu metallerin (Hg gibi) arıtımında uygulanmaktadır, fakat maliyeti çok yüksektir (Vanthuyne ve ark., 2003). Civa, kadmiyum, arsenik hava kirliliği kontrol sistemlerinde 800 °C'de buharlaştırılabilir. Metallerin bazıları, katı kalıntılarda kalabilmektedir. Sıcaklık ve alıkonma, kirlenmemiş seviyelerin belirlenmesinde önemli faktörlerdir. Düşük 500 °C civarında sıcaklıklarda, organik maddelerin ve metallerin çoğunun geri alınmasında etkili olmamaktadır. Bu prosesin dezavantajı, atık arıtım prosesi içerisinde, tehlikeli atık materyalinin üretilmesidir. Civa yüksek uçuculuğa sahip olduğu için, termal ekstraksiyon yöntemi bu metal için uygulanmamaktadır. Ancak sediman arıtımında,

sıklıkla ekipman, sedimanın nem içeriği ve hacmin büyük olması büyük problem yaratmaktadır (Mulligan ve ark., 2001b).

Termal desorpsiyon ise, fiziksel olarak, sedimanın ısıtılması prensibine dayanır ve sediman 90 °C'den 540 °C'ye kadar ısıtılarak, sedimandan bazı uçucu ve yarıuçucu bileşikleri ayırmaktadır. Su, organik bileşikler, bazı uçucu metaller ısıtma prosesi ile buharlaştırılmakta ve sonuç olarak yoğunlaştırılmış, sıvı aktif karbon üzerinde yakalanmış, ve/veya yakıldıktan sonra yok olmaktadır (USEPA, 1994). Bu teknoloji ile ilgili uygulamada kullanılan teknolojiler:

- Yüksek-sıcaklıkta termal sistem,
- Düşük-sıcaklık termal arıtım sistemi,
- Desorpsiyon ve buharlaştırma ekstraksiyon sistemi,
- Anaerobik termal sistemler.

3.8. Biyolojik Arıtım: Biyoremediasyon

Biyoremediasyon teknolojilerinin esas amacı, maksimum kirlilikleri detoksite etmek için optimum çevre koşullarını sağlayarak, mikroorganizmaların büyümesini desteklemek ve mikroorganizma popülasyonlarının artırılmasını sağlamaktır. Biyoremediasyon çalışmasını, oksijen ve besin içeriği, nem içeriği, pH, organik madde içeriği, sıcaklık, kirleticilerin çözünürlüğü ve kirleticileri parçalayan mikroorganizmaların konsantrasyonu etkilemektedir (Colwell ve ark., 1993).

Biyoremediasyon, kendiliğinde gelişen veya yönetilen prosesler olup, kirleticilerin daha az toksik veya toksik olmayan formlara dönüştürmek veya parçalamak için kullanılmaktadır. Mikroorganizmalar, enerji sağlamak için karbon ve nutrientleri kullanarak büyür ve hayatta kalırlar. Toprakta ve sedimanda doğal maddelerin parçalanması, bu ortamdaki mikrobiyal popülasyonun gelişmesi için gerekli besini sağlamaktadır. Biyolojik arıtım, evsel ve endüstriyel atıkları arıtmak için ve özellikle son yıllarda sedimanda ve arıtım çamurlarındaki bazı organik bileşiklerin yok edilmesinde kullanılmaktadır (USEPA,1994).

Mikroorganizmalar, sedimanlarda bulunan PAH'lar gibi organik kirleticilerin davranışından etkilenmektedirler. Biyolojik sızma, 15- 55 °C sıcaklığında (pH 4), aerobik ve asidik şartlarda sülfür bileşiklerini azaltabilen *Thiobacillus sp.* organizmalarıyla gerçekleşmektedir. Direkt olmayan sızma, katıya proton değişimiyle

metaller desorbe olurlar, bu işlem sülfür bileşiklerinin asidifikasyonu anlamına gelmektedir. Direkt sızma, metal sülfatların oksidasyonu ile metal sülfidlerin çözünmesidir. Laboratuvar testlerinde, kirlenmiş sedimanlardan, *Thiobacillus sp.* ile ağır metallerin %70-75'i (arsenik ve kurşun hariç) geri alınabilmektedir. Amoroso ve ark. (2001), Arjantin'de Sali ırmak sedimanlarında krom kirliliğini, *Streptomyces spp* ile; Chen ve Lin (2001), Ren nehrin sedimanlarında ağır metal kirliliğini pH bağlı olarak *T.thiooxidans* ve *T. Thioparus* kültürü karışımı ile gidermeye çalışmışlardır.

Perkoloasyon alan testleri, sülfürik asit ilave edilerek, sızma işleminin daha etkili olması gerçekleştirilmektedir. Oksik sedimanlar için yaklaşık 120 gün sonra, perkoloasyon ile metallerin % 62'si geri alınmaktadır. Anoksik sedimanlar, ön arıtım işlemine tabi tutulmalıdır, biyoremediasyon yöntemi pek uygun değildir. Mikroorganizmaların, metal kirleticileri azalttığı ve okside ettikleri de bilinmektedir.

Arsenik ve demir mikroorganizmalar ile azaltılabilirken, civa ve kadmiyum okside olabilmektedir. Hareketlilik, oksidasyon durumlarında etkili olduğundan bu reaksiyonlar kirletici dengesini etkileyebilir. Sıcaklık, nem içeriği ve pH, mikrobiyal proseslerin tümünde kontrol edilmesi gerekmektedir (Mulligan ve ark., 2001b).

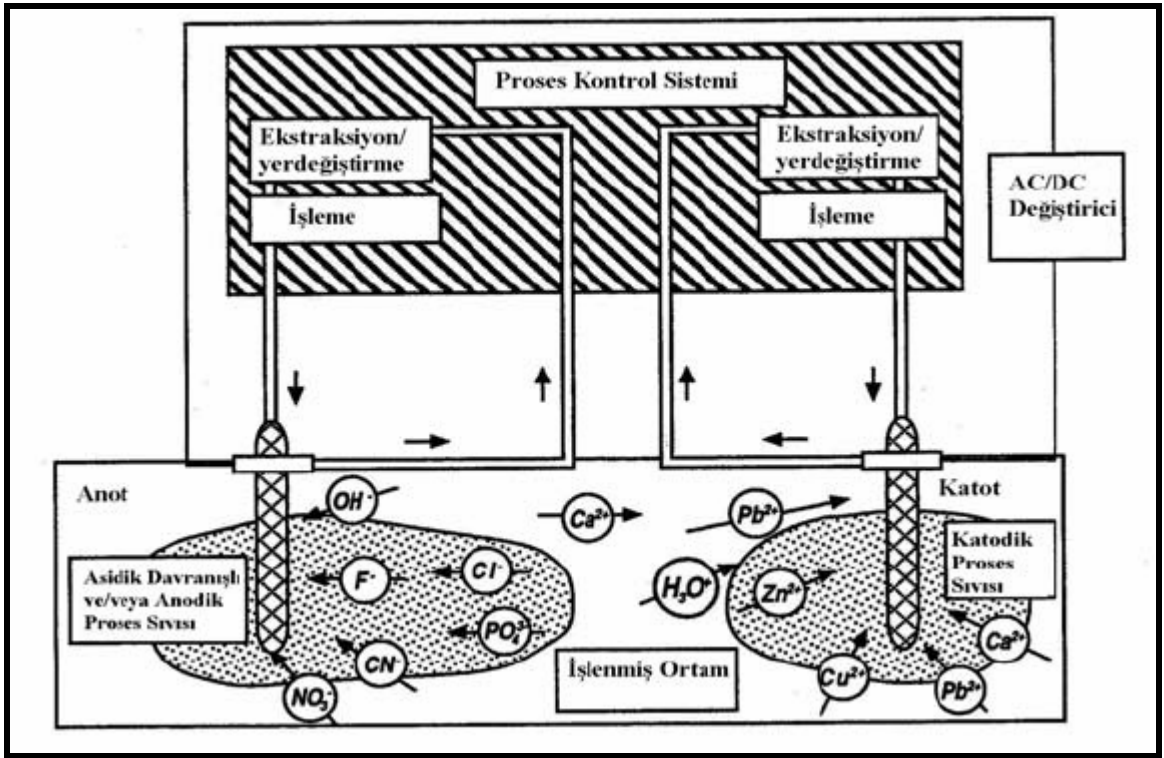
3.9. Elektrokinetik

Kirlenmiş bir bölgenin bir kenarına düşük şiddette direkt elektrik akımı, uygulanır ve elektrik akımı elektrotlara doğru hareket etmektedir (Şekil 3.8). Bu elektro osmoza ve iyon değişimine neden olmaktadır. Kirleticiler diğer elektrota doğru hareket etmektedir. Prosesteki elektrotların, kirletici giderim oranını yükseltmek için yüzey aktif madde ve reaktif eklemek gerekmektedir. Bu proses, ağır metaller, radyonükleidleri ve organik kirleticileri toprak ve sedimandan ayırmaktadır (Kamnikar, 1992).

Elektrolit prosesi, direkt veya alternatif akım kullanılarak metallerin geri alımını içermektedir. Elektrokinetik prosesi, katot arasına düşük elektik akımı geçirilerek, kirlenmiş sedimanlardaki kirleticilerin anota doğru hareketini sağlanmaktadır. Suya ilave edilen iyonlar ve küçük yüklü partiküller, elektrotlar arasında taşınmaktadır. Anyonlar, pozitif elektrota doğru, katyonlar ise negatif elektrota doğru hareket ederler. Elektrik gradyanları; elektro göç (yükli kimyasalların taşınımı), elektro-osmoz (sıvının taşınımı), elektroporoz (yükli partiküllerin taşınımı) ve elektroliz (elektrik alanlarındaki kimyasalların taşınımı) oluşturmaktadır. Elektrotlardaki elektrolit şartları ve pH

kontrolü, prosesin etkili olması için etkili faktörlerdir. Çözünebilen metal iyonları oksitler ve toprağa bağlı, hidroksitler ve karbonatlar bu metotlarla geri alınmaktadır. Diğer iyonik olmayan bileşikler, akış olduğundan taşınabilmektedir. Toprak yıkanmadığından, kil partikülleri için bu yöntem etkili değildir.

Avrupa’da bu teknoloji krom, bakır, nikel, kadmiyum, arsenik ve çinko için sıklıkla kullanılmaktadır. Stronsiyum, uranyum gibi radyonükleitler, nitrat, siyanit gibi diğer iyonlar da elektrokinetik yöntemiyle aynı davranışı gösterebilmektedir. Büyük miktarlarda oksitler, büyük kayalar, büyük metaller, nem içeriği, sıcaklık ve diğer kirlenmeler bu prosese girişim yapabilmektedir. Son zamanlarda pilot ölçek olarak geliştirilen bu yöntemle, yüksek seviyede metal içeren sedimanlarda elektrokinetik yöntemi kullanılmaktadır. Metalin geri alımı, prosesin ekonomik olarak maliyetini arttırabilir (Mulligan ve ark., 2001b).



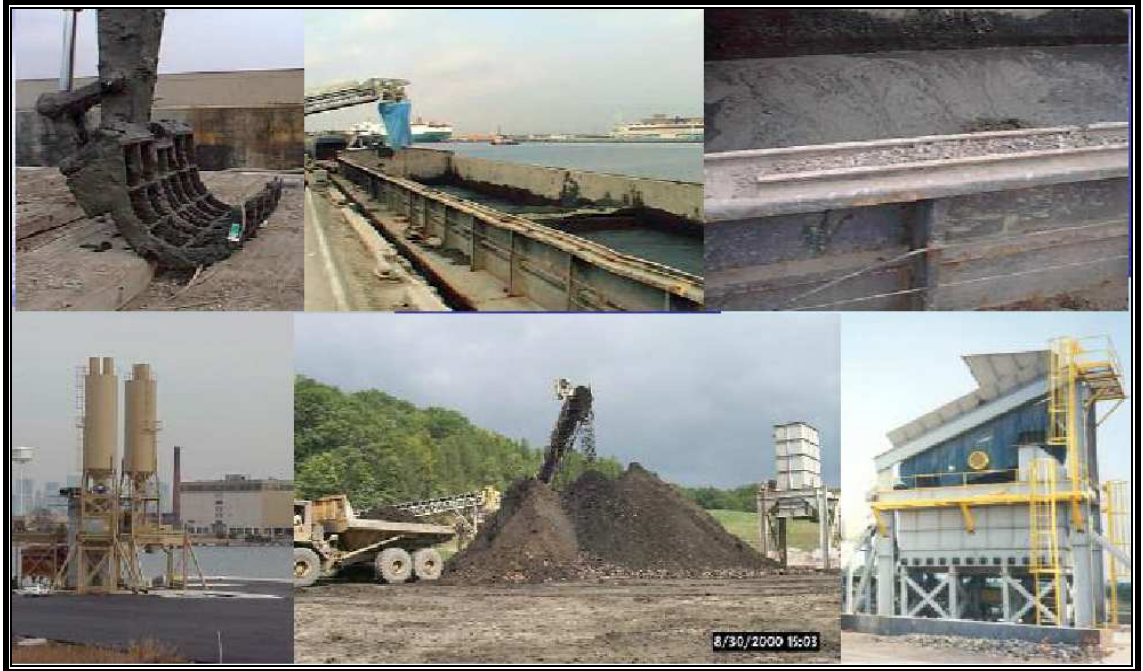
Şekil 3.8. Kirlenmiş Sedimanların Elektrokinetik Arıtımı (Mulligan ve ark., 2001b)

3.10. Solidifikasyon/Stabilizasyon

Solidifikasyon/stabilizasyon, sedimandan salınan kirlenmelerin potansiyel etkilerini azaltarak, sedimanın fiziksel ve/veya kimyasal karakteristiklerini

değiştirmektedir. Düzenleme alanlarında prensip, solidifikasyon/stabilizasyon yeraltı suyu ve/veya yüzey suyuna sızan kirletici yollarının azaltılmasını sağlamaktır; ayrıca sediman yüzeyindeki kirletici kayıpları immobilizasyon teknolojileri ile de azaltılabilmektedir (Şekil 3.9). Solidifikasyon/stabilizasyon prosesleri, pH ve alkalinite kontrolleri ile metallerin çözünürlüğünü minimuma indirmek için uygulanmaktadır. Ayrıca solidifikasyon/stabilizasyon tekniğinde, hem temizsu hem de deniz suyu çevrelerinde kirlenmiş sedimanların arıtımı için de kullanılmaktadır. Genellikle bu yöntemde kullanılan bağlayıcı maddeler: kireç tozu, kül tozu, kül gibi maddeler kullanılmaktadır (USEPA, 1994).

Solidifikasyon/stabilizasyon yöntemi başarılıdır, fakat geriye döngülü olduğu için dikkatlice izlenmesi gerekmektedir (Vanthuyne ve ark., 2003). Bu proseste amaç, katılaştırıcı ajanların ilavesiyle ağır metal kirleticilerinin mobilitesini azaltarak, immobilize olmaları sağlanmaktadır. Ajan olarak, kireç, çimento uçucu küller kullanılmaktadır. Civa, krom (IV), kurşun ve arsenik gibi bazı metallerin arıtımı için uygun bir yöntemdir. Çinko, bakır, kadmiyum gibi diğer metaller bu prosesle stabilize olmaktadır. Karıştırma bu proses için en önemli faktördür. İlave edilen ajanlar çok iyi karıştırılmalıdır. Dezavantajı, immobilizasyon için hacim arttığı zaman düzenlemek için büyük alana ihtiyaç vardır (Mulligan ve ark., 2001b)



Şekil 3.9. Kirlenmiş Sedimanların Solidifikasyon/Stabilizasyon Yöntemi ile Arıtımı (Stern, 2004)

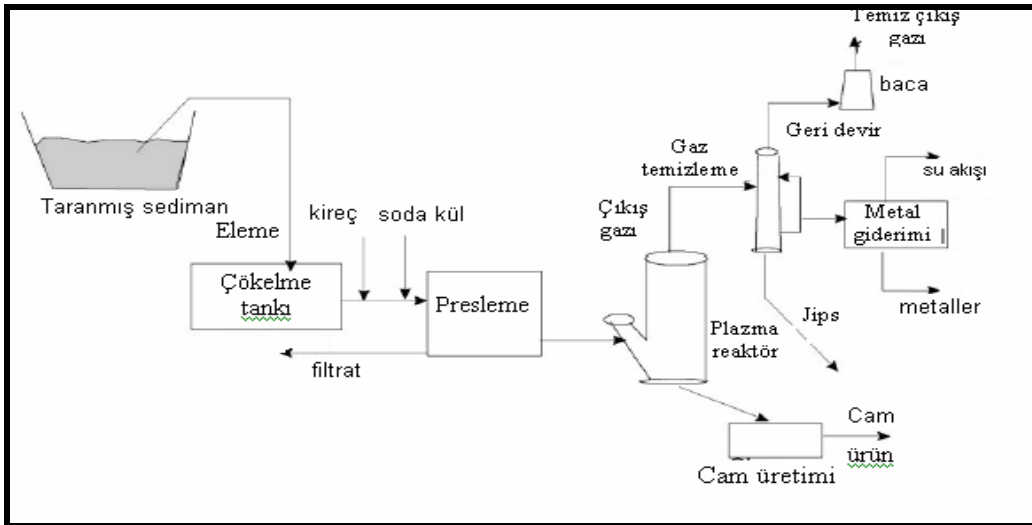
3.11. Vitrifikasyon

Diğer immobilizasyon tekniği de vitrifikasyondur. Vitrifikasyon, bir akımla taşınabilen katıya elektrotların sokulmasını içermekte ve sonra soğuyarak katılaşıma sağlanmaktadır. Toksik gazlar, vitrifikasyon sırasında üretilmektedir. Sıcaklık 3000 °C'ye kadar ulaşabilir. Fuel oil değerleri düşük ve nem içeriği yüksek (%20'nin üstünde) olduğunda maliyeti artmaktadır. Yüksek organik madde içerdiğinde de etkisini azaltabilmektedir. Metaller için de geniş uygulamaları vardır (Mulligan ve ark., 2001b).

Bu teknolojiye, kirlenmiş sedimanı yüzlerce hatta binlerce derece sıcaklığa kadar ısıtarak içerisinde bulunan organik kirleticilerin giderimini de sağlamaktadır. Fakat oldukça pahalı bir yöntemdir. Bu teknoloji taranmış kirli sedimanlarda, organik ve inorganik kirleticilerin remediasyonu ve cam matrislerle metallerin immobilizasyonu işlemlerini içermektedir (Şekil 3.10). Vitrifikasyon cam matrikse metallerin immobilizasyonu yapılmasına rağmen metaller tam olarak parçalanamaz (USEPA, 1994).

Termal teknolojilerin çoğu, PCBs, PAHs, klorlanmış dioksinler, furanslar, petrol hidrokarbonları ve pestisitler gibi organik bileşiklerin genel olarak yok edilmesinde yüksek etkiye sahiptir.

Plazma lambalar, sedimanların ısıtılması için kullanılmaktadır. Plazma reaktör, yaş sedimanla beslenir ve alıkonma zamanını ayarlamak zor olabilmektedir. Kadmiyum, civa ve kurşun seviyeleri etkili bir şekilde bu yöntemle azaltılmaktadır (Shrestha ve ark., 2003).



Şekil 3.10. Kirlenmiş Sedimanların "Westinghouse" Plazma Vitrifikasyonu (McLaughlin, 1998)

3.12. Kimyasal Oksidasyon

Ağır metallerin oksidasyonu/redüksiyonu dışarıdaki sedimanların remediasyonu için uygulanan diğer bir metottur. Detoksifikasyon teknolojisi olarak bilinen TR-DETOX, kararlı organometalik kompleks formları ve onların en düşük birleşme durumlarında ağır metallerin azaltılması, organik ve inorganik ajanların sızmasıyla gerçekleşmektedir. Kullanılan temel kimyasallardan birisi, çözünürlüğü çok az olan çökelti formundaki polikarbonattır (polythiocorbanate). Artık arıtımının süzülmesi çok uzun değildir. Sönmemiş kireç, silikatlar ve Potland imento genellikle ilave edilmez ve maliyeti genellikle stabilizasyon/solidifikasyon proseslerinin yaklaşık bir çeyreği kadardır. Pilot tesisler, en uygun formlarını belirlemek için kullanılmaktadır (Mulligan ve ark., 2001b).

3.13. Kirlenmiş Sedimanlar İçin İyileştirme ve/veya Arıtım Yöntemlerinin Seçimi

Kirlenmiş sedimanlar için uygun bir arıtım yönteminin seçilebilmesi için yer karakterizasyonu ve değerlendirilmesi, kirleticilerin yapısı ve kaynakların belirlenmesi gerekmektedir. Kirliliklerin türü ve seviyesini belirleyebilmek için civardaki endüstriyel tesisler ve diğer potansiyel noktasal kaynakların belirlenebilmesi gerekmektedir. Çalışma sahasının özellikleri ve fiziksel karakteristikleri sediman tarama aktivitelerini etkileyebileceği için önemlidir. Örneğin eğer mevcut su kütlesi içme suyu kaynağı olarak kullanılıyorsa dip tarama işleminde kirliliklerin yayılmasının önlenmesi için ek önlemlerin alınması gerekebilmektedir.

Arıtma işlemini gerçekleştirilecek yetkililerce uygun arıtma teknolojisine karar verilirken, sediman kirlilik kriterlerinden yararlanılarak sedimanın kirlilik düzeyi belirlendikten sonra mevcut arıtma seçenekleri göz önüne alınarak uygulanması planlanan teknolojinin performansını etkileyen temel parametreler gözden geçirilerek, son olarak da en uygun teknoloji ve arıtma sisteminin bütünü değerlendirilmektedir.

Kirlenmiş sedimanlar için uygun bir arıtım yönteminin seçilebilmesi için; suyun derinliği ve genişliği, suyun akış yönü ve hızı, dalga yüksekliği, askıda katı madde konsantrasyonu, sediman yapısı ve partikül büyüklüğu, sedimanın organik karbon içeriği gibi su kütlesi hakkında bilgiler gerekmektedir.

Sedimanların tuz, organik madde, hidrat demir, mangan oksitleri gibi bileşenleri ve partikül boyutları, pH, oksidasyon-redüksiyon ilişkileri, su kütlesinin tuzluluğu gibi özellikler; kirleticiler ile sediman partikülleri arasındaki etkileşime tesir etmektedir. Çizelge 3.3'de, bazı sediman arıtım yöntemlerine, sediman özelliklerinin etkisi özetlenmektedir. Sedimanların tanecik boyutları, kirleticilerin sedimanlarla ilişkisini ve kirleticilerin bir yerden başka bir yere taşınma potansiyellerini etkilemektedir. Küçük tanecikli partiküller genellikle yüksek kirletici konsantrasyonlarına sahiptirler. Bu küçük tanecikli partiküller uzun bir zaman askıda kalabilmekte ve fırtınalar, seller ve gel-git olayları ile askıda halde kalmaları güçleşir ve kirlilik kaynağından uzaklara doğru taşınmaktadırlar. Sedimanın organik karbon içeriği ağır metaller, PCBs gibi kirleticilerin adsorblanma kapasitelerine etki etmektedir (USEPA, 1994).

Çizelge 3.3. Çeşitli Parametrelerin Sediman Arıtma Yöntemlerine Olan Etkisi
(USEPA, 1994)

Parametre	Biyolojik Arıtım	Solidifikasyon/Stabilizasyon
Kil içeriği	Bilinen etkisi yok	Bilinen etkisi yok
Su içeriği	Görünen etkisi yok	>%45 ise bağlanmayı etkiler
Metal içeriği	Mikroorganizmalar için toksik olabilir	Sızıntı olasılığı yüksek olan metalleri gideremez
Partikül boyutu	Üniform değil ise aktiviteyi etkiler	>200 mesh yada >1/4 mesh ise bağlanmayı etkileyebilir
pH	4.5-8.5 arası en etkilidir	pH otomatik olarak ayarlanır
Tuzluluk	Mikroorganizmalar yüksek tuz konsantrasyonlarına adapte edilmelidir	Bağlanmayı etkileyebilir
Silt içeriği	Görünen etkisi yok	Bağlanmayı etkileyebilir
Katı içeriği	Proses türüne göre değişir	< %15 ise daha fazla reaktif kullanımını gerektirir
Atık kompozisyonu	Heterojen ise uzun süreli aktiviteleri etkileyebilir	Heterojen ise bağlanmayı etkileyebilir
Su içeriği	%40-80 dışındaki içerik aktiviteyi engeller	Bilinen etkisi yok

3.14. Arıtım Teknolojilerinin Karşılaştırılması

Arıtım teknolojilerinin en önemli problemi, çok az çalışmada aynı örnekler kullanılarak çalışmaların yapılmasıdır. Beş teknoloji; katı faz ekstraksiyonu, solidifikasyon, sediman yıkama/ekstraksiyon, termal desorpsiyon ve plazma vitrifikasyonu yöntemleridir. Bu yöntemler, PAHs, metaller, PCBs, yağ ve gres içeren

sedimanların her biri için uygundur. Katı faz ekstraksiyonu toplam metaller üzerinde önemli etkisi yoktur. Plazma vitrifikasyonu, metal içeren bütün kirleticiler için %90'dan daha fazla için başarılı bir yöntemdir. Çimentoyla bağlama (desorpsiyon), metallerin dışındaki tüm kirleticiler için %20 ile %90 arasında azaltmakta etkilidir. Toprak yıkama, toplam metaller için kısmen etkili ve ayrılabilen metaller için çok etkilidir.

Kirlenmiş topraklardan ağır metalin iyileştirilmesi ve/veya arıtım için birçok yöntem denenmiş olmasına rağmen, çok az yöntem sedimanlar için uygulanmıştır (Çizelge 3.4). Fiziksel arıtmada, dinlenmiş yüksek derecede kirli ince sedimanların ayrılması gerçekleşmektedir. Akan suyu alma yöntemi, pratiktir fakat uygun yer bulmak zordur ve katı atık deponi bölgelerine uygulanamaz. Jeokonteynırların kullanımı gelişmektedir fakat kirletici salınımlarıyla ilgili risk değerlendirilmesi hakkında yeterli bilgi yoktur. Metalle kirlenmiş sedimanların için temel arıtım yöntemleri; solidifikasyon/ stabilizasyon ve katı yıkama/ekstraksiyondur. Ardışık ekstraksiyon tekniği, sedimanı yıkamadan önce veya sonra metallerin ayrıştırılması için kullanılabilir. Solidifikasyon/stabilizasyon teknikleri, geri döngülü sistemler olduğundan dikkatlice izlenmesi gereken, başarılı yöntemlerdir. Ayrıca organiklerin varlığı, arıtım etkisini azaltabilmektedir. Vitrifikasyon ise sedimanlar için uygulanabilir fakat pahalı bir yöntemdir. Eğer sadece cam üretimi için kullanılırsa, bu yöntem uygun olabilir. Termal prosesler, sadece civa gibi uçucu metalleri geri almak için kullanılan, maliyeti yüksek yöntemlerdir. Biyolojik yöntemler ise gelişmektedir ve maliyeti düşüktür. Sedimanlar için, biyolojik metal arıtım proseslerinin maliyeti çok düşük olduğundan uygulanmaktadır. Çok az teknoloji, sedimanların aynı örnekleri için uygulandığından, teknolojileri karşılaştırma oldukça güçtür. Şartlar, sedimanın her bir çeşidi için önemlidir. Değişik proseslerin maliyetinin azaltılmasına ihtiyaç vardır. Ön arıtım metotlarında biri olan sediman hacminin azaltılması maliyeti azaltabilir (Mulligan ve ark., 2001b).

Kirlenmiş sedimanlarda seçilen arıtım teknolojileri, kirleticilerin immobilizasyonunda, parçalanmasında veya geri alımında her bir teknolojinin etkisi ve ilgili kirleticiye bağlı olarak da seçilmektedir. Kirlenmiş sedimanlardan, ağır metal giderimini sağlamak için, belirlenmiş arıtım yöntemleri karşılaştırıldığında, arıtım yönteminin hiçbirisi tam olarak ağır metalleri parçalayamadığı ve/veya yok edemediği görülmektedir. Bu teknolojiler standardize değildir. Etkili ve ucuz arıtım teknolojileri uygulamaları ve alternatif arıtım yöntemleri çalışmaları halen devam etmektedir.

Çizelge 3.4. İyileştirme Tekniklerinin Karşılaştırılması (Mulligan ve ark., 2001b)

Teknoloji	Tanımlama	Uygulama	Sınırları	Maliyeti
Akan Suyu Alma ve İzolasyon				
Sınırlı düzenleme imkanları ve Jeokonteynırlar	Sınırlı alanlarda sedimanların alıkonması	Farklı sedimanlarda ön arıtımında kullanılabilir	Kirleticiler parçalanmaz, kirletici girişi kontrol edilmeli	20-65/m ³ US\$
Stabilizasyon/Solidifikasyon	İnert atıkların oluşması	Katılaştırıcı kimyasalların ilavesi	% 30'dan büyük hacim artışı olduğunda, organik kirleticiler girişim yapabilir ve nem içeriği %50'den az olmalı	60-290/t US\$
Vitrifikasyon	Kirliliği camlaştırmak için elektrik enerjisinin uygulanması	Düşük uçucu metaller ve cam materyallerin üretimi	Yüksek nem ve organik madde içeriği buharın geri alınımını ve suyunu almayı içerir	90-870/t US\$
Arıtım metodu				
Fiziksel ayırma	Köpüklü flotasyon, eleme, yerçekimi etkisiyle ayırma vs.	Yüksek metal konsantrasyonlarında	Kirleticiler ince büyüklükteki materyallerle birleştirilmeli	30-70/m ³ US\$
Yıkama	Çözünürlülüğü arttırmak için surfektant ve diğer ilaveler	Kum ve yerçekimiyle çökebilen büyüklükteki sedimanlarda	Zayıf bağlı metaller sınırlanmalı	60-245/t US\$
Termal	Metalin geri alınma prosesi ve sıcak ekstraksiyonun gerçekleşmesi	Uçucu metalle kirlenmiş sedimanların fazlalığında	Yüksek su içeriği maliyeti artırır	250-9000/t US\$
Biyolojik sızdırma ve fitoremediasyon	Çamur reaktörlerde veya metalin kümeleşerek sızması için mikroorganizmaların kullanılması; metal ekstraksiyonu ve bitkilerin kullanımı	Düşük metal kirliliği olduğunda kum ve yerçekimiyle çökebilen büyüklükteki sedimanlarda uygulanabilir	Büyük ölçekte henüz uygulanamaz	15-200/t US\$

4. SEDİMAN KALİTESİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Sucul ekosistem, endüstriyel alanlardan; turizm ve yerleşim alanlarından; ırmaklara boşalan noktasal ve noktasal olmayan antropojenik girişlerle önemli ölçüde kirlenmektedir. Haliç, deniz ve ırmak sedimanları, ekosistemdeki kirliliğinin ve buna bağlı olumsuz etkilerin ana kaynağı olduğundan, dünyadaki bilim otoriteleri tarafından araştırmaların yapılması konusunda ilgi oldukça artmaktadır. Dolayısıyla, sucul ortamdaki sediman kirliliğinin belirlenmesi, bunun ekolojik ve biyolojik etkilerinin değerlendirilmesi oldukça önem taşımaktadır (Chapman ve Wang, 2001). Dünyada, sediman kirliliğinin boyutlarını belirlemek ve sucul ekosistemleri daha iyi anlayabilmek için çeşitli çalışmalar yürütülmektedir. Çeşitli çevre kalite indikatörleri ve göstergeleri, bilim adamları, yöneticiler ve araştırmacılar için ham çevresel bilgilerin sağlanması ve analizlerin yürütülmesinde en güçlü araçlardır (Ramos ve ark., 2002).

Çevresel kirlilik izlemede, genellikle ölçülen değerler arasında kompleks ilişkiler olduğundan analizler ve elde edilen büyük verilerin yorumlanması oldukça zor olabilir. Çevresel göstergeler kullanılarak, kompleks teknik veriler, daha anlaşılabilir hale dönüştürülebilir. Çevresel göstergeler:

- 1) Kirlilik kaynaklarının korunmasını desteklemek,
- 2) Çevrede taranmış alanların fazlalığının,
- 3) Çevresel standartlara uyumun,
- 4) Çevresel şartların geçici değişimlerinin,
- 5) Halkla iletişimin
- 6) İzleme programlarının belirlenmesini karakterize edilmektedir (McCauley ve ark., 2000).

Sucul çevrede, çoğu çevresel göstergeler, nehir veya göllerin su kalitesinin yorumlanması için geliştirilmektedir. Bu göstergelerin bazıları, su kalite indekslerinin belirlenmesinde kullanılan fiziko-kimyasal parametreleri içermektedir. Oysa, temiz su ve haliç çevrelerinde sediman şartlarının sınıflandırılması için literatürde çok az sediman kalite göstergeleri vardır (Shin ve Lam, 2001).

Son on yılda, haliç çevreleri için uygulanan farklı metal göstergeleri geliştirilmiştir. Metal kirleticilerinin her biri için 3 tip sınıflandırma yapılabilir:

- (i) **Kirlilik işaretleri:** metal kirleticilerinin basit toplamı veya çalışma alanının ve/veya kirlilik istasyonlarında ölçümlerin, temiz alanlar ile karşılaştırılması,

- (ii) **Geçmişteki zenginleştirme işaretleri:** tüm çalışma alanları için uygulanması, literatürdeki bilgilerle uyumu ve geçmişteki seviyeleri veya sonuçların farklı alanlar ile karşılaştırılması;
- (iii) **Ekolojik risk göstergeleri:** Sediman Kalite Talimatları ve değerleriyle (SQG) kirleticilerin sonuçlarının karşılaştırılması (Ek-H).

SQG'lar, kalite talimatlarının konsantrasyonlarını belirleyerek, sedimandaki kirletici konsantrasyonlarının karşılaştırılmasıyla sediman kirliliğinin boyutunun seçilmesinde çok yararlı olarak kullanılmaktadır. Bu talimatlar, sediman kalitesinin yorumlanması ve sediman tanımlayıcılarının belirlenmesine yardımcı olmak için tasarlanmaktadır. Ayrıca sedimana bağlanmış kimyasalların durumu ve sucul organizmaların yüksek etki derecelerini de belirlemektedir. Sediman kalite talimatları, genellikle deniz sistemler için geliştirilmiş, fakat çok azı haliçler için geliştirilmiştir. Wilson ve Jeffrey (1987) çalışması, özel olarak haliçler için SQG'ları geliştiren nadir bir örnektir. Donze ve ark. (1990), Kanada, Avrupa ve USA'da çoğu haliçler için metallerin geçmiş konsantrasyon değerlerini alarak özel olarak SQG geliştirmişlerdir

SQG, ilk olarak Kuzey Amerika'da kullanılmaya başlanmış ve daha sonra değişik yaklaşımlar kullanılarak geliştirilmiştir. Bu yaklaşımları, yetkililer, kirliliğinin korunması, jeografik alanların kirliliği, toksik veya toksik olmayan kirleticilerin belirlenmesi, kirleticilerin biyobirikimi ve iyileştirme ve/veya arıtım çalışmaları gibi değişik amaçlarla kendileri geliştirerek kullanmışlardır. Sediman Kalite talimatları, temiz sularda sedimana-yerleşmiş organizmaların potansiyel etkilerine bağlı olarak, teorik ve amprik yaklaşımlar kullanılarak türetilmiştir: ilk olarak denge ayırım yaklaşımı (EqPa; Di Toro ve ark, 1991, USEPA, 1997), konsantrasyon seviyelerinin seçimi yaklaşımı (SLCA; Persaud ve ark., 1993), oran etkileri yaklaşımı (ERA; Long and Morgan, 1991), seviye etkileri yaklaşımı (ELA; Smith ve ark., 1996) ve görünen olası etkiler yaklaşımı (AETA; Cabbage ve ark., 1997).

SQG'na dayalı-etkiler, seçilen sediman kalite kriterleri oluşturulduktan sonra, SQG'ı ortak görüşe-dayalı olarak gruplandırılmıştır (MacDonald ve ark., 2000). Özellikle, temiz su ekosistemlerinde sedimana-yerleşmiş organizmaların korunması için oluşturulan SQG'lar, Eşik Etki Seviyeleri (TEC) ve Olası Etki Seviyeleri (PEC) olarak iki kategoriye gruplandırılmaktadır. TEC, sedimana-yerleşmiş organizmalara zararlı etkisinin olmadığı belirlenmiş, kirlilik değerinin altındaki konsantrasyonlar olarak

planlanmıştır. TEC-eşik etki seviyeleri (TEL; Smith ve ark, 1996 ; USEPA 1996), düşük etki oranı değerleri (ERL; Long and Morgan, 1991), en düşük etki seviyeleri (LEL, Persuad ve ark., 1993), minimum olası etki (MET; EC ve MENVIQ 1992), tavsiye edilen sediman kalite değeri (SQAL; USEPA, 1997) içermektedir. PEC ise, sedimana-yerleşmiş organizmalara zararlı etkisinin olduğu belirlenmiş, kirlilik değerinin üzerindeki konsantrasyonlar olarak planlanmıştır (MacDonald, 2000). PEC-olası etki seviyeleri (PEL; Smith ve ark., 1996; Bakan, 2000; Arıman ve ark., 2008; USEPA, 1996), orta etki oran değerleri (ERM; Long ve Morgan, 1991; Bakan, 2000; Arıman ve ark., 2008), yüksek etki seviyeleri (SEL; Persuad ve ark., 1993) ve eşik toksik etkileri (TET; EC ve MENVIQ 1992).

SQG'nın sınıflandırılmasını takiben, TEC'ı ortak görüşe-dayalı olarak, bu kategoride bulunan SQG'lerin geometrik ortalaması alınarak hesaplanmaktadır (Çizelge 4.1). Ayrıca, PEC'ı, PEC-tipi değerlerin geometrik ortalaması alınarak hesaplanmaktadır (Çizelge 4.2). Sediman kalite şartlarını, ortak karara-bağlı PEC ve TEC değeri kullanılarak tahmin etmek mümkündür. Ortak karara-bağlı SQG'ı, sediman kirliliğini yansıtılması ile sıcak noktaları, sedimanda yerleşmiş organizmaların potansiyel ve uzamsal dağılımını, sedimanın iyileştirilmesi için gerekli verileri, sedimana-yerleşmiş organizmalar üzerinde kirlenmiş sedimanların etkilerini belirlemede kullanılmaktadır (MacDonald, 2000).

Çizelge 4.1. Metaller İçin Sediman Kalite Talimatlarının Eşik Etki Değerleri
(MacDonald, 2000; Burton, 2002)

Eşik Etki Konsantrasyonları (TEC)						
Metaller (mg/kg kuru ağırlık)	TEL	LEL	MET	ERL	TEL-HA28	TEC dayalı- ortak anlaşma
Arsenik	5.9	6	7	33	11	9.79
Kadmiyum	0.596	0.6	0.9	5	0.58	0.99
Krom	37.3	26	55	80	36	43.4
Bakır	35.7	16	28	70	28	31.6
Kurşun	35	31	42	35	37	35.8
Civa	0.174	0.2	0.2	0.15	NG	0.18
Nikel	18	16	35	30	20	22.7
Çinko	123	120	150	120	98	121

- TEL** : Eşik etki seviyeleri; kuru ağırlık (Smith ve ark., 1996)
LEL : En düşük etki seviyeleri; kuru ağırlık (Persaud ve ark., 1993)
MET : Minimum olası etkiler; kuru ağırlık (EC ve MENVIQ, 1992)
ERL : Düşük etki oranları; kuru ağırlık (Long ve Morgan, 1991)
TEL-HA28 : Hyalella azteca için eşik etki seviyeleri (USEPA, 1996)

Çizelge 4.2. Metaller İçin Sediman Kalite Talimatlarının Olası Etki Değerleri
(MacDonald, 2000 ; Burton, 2002)

Olası Etki Konsantrasyonları (PEC)						
Metaller (mg/kg kuru ağırlık)	PEL	SEL	TET	ERM	PEL-HA28	PEC dayalı- ortak anlaşma
Arsenik	17	33	17	85	48	33.0
Kadmiyum	3.53	10	3	9	3.2	4.98
Krom	90	110	100	145	120	111
Bakır	197	110	86	390	100	149
Kurşun	91.3	250	170	110	82	128
Civa	0.486	2	1	1.3	NG	1.06
Nikel	36	75	61	50	33	48.6
Çinko	315	820	540	270	540	459

- PEL** : Olası etki seviyeleri; kuru ağırlık (Smith ve ark., 1996)
SEL : Yüksek etki seviyeleri; kuru ağırlık (Persaud ve ark., 1993)
TET : Eşik toksik etkileri; kuru ağırlık (EC ve MENVIQ, 1992)
ERM : Orta etki oranları; kuru ağırlık (Long ve Morgan, 1991)
PEL-HA28 : Hyalella azteca için olası etki seviyeleri (USEPA, 1996)

4.1. Sediman Kalite Göstergeleri ve İndekslerinin Hesaplanması

Göstergeler kirlenmeye bağlı olarak seçilmektedir: uygun verilerin girilmesi; bütün kirleticiler için tek bir değer integré edilmesi; benzer iki değer olduğu zaman biri seçilebilmektedir.

Yeni kirlilik indeksi PIN (geçmişteki zenginleştirme indeksi), taranmış materyallerin sınıflandırılmasıyla ilgili olarak Portekiz yasalarına dayalı olan PI'ya (elemental kirlilik göstergesi) adapte edilmiştir (DR, 1995).

$$PIN = \sum_{i=1}^n \frac{W_i^2 C_i}{B_{1i}} \quad (4.1)$$

W_i , kirliliğin derecesine bağlı, kirliliğin sınıflandırılması (n, 1'den 5'e);

C_i , i kirliliğinin konsantrasyonu,

B_{1i} , sınıf 1'de i kirliliğinin konsantrasyonu (temel değer-temiz sediman) (Caeiro ve ark.,2005)

Belirlenen yasalara göre, sedimanlar (ve indeks), temizden çok kirli sedimanlara (Çizelge 4.3) doğru 5 kategoriye ayrılabilir: PIN değeri, eşik sınıflandırma değerlerine göre 1'den 5'e doğru normalize edilmiştir. Her indeksin eşik değeri, sınıflandırmaya bağlı olarak W_i ve C_i değerleri kullanılarak hesaplanmaktadır- Sınıf 1 (temiz):(0-7) Sınıf 2 (iz kirlenme): (7-95), Sınıf 3 (hafif kirlenme): (95.1-518.1), Sınıf 4 (kirlenmiş): (518.1-2548.6), Sınıf 5 (ağır kirlenme): 2548.6-∞) (Caeiro ve ark.,2005; Arıman ve Bakan, 2006).

Çizelge 4.3. Kıyı Alanlarında Taranmış Sedimanların Sınıflandırılması (Caeiro ve ark.,2005).

Sınıflar ve kirlleticiler (mg/kg)	Sınıflar ve kirlleticiler (mg/kg)						
	Cd	Pb	Zn	Cu	As	Cr	Hg
Sınıf 1: temiz taranmış materyal	<1	<50	<100	<35	<20	<50	<0.5
Sınıf 2: iz olarak kirli taranmış materyal	1-3	50-150	100-600	35-150	20-50	50-100	0.5-1.5
Sınıf 3: hafif olarak kirli taranmış materyal	3-5	150-500	600-1500	150-300	50-100	100-400	1.5-3.0
Sınıf 4: kirli taranmış materyal	5-10	500-1000	1500-5000	300-500	100-500	400-1000	3.0-10
Sınıf 5: çok kirli taranmış materyal	>10	>1000	>5000	>500	>500	>1000	>10

Jeoakümülyasyon indeksi (I_{geo}), sedimanda metal kirliliğinin ölçümünde kullanılmaktadır. Sedimanda metallerin geçmişteki değerleri veya yer kabuğundaki konsantrasyonlarının zenginleştirilmesi tahmin edilerek jeoakümülyasyon indeksi (I_{geo}) hesaplanmaktadır (Müller, 1969). Bu metotta hesaplanan indekslerin numerik

değerlerine göre sedimanlar yedi sınıfa ayrılarak, metal kirliliğinin derecesi belirlenmektedir.

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{1.5xB_n} \quad (4.2)$$

C_n , örneklerdeki “n” elementinin ölçülen konsantrasyonları,

B_n , bu elementin doğal geçmişteki konsantrasyonu

1.5 faktörü ise, sedimanlardaki litojenik değişikliklere bağlı olarak, geçmişteki seviyelerinde olası değişiklikleri azalmak için kullanılmaktadır (Sainez ve Ruiz, 2006; Abraham ve Parker, 2007). Çizelge 4.4’de Müller (1969)’a göre, I_{geo} indeks değerlerine bağlı olarak sediman kalitesinin belirlenebilmesi verilmektedir.

Metal Kirlilik İndeksi (MPI), çoğu sucul çevrede toksik ağır elementlerin en önemlilerinden, Cd, Cu, Hg, Pb ve Zn konsantrasyonlarına göre hesaplanmaktadır. MPI, elemental kirlilik göstergeleri (PI) ile kombine edilmektedir:

$$PI = \left[(Me)_{ölçülmüş} - (Me)_{geçmişte hesaplanan} \right] / \left[(Me)_{geçmişte hesaplanan} \right] \quad (4.3)$$

Me, metal konsantrasyonu. Geçmişteki konsantrasyonun hesaplanması, direk antropojenik kaynakların dışında, kaya, toprak ve atmosferden dağılan Cd, Cu, Hg, Pb ve Zn konsantrasyon seviyelerinin belirlenmesiyle bulunmaktadır. Sedimandaki metallerin geçmişteki seviyeleri ve PI’nın belirlenmesiyle MPI ile hesaplanmaktadır (Meybeck ve ark., 2004).

$$MPI = PI(Cd) + PI(Cu) + PI(Pb) + PI(Zn) + 1 / 8PI(Hg) \quad (4.4)$$

Çizelge 4.4. Jeoakümülyasyon İndeksine (I_{geo}) Göre Sediman Kalitesinin Belirlenmesi (Abraham ve Parker, 2005)

I_{geo} değeri	I_{geo} sınıfı	Sediman kalitesinin belirlenmesi
>5	6	Tamamen çok kirlenmiş
4-5	5	Tamamen kirlenmiş alanda ağır kirlilik
3-4	4	Ağır kirlilik
2-3	3	Ağır kirlilikte orta kirlenmiş
1-2	2	Orta kirlenmiş
0-1	1	Orta kirlilikte kirlenmemiş
0	0	Kirlenmemiş

Deniz Sediman Kirlilik İndeksi (MSPI), rutin kimyasal izleme verilerine dayalı, deniz sediman kalitesinin durumunun basit özeti olarak görülmektedir. Ana bileşenlerin analizinden (PCA), seçilen önemli değişkenlerle, İskoçya Geliştirme Bölümü (SDD) tarafından türetilen, aritmetik ağırlık formülü modifiye edilerek MSPI hesaplanmaktadır.

$$MSPI = \frac{(\sum_{i=1}^n q_i w_i)^2}{100} \quad (4.5)$$

q_i , i kirleticisinin sediman kalite oranı;

w_i , i değişkeni için ağırlık değeri.

Sediman kalite oranı q_i , üst sistemlerden geçirilerek geliştirilerek 0 ile (en iyi kalitede) 100 (çok kötü kalitede) oranı arasında değişmektedir. Sediman kalitesi her bir değişken için verilerinin her bir yüzdesine dayalı (q_i) oranıdır ve 5 kategoriye ayrılmaktadır:

Mükemmel (MSPI 0-20),

İyi (MSPI 21-40),

Orta (MSPI 41-60),

Zayıf (MSPI 61-80),

Kötü (MSPI 81-100) (Shin ve Lam, 2001).

Ağır metallerin kirlilik seviyelerinin anlaşılması ve değerlerinin bulunması için kirlilik faktörünün belirlenmesi (CF) gerekmektedir. Hakanson (1980)'e göre, yedi özel ağır metaller (As, Cd, Cu, Cr, Hg, Pb, Zn) ve organik kirleticiler (PCB) için veriler entegre edilerek, kirliliğinin indikatör göstergeleri hesaplanmaktadır (Abraham ve Parker, 2007). Ağır metallerin kirlilik seviyeleri, Kirlilik Yük İndeksine (PLI) dayalı basit bir metotla hesaplanmaktadır. Bu indeks, çoğu kıyı sistemleri arasında karşılaştırılmaktadır.

$$CF = C_{metal} / C_{geçmiş\ değeri} \quad (4.6)$$

$$PLI = \sqrt[n]{(CF_1 \times CF_2 \times CF_3 \times \dots \times CF_n)} \quad (4.7)$$

CF, kirlilik faktörü,

n, metallerin sayısı,

C_{metal}, kirlenmiş sedimanların metal konsantrasyonu,

C_{metalin geçmişteki değeri}, metalin geçmişteki değeridir (Liu ve ark., 2005; Chan ve ark., 2001).

4.2. Sediman Zenginleştirme Faktörü (SEF)

Sedimanlardaki antropojenik etkilerin belirlenmesi için ortak yaklaşım, geçmişteki kirlenmemiş seviyelerdeki metal konsantrasyonları ile normalize edilmiş zenginleştirme faktörü (SEF)'nün bulunması yönündedir (Salomons ve Förstner, 1984). SEF, çamur/kum oranlarındaki değişikliklere bağlı olarak, değişen metal miktarlarını azaltmak için ve büyük jeografik alanlarda, jeokimyasal değişimleri belirlemek için de hesaplanmaktadır (Abraham ve Parker, 2007).

SEF metodu, Fe, Al, Mn, Ti ve Sc gibi bir referans metali ile ölçülen ağır metal içeriğinin normalleştirilmesidir (Ravichandran, 1995; Liu ve ark., 2005; Sutherland 2000). Fe veya Al, kil içeriği için bir "gösterge" olarak rol oynadığı düşünülmektedir. Stewart (1989)'da benzer yaklaşımla, Chirstchurch deniz sedimanlarında Mn'ı, Surherland (2000), Hawaii'de Manoa nehri yüzey sedimalarında Al'u kullanarak SEF'ü hesaplamıştır. Deely ve Fergusson (1994)'de, Fe'in diğer metallerle ilişkisi olmadığından, elementlerin normalizasyonunda Fe referans elementi olarak

kullanılmıştır. Fe, nispeten doğal kaynaklı ve sedimanlara antropojenik kaynaklardan gelmediği düşünülmektedir (Niencheski ve ark., 1994). Al ve Fe'in normalizasyonu partikül büyüklüğü normalizasyonuna alternatif olarak geniş bir şekilde kullanılmaktadır (Adoma ve ark., 2005; Wong, 2005; Figueroa ve ark., 2005, Conrad ve Brause, 2004; Liaghati ve ark., 2003). Son zamanlarda, Figueroa ve ark. (2005), Puerto Rica'da haliç lagün sedimanlarında; Conrad ve Chisholm (2004), Elizabeth ırmağı sedimanlarında yaptıkları çalışmalarda çoğu sebepten dolayı normalizasyon elementi olarak Fe kullanılmışlardır. Son yapılan çalışmalarda, oksik ve anoksik şartlarda ağır metallerin çoğu ve Fe jeokimyası benzer olduğundan, geçmişteki seviyeleri için Fe, Al'dan daha iyi tahmin edilebilmektedir Normalizasyonda Fe'in kullanılmasının dezavantajı, yüzey sedimanında demir oksiklerin depolanması sonucunda oluşan redoks şartlarındaki değişiklikler Fe'in tekrar hareketlenmesine neden olabilmektedir. Böylece, yüzey sedimanlarında ağır metalin zenginleştirme faktörü eksik tahmin edilebilmektedir. Benzer olarak, Al'un antropojenik girişleri olabileceğinden, SEF eksik bulunabilmektedir (Conrad ve Chisholm, 2004). Fakat Al ve Fe, çoğu jeokimyasal literatürde ortak olarak kullanılan, en doğru ve en hassas ölçülen normalizasyon elementleri olarak kullanılmaktadır (Sutherland, 2000). SEF aşağıda gösterilen eşitliğe göre hesaplanmaktadır:

$$SEF = \frac{(C_n/C_{ref})_{\text{örnek}}}{(B_n/B_{ref})_{\text{geçmişteki degeri}}} \quad (4.8)$$

C_n : Sediman örneğindeki her bir elementin konsantrasyonu,

C_{ref} : Sediman örneğindeki referans elementin konsantrasyonu,

B_n : Yerkabuğunda veya sediman örneğindeki elementin geçmişteki konsantrasyonu,

B_{ref} : Yerkabuğunda veya sediman örneğindeki referans elementin geçmişteki konsantrasyonudur (Salomons ve Förstner, 1984; Liu ve ark., 2005; Abraham ve Parker, 2007; Reinmann ve Caritat, 2005; Yongming ve ark., 2006; Idris, 2008;).

Zenginleştirme faktörü, Taylor ve McLennan, (1985; 1995)'a göre referans element ve diğer elementlerin yerkabuğundaki ortalama değerleri alınarak hesaplanmaktadır. Zenginleştirme faktörüne dayalı herhangi bir kirlilik sınıflandırması

veya derecelendirilmesi bulunmamaktadır. Sutherland'ın (2000) ve Birth (2003)'in önerdiğine göre SEF değerleri, ağır metal kirlilik seviyelerine göre 5 kategoriye ayrılmaktadır:

1. SEF<2 Minimum kirlilik veya yok, minimum zenginleşmenin olduğu,
2. SEF 2-5 Orta zenginleşme, orta kirlilik,
3. SEF 5-20 Önemli zenginleşme, önemli kirlilik sinyaller
4. SEF>40 Oldukça zenginleşmiş, ekstra kirlilik işaretleri.

4.2.1. Kirlenme ve Geçmişteki Zenginleştirme Göstergeleri

İndeks sınıflandırmaları ve farklı eşik değerleri karşılaştırıldığı zaman özel bir dikkat gerekmektedir. Bu nedenle, hassasiyeti ve güvenilirliğine göre düşük performansa sahiptir. Örneğin MPI'nin tüm değerleri kirleticilerle karşılaştırılmaz, belli sınıflar diğer indeks sınıflarına göre ve örnekleme istasyonlarının kirlilik durumuna göre sınıflandırılmaktadır. Bu nedenle, hassasiyeti ve güvenilirliğine göre düşük performansa sahiptir (Çizelge 4.5). PIN indeksi, Portekiz yasalarını taranmış materyallerin sınıflandırılmasına göre sonuçlar vermekte ve hesaplanmasının basit olması avantaj sağlamaktadır. Diğer ekosistemler ile karşılaştırılabilmektedir. Yasaların sedimanları sınıflandırmasında, belli eşik değerlerde, kirlilik için hassasiyetin düşük olması dezavantajdır. PIN indeksi, diğer göstergeler yüksek kirlilik seviyesinde olduğu zaman sadece "hafif kirlilik" seviyesinde sınıflandırılmaktadır. MPI ve I_{geo} diğer ekosistemlerle karşılaştırılmalarına müsaade edilmemekte ve onların sınıf belirlemeleri de önyargılıdır. I_{geo} karşılaştırıldığında, maksimum kirlenmiş istasyonlar için denkleştirilmiş indeks değerlerinin olması avantaj sağlamaktadır (DeValls ve ark., 1998).

Kirliliğin karşılaştırılması, PIN geçmişteki zenginleştirme göstergeleri ve MSPI göstergeleri, indikatör kriterlerine göre PIN, basit ve güvenilir olduğundan, ve MSPI hassas ve sağlam olduğundan, en yüksek performans değerine sahiptirler (Çizelge 4.5). MPI, düşük hassasiyette, tüm çevresel etkilerin veya haliçlerin çevresel boyutunun belirlenmesinde sınırlıdır ve ekosistemler arasında karşılaştırılmadığından en düşük performansa sahiptir

4.3. Ekolojik Risk İndeksleri ve Göstergeleri

Kirlilik yük indeksi (PLI) ve Sediman Kalite Talimat (SQG) göstergeleri, diğer ekosistemlerle karşılaştırılabilen ekolojik göstergelerdir. PLI indeksinin hesaplanması için eşik ve temel değerler, biyolojik topluluğun tükenmesiyle, kirlenmiş sedimana bağlanan kirleticiler için özel olarak haliçlerde hesaplanmaktadır. Karşılaştırıldığında, talimatlar, SQG-Q indeksin hesaplanmasında kullanılmakta ve son zamanlarda çok fazla test edilmektedir (DelValls ve Chapman, 1998; MacDonald ve ark., 1996). Hyland ve ark. (1999), sediman kirletici konsantrasyonlarının çok düşük olduğunda, ortalama SQG-Q <0.1'da bentik toplayıcıların kirleticileri parçaladığını bulmuşlardır. Sedimanın izlenmesi ve belirlenmesinde ampirik olarak türetilen SQG'lar tartışılan bir konudur. Son yapılan çalışmalarda, kimyasal konsantrasyonlarla biyolojik ölçümlerin sonuçları birleştirdiği zaman SQG'ların geniş olarak sürekliliğinin sağlanacağı önerilmektedir (Fairey ve ark., 2001). Özet olarak, indeks performans kriterlerine göre, SQG, talimatların belirlenmemiş seviyelerindeki uygunluğu ve güvenilirliği nedeniyle PLI'ya göre daha yüksek değere sahiptir.

İndikatörlerin kriter performanslarının değerlendirilmesinde, MSPI, kirlilik seviyelerinin ölçümünde etkili iken, SQG-Q ise yüksek biyolojik etkilerin olduğu durumlarda daha etkili belirlenmektedir.

İndeks kriterlerinin belirlenmesine göre, SQG-Q, ekolojik risk göstergeleri grubunda en yüksek değere sahip olanıdır. Bu indeks, MSPI kirlilik indeksi ile tamamlanabilir. MSPI, çevresel etkileri yüksek alanlar için potansiyeli belirleyemez ve bir ekosistemden alınan sonuçların diğeri ile karşılaştırılması oldukça güçtür, fakat özel alanlar için daha fazla kullanılmakta ve kirlilik seviyeleri hakkında daha doğru bilgi vermektedir. Bir yönetim alanı için elde edilen göstergelerin sonuçları, her metalin yüzey alanı ile uyumludur. Eğer kirliliğin belirlenmesindeki amaç, çalışılan bir alanının tüm kirliliğini belirlemek ise, göstergelerin uygunluğu çok önemlidir (Caiero ve ark., 2005).

4.4. Sediman Kalite İndekslerinin Karşılaştırılması

Hesaplanan göstergeler, farklı amaçlar için kullanıldığından, bunları iki gruba ayrılabilirler: (i) zenginleştirme seviyeleri veya kirliliğin ölçüldüğü, geçmişteki zenginleştirme göstergeleri ve kirliliği (ii) yüksek biyolojik etkilerin belirlendiği

ekolojik risk göstergeleridir. Bunların performans değerleri (Çizelge 4.5), her bir grup için karşılaştırılmaktadır.

Göstergelerin değerlendirilmesinde, indekslerin belirlenmesi için takip edilen kriterler;

- i. Belirlenemeyen seviyelerin kabulü**
- ii. Karşılaştırılabilirliği;** Belirlenen önemli sonuçların iz ve eşik değerlerine karşılaştırılması,
- iii. Yeniden temsil etmesi;** Haliç çevrelerinin durumu ve etkilerinin yeniden durumunun belirlenmesi,
- iv. Güvenirliliği;** Bilimsel ve teknik anlamda sağlam bir temele dayanması
- v. Basitliği;** Hesaplanması ve yorumlanmasının kolaylığı
- vi. Hassalığı ve Sağlıksızlığı;** Çevresel değişikliklere karşı duyarsızlığı

Her bir indeks için performans değeri ve her bir kriter için üzerinde belirlenen ölçü 1 (en düşük performans) ile 3 (en yüksek) değeri arasındadır. Bütün indeksler için performans değeri Çizelge 4.5’da özetlenmektedir.

Her bir çalışma alanındaki göstergeler, bu alanın bütün bölgelerinde belirlenen kimyasalların ortalama değeri kullanılarak hesaplanmaktadır. Bu ölçümlerde temel nokta, her bir yönetim alanı için belirlenen indeks değerleri aritmetik ortalamanın yerine kullanılmaktadır (Wheater ve Cokk, 2002).

Çizelge 4.5. Çoğu Kriterlere Dayalı, Sediman Metal Göstergelerinin Sayıları (Caiero ve ark., 2005)

	Geçmişteki zenginleştirme indeksleri ve kirliliği				Ekolojik risk indeksi	
	MPI	PIN	I _{geo}	MSPI	PLI	SQG-Q
Basitliği	3	3	3	2	3	3
Yeniden temsil etmesi	1	3	2	3	3	3
Güvenirliliği	2	3	3	3	2	3
Karşılaştırılabilirliği;	1	3	1	2	3	3
Hassalığı ve Sağlıksızlığı	1	2	3	3	3	2
Belirlenemeyen seviyelerin kabulü	2	2	2	3	2	3
Toplam Basitliği	16	10	14	16		16

Sediman kalite indeks sonuçlarını birleştirmek, haliç ve denizlere su boşaltımları, evsel ve endüstriyel atıkların verilmesi gibi durumların dikkate alınmasıyla daha doğru sonuçlar elde edilmektedir. Belirlenen bu indeksler, belli basınç ve etkilerle kötü duruma gelebilecek olan sucul ortamların durumunun belirlenmesinde kullanılan sediman taşıyım modellemesinin daha iyi yapılmasını sağlayacaktır.

Ağır metal belirleme göstergeleri sadece sediman kalitesinin belirlenmesinde kullanılmaz. Gelecekteki gelişmelerde, farklı kaynaklar ve kirliliğın çevredeki dağılımlarıyla ilişkilendirilebilen organik bileşikler (pestisitler, PAHs ve PCBs), kirliliğın belirlenmesiyle integre edilecektir. Bunun ötesinde, biota ve toksisite ile kirlilik durumunun birleştirilmesi, her çalışma alanındaki sediman kalitesinin belirlenmesinde de önem taşımaktadır (Caiero ve ark., 2005)

5. MATERYAL VE METOD

Bu araştırmada, Orta Karadeniz kıyı şeridi ırmaklar ve deniz sediman örneklerinin, örneklenmesi, fiziksel ve kimyasal analizlerle birlikte ağır metal kirliliğinin belirlenmesi, kirlenmiş sediman tabakasının çevresel kirliliğinin izlenmesi çalışmaları yürütülerek, kirlenmiş sedimanlardan ağır metal kirliliğinin iyileştirilmesi ve/veya arıtılması için farklı yöntemleri uygulama çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca, bu çalışma kapsamında elde edilen ağır metal analiz sonuçlarının değerlendirilmesinde, Sediman Kalite Kriter Değerleri (SQC), Sediman Zenginleştirme Faktörleri (SEF), ve Hedef Değerleri hesaplanarak ağır metalle kirlenmiş sedimanların çevresel risk değerlendirilme çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Yürütülen araştırma kapsamında, arazi ve deneysel çalışmalarda, Yeşilırmak, Mert ırmağı, Abdal ırmağı, Kızılırmak ve Kurupelit deniz sediman örneklerinde Kış (Ocak 2007), İlkbahar (Mayıs 2007), Sonbahar (Ekim 2007) ve Yaz (Temmuz, 2008) mevsimlerinde çeşitli ağır metal kirliliğine maruz kalmış sediman örneklerinde, ağır metal değerimini mevsimsel olarak izlemek ve ağır metallerin çevreye geri salınım oranlarını ve sedimandan ağır metallerin iyileştirilmesi ve/veya arıtımı için uygulanan ardışık ekstraksiyon yöntemi, katı yıkama/ekstraksiyon ve potansiyel özütleme yöntemleri çalışmaları yürütülmeye çalışılmıştır. Ardışık ekstraksiyon yönteminde değerşebilir ve karbonata bağlı faz (F1+F2), azaltılabilen faz (F3), okside olabilen faz (F4) ve kalıntı fazlarındaki (F5) metal konsantrasyonları (Al, Fe, Cu, Cr, Cd, Zn, Ni, Pb, Mn ve Sr metalleri) değerimleri incelenmiştir. Potansiyel ztleme yöntemi (pH 4, Sıvı/Katı 1/100), Standart Potansiyel ztleme Yöntemine (NEN 7341, 1994) göre gerçekleştirilerek, geri salınabilen metal konsantrasyonları (Al, Fe, Cu, Cr, Cd, Zn, Ni, Pb, Mn ve Sr metalleri) belirlenmeye çalışılmıştır. Ayrıca, tüm sediman örneklerinde toplam metal analizleri de gerçekleştirilmiştir. Standart metotlara göre sediman örneklerinde ağır metal analizleri ICP-OES (Perkin Elmer Optima 4300DV) cihazı ile yapılmıştır. Bu çalışmada amaçlanan, ağır metallerin kirlenmiş sedimanlardan iyileştirilmesi ve/veya arıtımı için kesikli olarak uygulanan ardışık ekstraksiyon yöntemi, katı yıkama/ekstraksiyon ve potansiyel özütleme yöntemlerinin sonuçlarını karşılaştırmaktır. Ayrıca, katı yıkama yöntemi (Na₂S₂O₅ ve Na₂EDTA karışımı ile) kesikli olarak uygulama deneme çalışmaları ile beraber, bir pilot sistem kurularak bu yöntemin uygulanabilirliğinin sürekli bir sistemde denenmesi çalışmaları yürütülmüştür.

Bu çalışmalarda, kirlenmiş sedimanlarda yapılan metal analizlerinin analitik olarak kalite kontrolü ve kalite doğruluğu tekrarlanan analizlerle ve sağlanan BCR-701 (Institute for Reference Materials and Measurement, IRMM; Europe Commission Joint Research Centre) sediman referans materyali ile gerçekleştirilmiştir. ICP-OES cihazının kalite kontrolü ve kalite doğruluğu ise, sertifikalı referans materyali: Irmak Sediman Çözeltisi B (CRM-RS-B) ve sertifikalı referans materyali: Haliç Sediman Çözeltisi (CRM-ES) kullanılarak yapılmıştır.

5.1. Çalışma Alanları

Sediman örnekleri Bridge-Erkman grab sediman örnekleyicisi ile Kış, İlkbahar, Sonbahar ve Yaz mevsimlerinde Orta Karadeniz kıyı şeridinde bulunan Kızılırmak, Yeşilirmak, Mert ırmağı, Abdal ırmağı sedimanları ve Kurupelit (Üniversite) deniz sedimanından toplanmıştır. Çizelge 5.1’de arazi çalışmasında belirlenen örnekleme istasyonları ve özellikleri verilmektedir. Sediman için seçilen örnekleme noktalarının çalışma alanındaki konumları ise Şekil 5.1’de belirtilmiştir.

Kızılırmak, kaynağı orta Anadolu’dan başlayan ve Türkiye’nin en uzun ırmağıdır (1355 km). Kızılırmak’ın üzerinde birçok baraj (İmranlı, Yamula, Bayramhacılı, Hirfanlı, Kesikköprü, Kapulukaya, Buğra, Obruk, Dutludere, Boyabat, Altinkaya ve Derbent) vardır. 78.646 km² drenaj alanına sahip olan Kızılırmak ortalama 185 m³/sn akım değerine sahip, dibi kum ve çakıldan oluşmaktadır. Kızılırmak, İç Anadolu’da Sivas-Kızıldağ’dan kaynağını almakta ve Samsun’un Bafra ilçesinde Karadeniz’e dökülmektedir. Kızılırmak, çok önemli olmayan bazı kollarıyla birlikte, tek ana kanal olarak akmakta ve bu ırmak pek çok kum adacıklara ayrılmaktadır.

Yeşilirmak, 2300 km² drenaj alanına sahip oldukça uzun bir ırmaktır (519 km). Askıda katı madde miktarı Kızılırmak’a göre yüksek konsantrasyonlardadır ve Samsun’un batısında Çarşamba ilçesinden denize dökülmektedir. Yeşilirmak’ın çok fazla kolları vardır ve onlarla birlikte denize dökülmektedir.

Abdal ırmağı, Samsun yöresindeki Akkuş yaylalarından doğan Abdal ırmağı kuzeybatı yönünde akmaktadır. Karadeniz’e Karaboğaz önünde dökülen dere 137 km. uzunluğuna sahiptir. Samsun’un içme suyu Abdal Irmağı üzerindeki Çakmak Barajından temin edildiği içinde bu ırmak ayrı bir öneme sahiptir.

Kızılırmak, Yeşilirmak ve Abdal ırmakları içme suyu, sulama suyu ve diğer amaçlar için kullanıldıklarından, bu ırmaklarda geri dönüşümü olmayan önemli kayıplar olmaktadır. Bu kayıpların toplam hacmi ise 3-5 km³'e ulaşabilmektedir. Doğal şartlarda, yıllık su hacmi toplam 42 km³ civarındadır.

Mert ırmağı, Mert ırmağı, Samsun'dan Karadeniz'e dökülen önemli akarsulardan biridir. Mert ırmağı, Ladik Karadağ'dan doğar ve drenaj alanı 816.4 km²'dir. Mert ırmağı denizden 24 km membada en büyük kolu olan Karataş Deresi ile birleşmekte ve mansaba doğru Gebi, Gaman ve Yılanlı gibi sağ ve sol sahilde üçer adet olmak üzere toplam 6 adet yan dereyi alarak Karadeniz'e dökülmektedir.

Kurupelit (Üniversite); Samsun'un doğusunda OMÜ'ne yakın arıtılmamış evsel deşarjlar, tarımsal atıkları ve OMU arıtılmış atıklarının (hastane, yurt ve laboratuvar vs) deşarj edildiği noktaya yakın bir bölgededir.

Bu örnekleme noktaları, Samsun şehri boyunca, Çarşamba-Bafra ovası arasında bulunan Orta Karadeniz'e dökülen Yeşilirmak, Abdal ırmağı, Mert ırmağı, Kızılırmak Kurupelit mevki olarak seçilmiştir. Seçilen bu örnekleme istasyonları özellikle kontrolsüz katı atık boşaltımları, endüstriyel ve evsel kanalizasyon deşarjlarının olduğu yerlerdir. Örnekleme programında bulunan toplam 5 istasyondan, 4 örnekleme istasyonu Orta Karadeniz Kıyı şeridinde bulunan ve bu kıyı şeridi denizine dökülen en büyük ve en önemli ırmaklar olan Yeşilirmak, Kızılırmak, Mert ve Abdal'dır. Sediman örnekleri, şehir yerleşiminin olduğu, köprü üzerinden ve ırmağın denize yakın yerlerinden alınmıştır. Diğer örnekleme istasyonu ise, arıtılmamış evsel atıklar, tarımsal atıklar ve OMU atıklarının (hastane, yurt ve kimyasal madde atıkları vs.) denize deşarj edildiği yere yaklaşık 1 km mesafede, Kurupelit deniz sedimanından alınmıştır. Ayrıca Çakmak Barajı çıkışında, Abdal ırmağından temiz referans sediman örneği alınarak, diğer örnekleme istasyonlarından alınan sediman örnekleriyle, ağır metal kirlilik seviyelerinin karşılaştırılması yapılmaya çalışılmıştır.

Çizelge 5.1. Arazi Çalışmasında Belirlenen Örnekleme İstasyonları ve Özelliği

<i>İstasyon No</i>	<i>Örnekleme İstasyonları</i>	<i>Özelliği</i>	<i>Enlem</i>	<i>Boylam</i>
S-1	Yeşilirmak	Arıtılmamış evsel atıklar, yüksek akışlı endüstriyel ve tarımsal atıklar	41° 12' 16'' N	36° 43' 34'' E
S-2	Abdal ırmağı	Düşük akışlı arıtılmamış evsel ve tarımsal atıklar	41° 13' 39'' N	36° 35' 09'' E
S-3	Mert ırmağı	Düşük akışlı arıtılmamış evsel ve endüstriyel deşarjlar	41° 16' 44'' N	36° 21' 09'' E
S-4	Kızılırmak	Düşük akışlı arıtılmamış evsel ve tarımsal atıklar	41° 34' 02'' N	35° 52' 52'' E
S-5	Kurupelit (Üniversite)	Arıtılmamış evsel deşarjlar, tarımsal atıklar, OMU arıtılmış atıkları	41° 23' 02'' N	36° 13' 01'' E



Şekil 5.1. Çalışma Alanı Örnekleme Noktaları (<http://dl.google.com/earth/GoogleEarth>)

5.2.Örnekleme ve Örneklerin Hazırlanması

Bu tez çalışması kapsamında, Kızılırmak, Yeşilirmak, Mert ırmağı, Abdal ırmağı ve Ondokuz Mayıs Üniversitesi önü deniz sediman örneklerinde Kış, İlkbahar, Sonbahar ve Yaz mevsimlerinde dört mevsim (Ocak 2007, Mayıs 2007, Ekim 2007, Temmuz 2008) arazi çalışması yapılmıştır. Sediman örneklerini özellikle tarımın yapıldığı, yağışın bol olduğu Mayıs ve Kasım aylarında, hava sıcaklığının yükseldiği kuraklığın başladığı Temmuz ayında ve hava sıcaklığının düştüğü Ocak aylarında 1 yıllık periyotta çalışılmıştır. Bölge şartlarının yerinde izlenmesi ve örnekleme noktalarının sediman/su kalite değişimlerini en iyi yansıtacak şekilde seçilebilmesi ve kirlenmiş sedimanları ağır metal kirliliği açısından değerlendirmek amacıyla Ocak 2007'de ilk araştırma çalışmaları başlatılmıştır. Bu örnekleme periyodu içerisinde amaç, mevsimsel olarak kirlenmiş sediman tabakasındaki değişimi belirlemek ve ağır metal kirliliğini izleyerek her bir örnekleme noktası için sediman kalitesini belirlemeye çalışmaktır. Ayrıca, bu çalışmada amaç, bu örnekleme noktalarından dört mevsim (Ocak 2007; Mayıs 2007; Ekim 2007; Temmuz 2008) alınan sedimanlarda ağır metalle kirlenmiş sedimanları belirleyerek, bu ağır metallerle kirlenmiş sedimanlarda iyileştirme ve/veya arıtım alternatiflerinin laboratuvar ortamında belirlemeye çalışılmaktır.

Sediman örnekleri, Kızılırmak, Yeşilirmak, Mert ırmağı ve Abdal ırmağı genişliklerine bağlı olarak ırmak en kesitinin genellikle iki noktasından alınmıştır. Sediman örneklerinin alınmasında kullanılan Birge-Ekman grab sediman örnek alıcısı ile (Şekil 5.2.) belirlenen her noktadan örnekler alınmıştır.

Örnekleme noktalarının seçiminde evsel ve endüstriyel yerleşim alanları ve bunların atık boşaltım yerleri, ırmağa karışan yan kollar ve örneğin o noktadaki sediman ve su niteliğini taşıyor olması göz önüne alınmıştır..

Sediman örnekleri yüzeyden (0-5 cm) alınarak plastik kaplarda saklanarak laboratuara getirilmiştir. Sediman örnekleri yaş olarak 1-2 gün içerisinde analiz edilmiştir. Yaş olarak alınan sediman örneklerinin bir kısmı öncelikle vakum kurutucuda, daha sonra etüvde 6-7 saat 60 °C'de kurutulularak elek analizi yapılmıştır ve bir kısmı da alüminyum folyoya sarılarak derin dondurucuya konularak saklanmıştır. Rutin yaş analizler için, yaklaşık 15-20 g yaş sediman örneğinin her biri 105 °C'de 12 saat (veya sabit ağırlık) etüvde kurutulularak % su içeriği belirlenmiştir. Ayrıca yaş sediman örneklerinde, CONSORT C535 model çoklu parametre ölçüm cihazı ile pH, elektriksel iletkenlik ve redoks potansiyeli analizleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.2. Birge-Ekman Grab Sediman Örnekleycisi

5.3. Sediman Örneklerinin Fizikokimyasal Analizler

Laboratuara getirilen yaş sediman örneklerinde, pH, elektriksel iletkenlik, oksidasyon redüksiyon potansiyeli, zeta potansiyeli, katyon değişim kapasitesi ve % su içeriği, kuru sediman örneklerinde ise analizleri ile sedimanın genel fizikokimyasal karakteristikleri belirlenmeye çalışılmıştır.

Elek analizleri; kuru analizler için, kirlenmiş sediman örnekleri homojen bir şekilde karıştırılarak, öncelikle vakum kurutucuda, daha sonra etüvde 6-7 saat 60 °C'de kurutulmuştur. Metal içeriği ile partikül büyüklüğü arasındaki ilişkiyi belirlemek için, sedimanı farklı boyutlara ayırabilen Fritsch- Analysette 3 marka otomatik titreşimli eleklerden geçirilerek, sediman partikül boyutları <500, < 250, < 125, < 90, < 63, <45, <20 µm göre elenmiştir. Jeokimyasal ayırım çalışmalarında genellikle, sediman partikül boyutu < 63µm olarak kullanılmakta ve bu nedenle < 63µm boyutundaki sediman örnekleri metal analizlerinde kullanılmıştır (Burton ve ark., 2006).

pH Analizi; sediman örnekleri yaş olarak tartılmış, pH, 24 saat dengeye geldikten sonra, 1:5 katı/sıvı oranında saf su katılarak balçık haline getirilerek, örnekler iyice karıştırılarak homojen hale getirilmiştir. Daha sonra yarım saat çökmeye bırakıldıktan sonra üstte kalan sıvı kısmının pH'sı, ±0.1 doğrulukta CONSORT C535

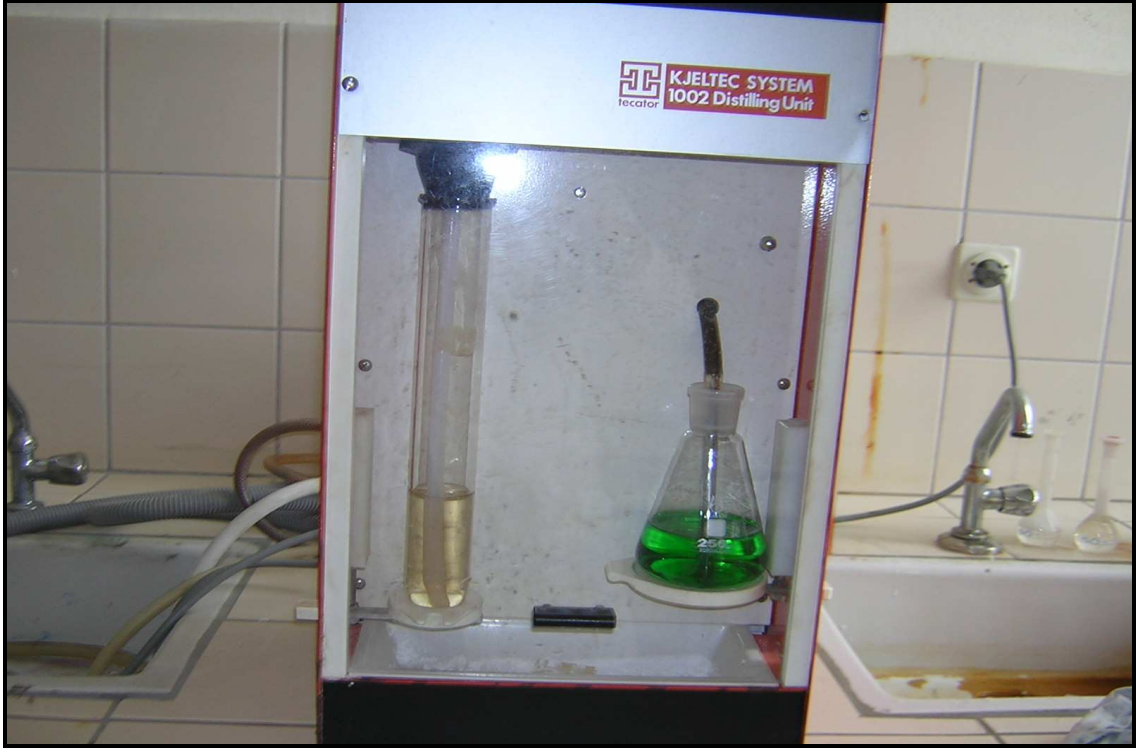
model çoklu parametre ölçüm cihazı ile cam elektrot kullanılarak ölçülmüştür (Golterman ve ark., 1983; Cottenie ve ark.1982; Khwaja ve ark., 2000).

Elektriksel iletkenlik (Ec) ve Oksidasyon-Redüksiyon Potansiyeli (ORP); pH analizinde yukarıda anlatıldığı gibi hazırlanan, yaş sediman örneğinin üste kalan sıvı kısmında CONSORT C535 model çoklu parametre ölçüm cihazı cam elektrot kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

% Su miktarı; Sediman örneklerinde % su miktarı, analizi için ağırlıkları sabit tartıma getirilmiş krozelere kullanılmıştır. Bu krozelere W_1 ağırlığında tartılmış yaş sediman örneği konularak $103\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 6 sa kurutularak, sabit tartıma geldikten sonra W_2 kuru ağırlık olarak tartılmıştır (Golterman ve ark., 1983). % su içeriği aşağıdaki formülle hesaplanmıştır:

$$\% \text{ Su içeriği} = \frac{W_1 - W_2}{W_2} \times 100 \quad (5.1)$$

Katyon Değişim Kapasitesi (KDK); Sediman örneklerinde katyon değişim kapasitesinin ölçümleri EPA 9080'e göre yapılmıştır (USEPA, 1986; Rump ve Krist, 1988). 10 g sediman örneğine, 125 ml 0.4 M amonyum asetat (NH_4OAc) çözeltisi, 2.5 g aktif karbon ve 0.25 g kalsiyum karbonat ilave edilerek 200 rpm'de 2 sa çalkalanarak, santrifüjlenmiştir. Supernatant (Sıvı/Katı 1/10), öncelikle EPA 4500- NH_3 B metodu ile distilasyon adımı Tecator Kjeltex 1002 marka distilasyon cihazı ile gerçekleştirilerek (Şekil 5.3), sonra EPA 4500- NH_3 C titrimetrik metotla analiz edilerek katyon değişim kapasitesi analizi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.3. Sediman Örneklerinde KDK Analizinde Kullanılan Distilasyon Ünitesi

Zeta Potansiyeli; Sediman örneklerinde zeta potansiyeli, yaklaşık, 0.02 g (<20 µm elekten geçirilmiş) sediman örneğine 25 ml deiyonize su ilave edilerek ölçülmüştür. Bu oran, ölçümler sırasında partiküllerin izlediği yolu belirlemede kullanılmaktadır. Eğer sediman partikül konsantrasyonları, bu orandan yüksek ise partiküller arasında girişim olmaktadır ve partiküllerin izlediği yolu belirlemek imkansızlaşmaktadır. Sediman örneklerinde zeta potansiyel ölçümleri MALVERN Nano ZS90 marka ölçüm cihazı (Şekil 5.4) ile ODTÜ Merkez laboratuvarında yapılmıştır. Çizelge 5.2’de zeta potansiyel ölçüm cihazının çalışma koşulları görülmektedir. Burada amaç sedimandaki partiküllerin su içerisindeki davranışlarını zeta potansiyel değerleri ile belirlemektedir. Zeta potansiyeli (ζ), alanda uygulanan yoğunluğa bağlı partiküllerin hareket hızlarının oranını veren elektroforetik hareketliliğe ($Be = ur/E$ bağlı) Debye-Huckel eşitliğinden hesaplanmaktadır (Gun’ko ve ark., 2001):

$$\zeta = ur/E \times \eta/\epsilon_0 \epsilon_r \quad (5.2.)$$



Şekil 5.4. Zeta Potansiyel ve Mobilite Ölçüm Cihazı, MALVERN Nano ZS90

Çizelge 5.2. Zeta Potansiyel ve Mobilite Ölçüm Cihazının Çalışma Koşulları

Zeta Potansiyel ve Mobilite Ölçüm Cihazı	MALVERN Nano ZS90
Tane boyu aralığı	3 nm-10 µm
Minimum örnek hacmi	0.75 ml
Sıcaklık aralığı	20 °C ile 90 °C
Kırılma indisi aralığı	1.2 ile 1.65

Toplam Karbon (TK), Toplam Organik Karbon İçeriği (TOK) ve Toplam İnorganik Karbon (TİK); sediman örneklerinde TOK analizi DIN-EN 13137 Avrupa standart yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. TK, TOK ve TİK analizleri Apollo 9000 TOK& Kayık Örnekleyici 183 cihazı (TEKMAR) ile ölçülmüştür (Şekil 5.5). Toplam karbon (TK), kurutulmuş, <63 µm'ye elenmiş sediman örneğinden yaklaşık 3 mg alınarak TOK ölçüm cihazındaki platin kayıkçığa konularak analizi yapılmıştır. TOK analizi ise, inorganik karbonu geri almak için % 10'luk H₃PO₄ ile işlem edilerek ve etüvde 105°'de 6 sa kurutularak, ikinci bir alt örnek alınarak ölçülmüştür. Sediman örneklerindeki karbon formlarının tümü (TK veya TOK), kuru olarak 680 °C yüksek sıcaklıktaki fırınlarda yakılarak, inorganik karbonatların varlığında direkt veya dolaylı olarak CO₂'e dönüştürülerek belirlenmektedir (Tiessen ve Moir, 1993). Sediman örneklerinde TİK, TK ve TOK'a bağlı olarak (5.3) eşitliğine göre hesaplanmıştır. Sediman örneklerinde karbon analizleri Çizelge 5.3 verilen şartlarda gerçekleştirilmiştir.

$$\text{Toplam Karbon} = \text{Toplam Organik Karbon} + \text{Toplam İnorganik Karbon} \quad (5.3)$$



Şekil 5.5. Apollo 9000 TOK cihazı& Kayık Örnekleyici

Çizelge 5.3. TOK Cihazının Çalışma Koşulları

TOK Cihazı	Apollo 9000 TOK cihazı& Kayık Örnekleyici 183
Dedektör	Kızılötesine dağılmayan (NDIR), 125 mm hücre
Analitik Ölçümleri	TOK, TK-İK, TK, İK
Analitik	
Oran	100 ppb-25.000 ppm
Doğruluk	Tipik olarak % 0.05 veya %3 RSD
Miktar	< 0.5 g
Analiz zamanı	< 5 dk
TOK Çalışma Zamanı	20 dk
Örnek Tanımlama	Platin Kayıkçık
Kalibrasyon	Çok noktalı ve otomatik kör çıkarmalı
Gaz Akış Oranı	
Taşıyıcı Gaz	O ₂ , 200cc/dk
Katı Yakma ünitesi	
Fırın Sıcaklığı	800- 1000 °C
Maksimum İntegrasyon Zamanı	8.0 dk
Dengeye Ulaşma Zamanı	30.0 dk

5.3.1. Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi

Kirlenmiş ırmak ve deniz sediman örneklerinde (Yeşilirmak, Kızılırmak, Mert, Abdal ve Kurupelit), ardışık ekstraksiyon yöntemi uygulanarak, sediman örnekleri farklı 5 faza ayrılarak, Bölüm 3.1’de anlatıldığı gibi metallerin farklı fazlarda tutunumları sağlanmıştır. Ayrıca, sediman örnekleri, son aşamada HF-HClO₄ karışımı asitlerle sindirilerek, toplam metal analizi yapılmıştır. Amaç, ardışık ekstraksiyon yönteminde her fazda tutulabilecek metal konsantrasyonları toplamı ile toplam metal analizinden elde edilen metal konsantrasyon sonuçlarını karşılaştırılarak % Geri Alım oranları aşağıdaki formülle hesaplanmaktadır:

$$\% \text{Geri Alım} = \left[C_{F1} + C_{F2} + C_{F3} + C_{F4} + C_{F5} \right] / C_{\text{Toplam metal}} \times 100 \quad (5.4)$$

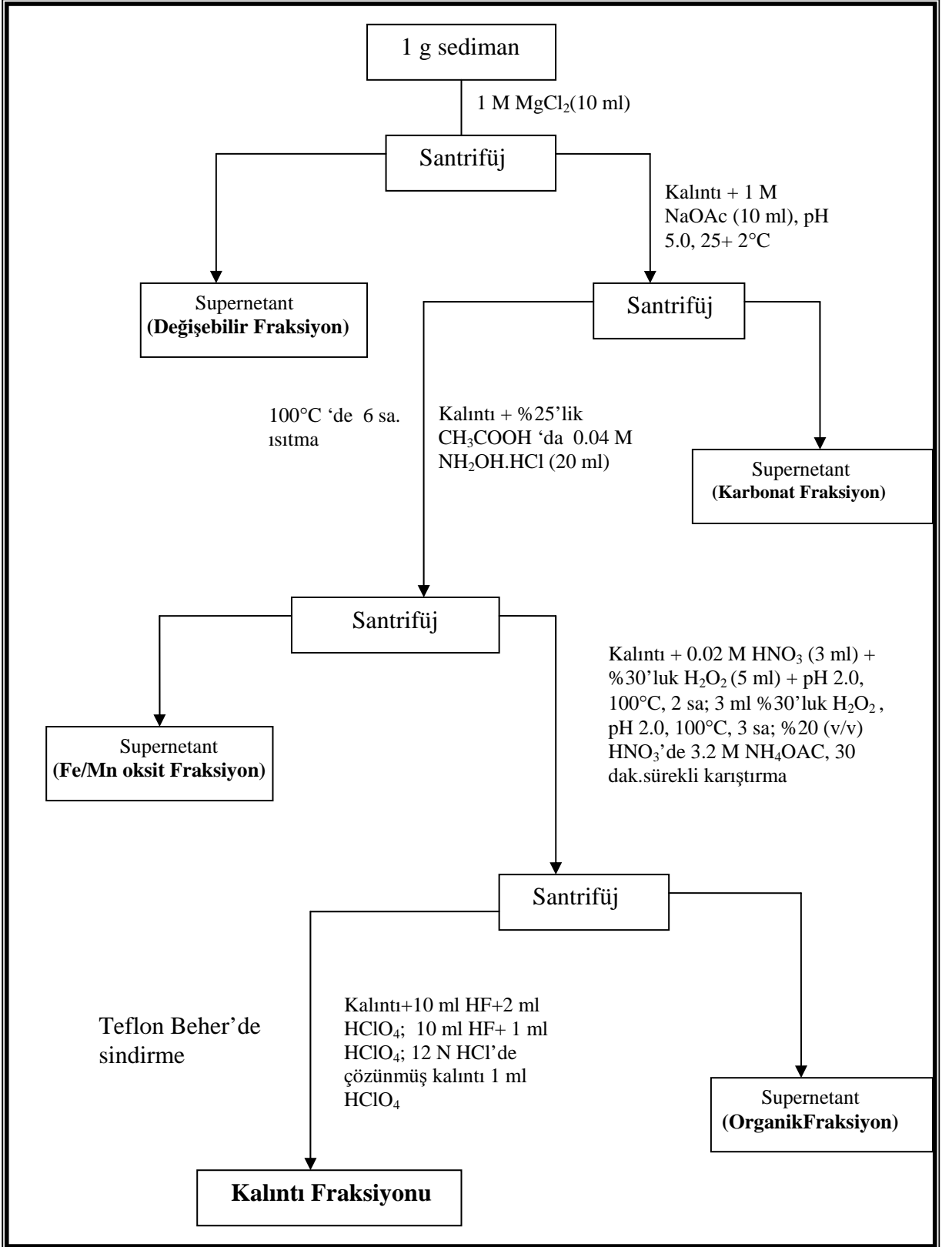
Bu tez çalışması kapsamında, kirlenmiş sedimanlardan ağır metallerin iyileştirilmesi için, Bölüm 3.1.’de bahsedildiği gibi ilk olarak Tessier ve ark.(1979) tarafından geliştirilen, kesikli bir yöntem olan ardışık ekstraksiyon yöntemi, daha sonra Singh ve ark. (2005) tarafından modifiye edilerek ardışık ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. Şekil 5.6’de kesikli bir metod olan ardışık ekstraksiyon yönteminde uygulanan analizin, akış diyagramı gösterilmiştir. Bu yöntemde, sediman örneği 5 faza ayrılmıştır: değişebilen, karbonat, Fe-Mn oksitleri, organik madde ve kalıntı fazlarıdır. Çözücülerin belirlenen kimyasal fraksiyonları:

1. **Değişebilen faz (F1):** 1 g sediman örneğine 10 ml 1 M MgCl₂ konularak (pH=7) oda sıcaklığında 200 rpm’de 1 saat çalkalanmıştır.
2. **Karbonatlara bağlı faz (F2):** (1). adımdan geriye kalan kalıntıya, 1 M 10 ml NaOAc (asetik asitle pH 5’e indirildi) ilave edilerek oda sıcaklığında 5 saat 200-300 rpm’de çalkalanmıştır.
3. **Fe-Mn oksitlerine bağlı faz (F3):** (2). adımdan geriye kalan kalıntıya, 0.04 M 20 ml NH₂OH.HCl ilave edilerek 96 ± 3 °C ‘de 6 saat ısıtılmıştır. Bu fazda serbest demir oksitlerin çözünmesi sağlanmıştır.
4. **Organik maddeye bağlı faz (F4):** (3). adımdan geriye kalan kalıntıya, 3 ml 0.02 M HNO₃ ve 5 ml % 30’luk H₂O₂ ilave edilerek (pH 2’ye HNO₃ ile ayarlandı), 85 ± 2 °C’de 2 saat ısıtılmıştır. Daha sonra, 3 ml %30’luk H₂O₂ ilave edilerek, 3 saat 85 ± 2 °C’de aralıklarla karıştırılarak ısıtılmıştır. Son olarak da,

karişim soğuduktan sonra, 5 ml 3.2 M NH₄OAc ilave edilerek 30 dakika oda sıcaklığında kariştirilmiştir. Bu fazda kullanılan amonyum asetat, okside olmuş sedimanlarda ekstrake olmuş metallerin adsorpsiyonunu sağlamak için kullanılmıştır.

- 5. Kalıntı fazı (F5):** Adımdan geriye kalan kalıntı, iz elementlerin analizinde kullanılan yöntemde olduğu gibi, HF-HClO₄ karişımı ile sindirilmiştir. Kalıntıya 2 ml konsantre HClO₄ ve 10 ml HF asit ilave edilerek, ısıtıcı üzerinde kuruya yakın ısıtılmıştır. Daha sonra 1 ml %60'lık HClO₄ ve 10 ml %40'lık HF asit ilave edilerek kariştirilerek, tekrar kuruya yakın ısıtılmıştır. Son olarak, 1 ml HClO₄ ilave edilerek fme rengi görülene kadar ısıtıcıda ısıtılmıştır. Kalıntı, soğuduktan sonra 12 N'lik HCl asit ile zlmş ve son hacim 50 ml'ye seyreltilmiştir.

Ardışık ekstraksiyon yöntemi, kesikli bir metot olup, her bir ekstraksiyonu takiben, filtratlar, 50 ml'lik Nalgene PPCO santrifüj tüpüne konulan sediman rneği, oda sıcaklığında 30 dak 7000–10000 rpm'de santrifjleşmiştir. Bir sonraki adıma başlamadan önce örnekler 10 ml damıtık su konularak 3 kere 7000–10000 rpm'de santrifüjlenerek filtrat atılmış ve diğer adıma geçilerek analizler yapılmıştır. Ayrıca 4. ve 5. fazlarda, örnekte yüksek oranda znmş katılar bulunduğundan, 0.45 m selüloz nitrat filtreden geçirilmiştir. Direkt lm yapılmayan örneklerde, pipetle filtrat alınarak yüksek yoğunluklu PE şişelere konularak 4 C'de analiz yapılana kadar bekletilmiştir. Diğer adıma başlamadan önce kalıntı 3 kez saf deiyonize su ile yıkanmıştır. Sediman içermeyen kr ekstraksiyonlar, her bir adımda kullanılan aynı zlteler kullanılarak ve yöntem uygulanarak hazırlanmıştır. Ekstraksiyon işleminden sonra, sediman örneklerinde ağır metal analizleri, ODTÜ Merkez Laboratuvarında ICP-OES (Perkin Elmer Optima 4300DV) cihazı ile standart metotlara göre, ölümler 3 kez tekrarlanarak yapılmıştır (şekil 5.8).



Şekil 5.6. Sedimanda Metal Ekstraksiyon Aşamaları (Singh ve ark., 2005)

5.3.2. Potansiyel Özütleme Yöntemi

Potansiyel özütleme testi, belli çevresel şartlar altında özütleme için uygulanabilen, potansiyel olarak metallerin maksimum miktarlarını, salınımlarını belirlemek için tasarlanmıştır (NEN 7341, 1994). 3 gram kuru sediman (<63 µm) örneği (Yeşilirmak, Kızılırmak, Mert, Abdal ve Kurupelit) asitle yıkanmış 400 ml'lik erlene konularak, üzerine 300 ml deiyonize su konularak süspanse edilmiştir. 1 mol L⁻¹ nitrik asit, pH 4'e sabit ayarlanmıştır. Sediman örneklerinde, özütleme yöntemini kesikli olarak farklı pH'lara (pH 4-5-7-9-11.5, Sıvı/Katı 1/100) ayarlayarak deneme çalışmaları da gerçekleştirilmiştir. Çalkalayıcıda 4 saat çalkalandıktan sonra 0.45 µm'lik selüloz nitrat membran filtreden geçirilmiştir. Supernetant, daha sonra konsantre nitrik asitle pH < 2 ye indirilerek analiz için hazırlanmıştır (Singh ve ark., 2000). Ağır metal konsantrasyonları ölçümleri ICP-OES ile analiz edilmiştir.

5.3.3. Katı Yıkama/Ekstraksiyon Yöntemi

Bölüm 3.6'da anlatıldığı gibi sedimanların yıkanması, sediman içindeki kirlenmelerin bir yıkama çözeltisi ilave edilerek ortamdaki uzaklaştırılması prensibine dayanmaktadır. Alınan kirlenmiş sediman örneklerinde (Yeşilirmak, Kızılırmak, Mert, Abdal ve Kurupelit) ağır metal kirliliğini gidermek için, Chaiyarakasa ve Sriwiriyanuhap'a göre (2003), alınan sediman örneklerinde yıkama yöntemi gerçekleştirilmiştir. 2 gram sediman örneği 50 ml'lik nalgene santrifüj tüpüne konulmuştur. 0.1 M Na₂S₂O₅ (indirgeyici reaktif) ve 0.01 M Na₂EDTA (şelatlı reaktif) (1:1) karışımı olan yıkama çözeltisi, sediman örneklerine ilave edilmiştir. Yıkama çözeltisinin hacmi ile sediman örneğinin ağırlık oranı Sıvı/Katı 1:10'dur. Sediman örnekleri, oda sıcaklığında 200 rpm'de Innova 200 marka yatay çalkalayıcıda 2 saat çalkalanmıştır ve 10 000 rpm'de "SED" marka santrifüj kullanılarak santrifüjlenmiştir. Santrifüjlenme sonrası üst sıvı, vakum filtrasyonu kullanılarak 0.45 µm selüloz nitrat filtre kağıdından geçirilmiştir. Filtratın pH'sı 1:1 HNO₃ ile 2'ye ayarlanmıştır. Tüm ağır metal ölçümleri (Al, Fe, Cu, Cr, Cd, Zn, Ni, Pb, Mn ve Sr metalleri) 3 kez tekrarlanarak yapılmıştır. Katı yıkama/ekstraksiyon sonrası sediman örneklerinde ağır metal analizleri ölçümü ICP-OES cihazı ile yapılmıştır.

5.4. Ağır Metal Analizleri

Kirlenmiş ırmak ve deniz sediman örneklerinde (Yeşilırmak, Kızılırmak, Mert, Abdal ve Ondokuz Mayıs Üniversite önü); Ardışık ekstraksiyon, Potansiyel özütleme, Katı yıkama/ekstraksiyon yöntemleri uygulanarak, sediman örneklerindeki metallerin geri salınım oranları belirlenmeye çalışılmıştır. Tüm bu çalışmalar için öncelikle sediman örneklerinde toplam sindirim işlemleri aşağıdaki şekilde yapılmıştır:

Sediman örneği/ Kalıntı + 10 ml HF asit + 2 ml HClO₄ → kuruya yakın ısıtma
 + 1 ml HClO₄ + 10 ML HF asit → kuruya yakın ısıtma
 + 1 ml HClO₄ → kuruya yakın ısıtma (12 N HCl asitle çözme)

Sediman örneklerinde, yukarıda da belirtildiği gibi Tessier ve ark., 1979'a göre HF(%40)-HClO₄(%60) asit karışımı kullanılarak ısıtıcı üzerinde, teflon beherlerde asitlerle sindirilerek (Şekil 5.7), 12 N HCl (%37) asite geçirilerek, toplam metal analizleri gerçekleştirilmiştir (USEPA 1999; Metot 3050 I, ısıtıcı üzerinde sindirim).

Bu çalışma kapsamında, sediman örneklerinde ağır metal analizleri standart metotlara göre ICP-OES (Perkin Elmer Optima 4300DV) ile yapılmıştır (Şekil 5.8). Sediman örneklerinde ağır metal analizleri ICP-OES ile Çizelge 5.4 verilen şartlarda gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.7. Sediman Örneklerinin Toplam Metal Analizi için Sindirim İşlemi

Çizelge 5.4. ICP-OES Cihazının Çalışma Koşulları

ICP Cihazı	Perkin Elmer Optima 4300DV
Güç Frekansı	40 MHz (750-1500 W)
Torch	Kuvartz
Peristatik pompa tüpü	PVC
Spray bölme	Scott Spray
Dedektörün soğuma sıcaklığı	- 40 °C
Gaz Akış Oranları	
Plazma Gazı	Argon, 15.0 l/dk
Taşıyıcı Gaz	Argon, 0.8 l/dk
Yedek (auxiliary) Gaz	Argon, 0.2 l/dk
Nebulizer	Gem Tipi direk akışlı
Çözücüyle yıkama	45 s
Örnek Yıkama	45 s
İntegrasyon Zamanı	30 s
Spektrometre	
Dalga Boyu Aralığı	165 -782 nm
Dedektör	Parçalara ayrılarak dizilmiş çift yüklü dedektör (SCD)
Geri Çözünürlülüğü	0.006 nm (200 nm)
Ağırlığı	193 kg
Büyükklük	142-cm W(56-in.) x 79-cm D(31-in.) x 74-cm H (29-in.)
Çalışma sıcaklığı	15-35 °C
Nem Oranı	% 20-80
Güç Kaynağı	200-240V, 50/60 Hz (\pm 1%) 12 Amps, 230V



Şekil 5.8. ICPE –OES, Perkin Elmer Optima 4300DV

5.5. Mineralojik Analizler

Kirlenmiş sediman örneklerinde, major ve minor element konsantrasyonları Norris ve Hutton's (1969)'nun modifiye uygulaması, Philips PW-2404 model dalgaboyu dağılımlı X-Işını Floresan Spektrofotometre (XRF) cihazı (Şekil 5.9) ile, referans standartlar kullanılarak karşılaştırmalı olarak yarı kantitatif olarak tayin edilmiştir. Kızılırmak, Yeşilirmak, Mert ırmağı, Abdal ırmağı ve Kurupelit mevki deniz sediman örneklerinden yaklaşık 5 g alınarak (<20 µm), % element (Al, Ba, Ca, Cl, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, O, P, Rb, S, Si, Sr, Ti, Y, Zn, Zr) ve % oksit (A₂O₃, BaO, CaO, Cl, Cr₂O₃, CuO, Fe₂O₃, K₂O, MgO, MnO₂, Na₂O, NiO, P₂O₅, Rb, SO₃, SiO₂, SrO, TiO₂, Y₂O₃, ZnO, ZrO₂) değerleri belirlenmiştir.

Sediman örneklerini mineralojik yapısını belirlemek için, Shimadzu XRD-6000 marka X Işınları Difraktometre Cihazı (XRD) ile Cu X-ışını tüpü ($\lambda=1.5405$ Angstrom) kullanılmıştır (Şekil 5.10). Çizelge 5.5'de XRD cihazının çalışma koşulları verilmektedir. Yaklaşık 5–6 g kurutulmuş, öğütülmüş sediman örneği (<2–20µm) kullanılmıştır. XRD analizleri, ince bir film tabakası üzerindeki örneklerden, X ışınının geçmesi prensibine dayalı kalitatif bir yöntemdir. Örnek üzerine gönderilen dalga boyu

bilinen X-ışınları farklı açılarda Bragg kanuna ($n = 2d\sin\theta$) göre örnekteki düzlemler tarafından kırınımına uğratılmaktadır (Higgins ve ark., 2006).



Şekil 5.9. X Işını Floresan Spektrofotometri Cihazı (PHILIPS XRF PW2404)



Şekil 5.10. X Işınları Difraktometre Cihazı (Shimadzu XRD-6000)

Çizelge 5.5. X Işınları Difraktometre Cihazının (XRD) Çalışma Koşulları

Cihazın Markası ve Modeli	Shimadzu XRD-6000
Hedef	Bakır (Cu)
Voltaj Aralığı	20-60 kV
Akım Aralığı	2-50 mA
Ganiomotre	Dikey
Ölçüm Sıcaklığı	Oda sıcaklığı
Numune özellikler	Kütle veya toz (tercihen, <325 mesh)
Belirlenecek özellikler	Malzeme yapısı (kristalin/amorf) kristalin malzemeler için kalitatif mineralojik analiz, kristal yapısının belirlenmesi

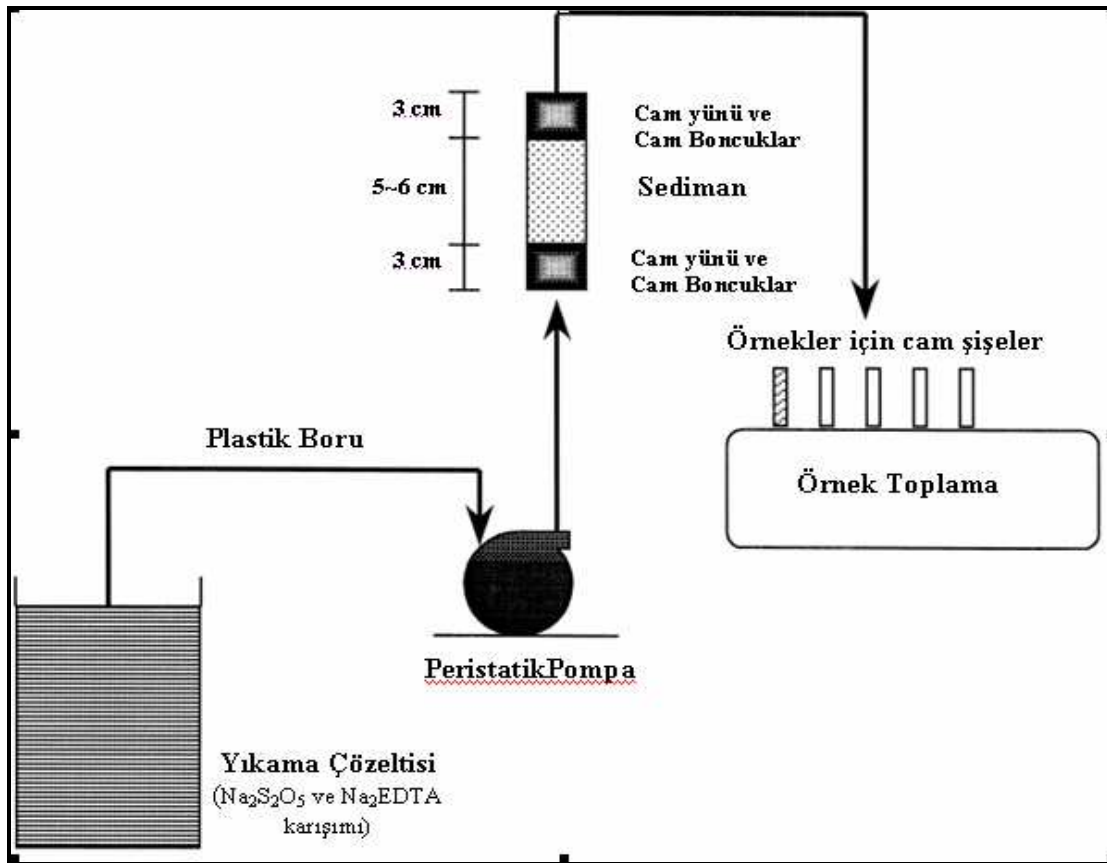
5.6. Sürekli Sistem (Kolon) Çalışmaları

Kızılırmak, Yeşilirmak, Mert ırmağı, Abdal ırmağı ve Kurupelit mevki denizi kirlenmiş sediman örneklerinden, Bölüm 5.3.3’de anlatıldığı gibi kesikli olarak katı yıkama/ekstraksiyon yöntemi ile ağır metal kirliliğini iyileştirme çalışmaları yapılmıştır ve bu çalışma kapsamında yöntemin sürekli bir sistem olarak uygulanabilirliğinin araştırılması için sürekli sistemde kolon deneme çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Kızılırmak, Yeşilirmak, Mert ırmağı, Abdal ırmağı ve Kurupelit mevki denizi kirlenmiş sediman örnekleri öncelikle vakumlu kurutucuda, daha sonra etüvde 6-7 saat 60 °C’de kurutularak elekten geçirilmiştir. Yaklaşık 60-70 g , <63µm boyutunda kuru sediman örnekleri, iç çapı 4.2 cm ve boyu 25 cm olan pleksiglas malzemeden yapılmış bir kolon sistemine konulmuştur. Sabit sıcaklık ve sabit akış hızında, 0.1 M Na₂S₂O₅ (indirgeyici reaktif) ve 0.01 M Na₂EDTA (şelatlı reaktif) karışımı 275 ml yıkama çözeltisi, hızı ayarlanabilen bir peristatik pompa (Watson Marlow 505 Di) aracılığıyla sürekli olarak yukarı akışlı olarak kolon sistemine verilmiştir Çizelge 5.6’da, sürekli akış sisteminde kullanılan kolon düzeyine ait bilgiler, Şekil 5.11’de deney düzeneğinin akım şeması ve Şekil 5.12’de deney düzeneği verilmiştir.

Çizelge 5.6. Kolon Düzenine Çalışma Koşulları

Yatak Malzemesi	Kurutularak, elenmiş $<63 \mu\text{m}$ boyutunda ağır metalle kirlenmiş sediman örnekleri
Kolon Yüksekliği	25 cm
Yatak yüksekliği	5~6 cm
Akış Hızı	1.2 ml/dak
Dış Çap	4.95 cm
İç Çap	4.1 cm
Kesit Alanı	13.2 cm^2
Yatak Hacmi	$66 \text{ cm}^2 \sim 79.2 \text{ cm}^2$
Kolon malzemesi	Pleksiglas
Pompa Türü	Watson Marlow 505 Di



Şekil 5.11. Kirlenmiş Sedimanda Katı Yıkama/Ekstraksiyonu İçin Sediman Kolon Diyagramı



Şekil 5.12. Kirlenmiş Sedimanlardan Ağır Metal Giderimi İçin Kullanılan Sürekli Sistem Deney Düzenegi

Kolon çalışmasında her bir örnekleme istasyonundan İlbahar (Mayıs 2007) mevsiminde alınan ağır metalle kirlenmiş Kızılırmak, Yeşilirmak, Mert ırmağı, Abdal ırmağı ve Kurupelit mevki sediman örneklerinde sürekli sistem kolon çalışmaları yürütülmüştür. Her bir ağır metalle kirlenmiş sediman örneği için dolgulu kolon sisteminden geçen yıkama çözeltisinin (0.1 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ve 0.01 M Na_2EDTA karışımı) örnekleme miktarına bağlı olarak (25, 75, 125, 175, 225, 275 ml) 6 alt örnek alınarak pH değerleri izlenmiştir. pH'sı 1:1 HNO_3 ile 2'ye ayarlanmıştır. Tüm ağır metal ölçümleri (Al, Fe, Cu, Cr, Cd, Zn, Ni, Pb, Mn ve Sr metalleri) 3 kez tekrarlanarak yapılmıştır. Katı yıkama/ekstraksiyon yönteminin sürekli sistemde kolon çalışması sonrası ağır metal analizleri ICP-OES cihazı ile yapılmıştır.

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bilindiği üzere, ekosistemde sedimanlar deniz, göl veya bir nehir ortamında meydana gelen değişimleri zamana bağlı olarak içinde bulundurlar. Sedimanlar sayesinde, kirleticilerin geçmişteki seviyeleri ile karşılaştırıldığında, mevcut durumunun anlaşılabilmesi sağlanabilir. Bu bilgiler, fiziksel, kimyasal ve mineralojik analizleri içeren ayrı bir sedimantoloji çalışması ile sağlanabilmektedir.

Kirlenmiş sedimanların araştırılmasındaki amaç ise; sedimanlar eğer çevrede kabul edilemeyen riskler taşıyorsa, kirleticilerin ve doğal ortamın durumunu belirleyerek, uygun sediman yönetim stratejileri ile sediman tarama, iyileştirme ve/veya arıtım seçeneklerinin belirlenmesi gerekmektedir

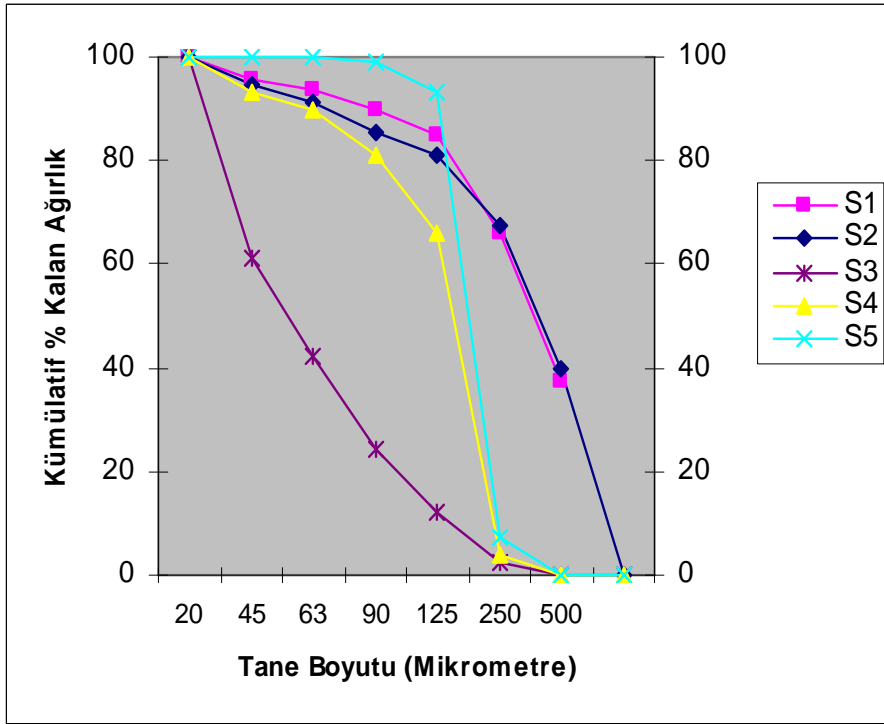
Kirlenmiş sedimanlarda ağır metaller, çevresel açıdan büyük bir öneme sahip olup toksik etki yaratmaları nedeniyle dikkatli bir şekilde izlenmeleri ve kirlenmiş sedimanlardan giderilmeleri gerekmektedir. Bu nedenle, kirlenmiş sedimanlardan ağır metal kirliliğini (Cu, Pb, Cd, Fe, Al, Cr, Cu, Zn, Mn, Sr vs.) ortadan kaldırmak için, iyileştirme ve/veya arıtım çalışmaları yapılarak yöntem geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu çalışmada, kirlenmiş sediman tabakasında ağır metal kirliliğini izleme ve ağır metal kirliliğinin giderilmesi için ardışık ekstraksiyon, potansiyel özütleme ve katı yıkama yöntemleri kullanılarak iyileştirme ve/veya farklı arıtım, alternatiflerinin oluşturulması sağlanmıştır. Bunun yanı sıra sedimanda ağır metallerin kalıntı analizleri de gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, elde edilen ağır metal analiz sonuçları ile de, Sediman Kalite Kriter Değerleri (SQC), Sediman Zenginleştirme Faktörleri (SEF), Hedef Değerleri ve Ekolojik Risk Göstergeleri ile sediman kalite izleme ve değerlendirme çalışmaları da yürütülmüştür.

6.1. Orta Karadeniz Irmak ve Deniz Sediman Örneklerinin Fizikokimyasal Özellikleri

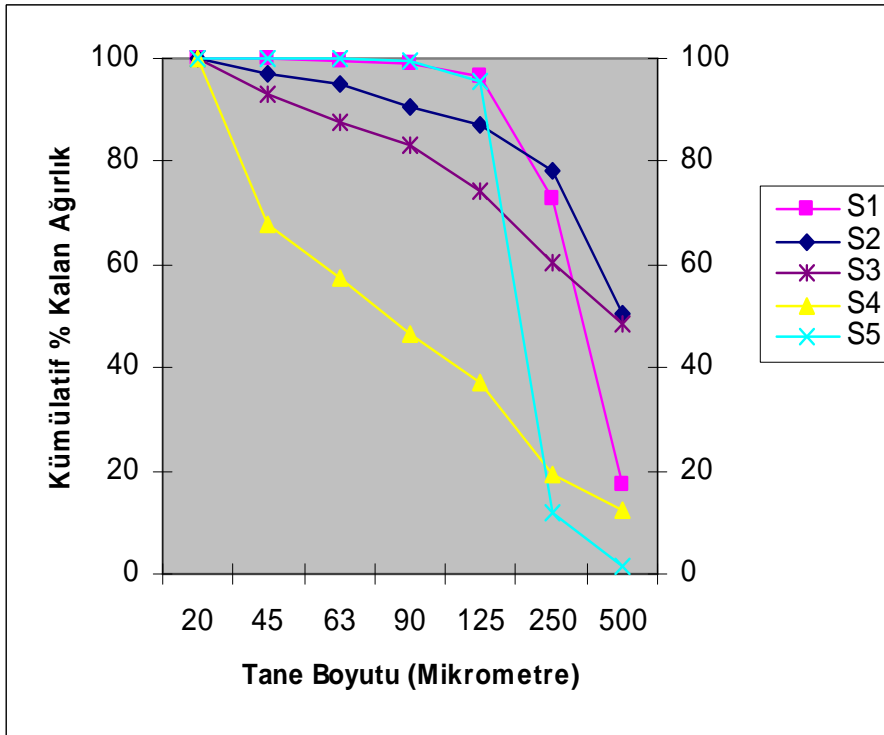
Sediman örneklerinde fiziksel, kimyasal ve mineralojik analizleri gerçekleştirilmeden önce yapılacak ilk işlem elek analizidir. Yeşilırmak, Kızılırmak, Mert ırmağı, Abdal ırmağı ve Kurupelit mevkinden alınan yaş sediman örnekleri Bölüm 5.2 ve Bölüm 5.3'de anlatıldığı şekilde elek analizleri yapılarak her bir sediman örnekleme istasyonlarının tane boyutu belirlenmiştir. Şekil 6.1'de Kış, Şekil 6.2'de İlkbahar, Şekil 6.3'de Sonbahar ve Şekil 6.4'de Yaz mevsimlerinde alınan sediman

örneklerinde kümülatif olarak partikül boyutu sonuçları verilmektedir. Bu sonuçlara göre, sediman örneklerinin $\leq 63 \mu\text{m}$ ve bundan küçük partikül boyutunda olan sediman örnekleri %52 Mert ırmağı, %21 Kızılırmak, %11 Abdal, %4 Yeşilirmak ve %1 Kurupelit'dir. Kurupelit sediman örneğinin % 90'ı genel olarak $125 \mu\text{m}$ partikül boyutunun üzerindedir (Şekil1-4). Mert ırmağından mevsimsel olarak alınan sediman örneklerinin mineralojik yapısında ortalama olarak ince taneli sedimanların miktarı en yüksek oranda, Kurupelit deniz sedimanlarında ise bu oran en düşüktür. Jeokimyasal ayırım çalışmalarında genellikle, sediman partikül boyutu $< 63 \mu\text{m}$ olarak kullanılmaktadır ve bu nedenle bu çalışma kapsamında yürütülen tüm analizlerde $< 63 \mu\text{m}$ boyutundaki sediman örnekleri kullanılmıştır (Burton, 2006).

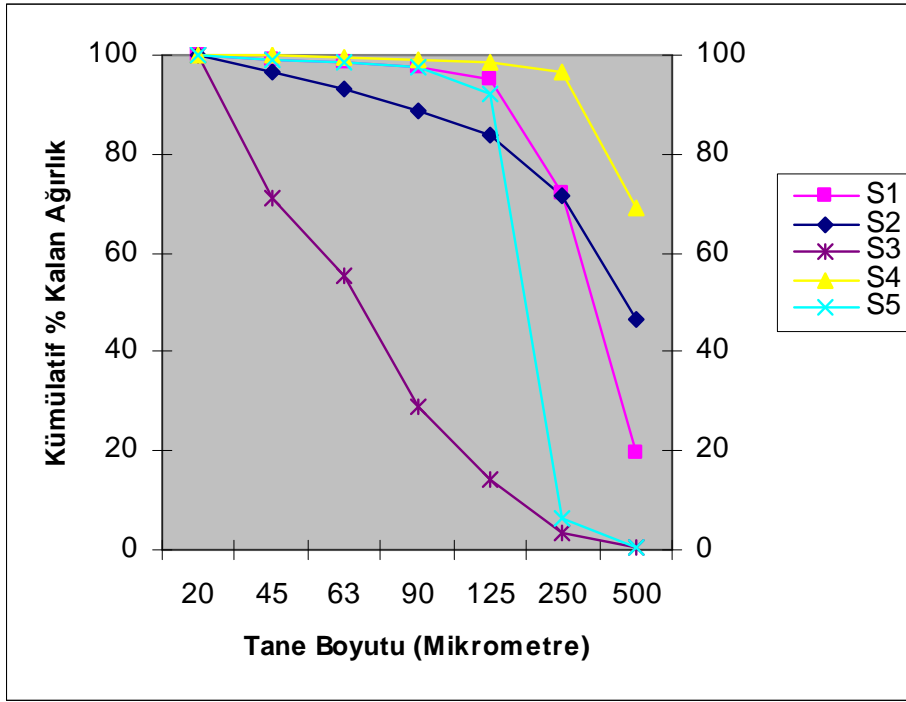
Yeşilirmak, Kızılırmak, Mert ırmağı, Abdal ırmağı ve Kurupelit mevki denizinden alınan kirlenmiş sediman örneklerinde; pH, % Su İçeriği, Oksidasyon-Redüksiyon Potansiyeli (ORP), Elektriksel İletkenlik (Ec), Zeta Potansiyeli, Katyon Değişim Kapasitesi (KDK) ve Toplam karbon (TK), Toplam Organik Karbon (TOK) ve Toplam İnorganik Karbon (TİK) analizleri gerçekleştirilerek, sedimanların fizikokimyasal özellikleri belirlenmeye çalışılmıştır. Çizelge 6.1'de, Kış mevsiminde alınan kirlenmiş sedimanların fizikokimyasal özellikleri Çizelge 6.2'de, İlkbahar mevsiminde alınan kirlenmiş sedimanların fizikokimyasal özellikleri Çizelge 6.3'de, Sonbahar mevsiminde alınan kirlenmiş sedimanların fizikokimyasal özellikleri ve Çizelge 6.4'de ise Yaz mevsiminde alınan kirlenmiş sedimanların fizikokimyasal özellikleri verilmiştir.



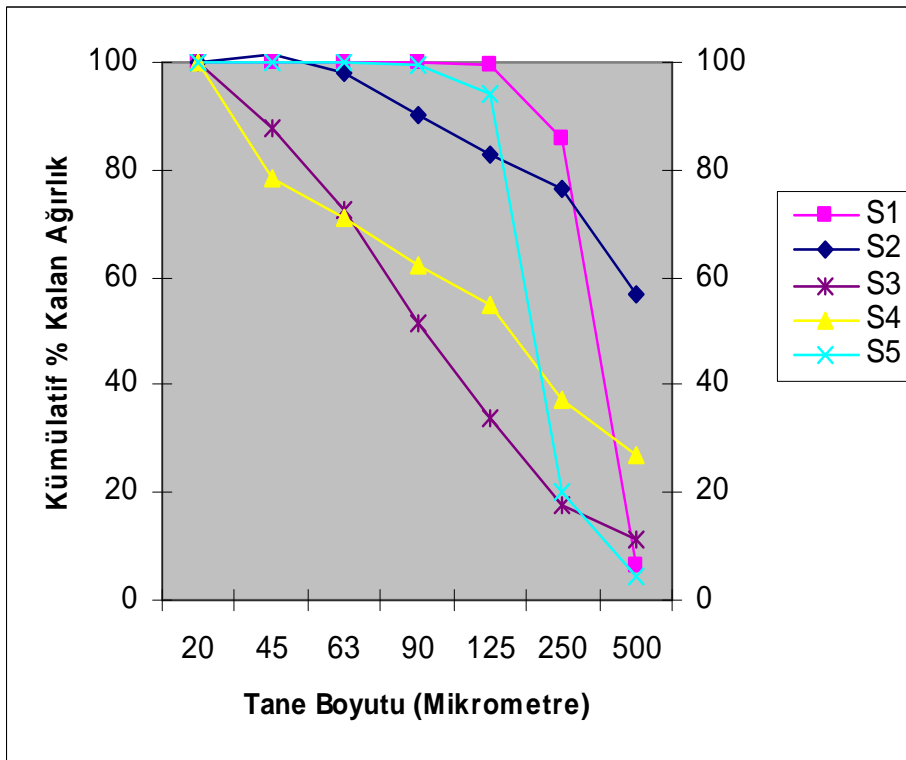
Şekil 6.1. Kış Mevsiminde Alınan Sediman Örneklerinde Tane Boyutu Dağılımı



Şekil 6.2. İlkbahar Mevsiminde Alınan Sediman Örneklerinde Tane Boyutu Dağılımı



Şekil 6.3. Sonbahar Mevsiminde Alınan Sediman Örneklerinde Tane Boyutu Dağılımı



Şekil 6.4. Yaz Mevsiminde Alınan Sediman Örneklerinde Tane Boyutu Dağılımı

Bölüm 2.4.1.1’de anlatıldığı gibi pH, sedimanda ağır metalin dağılım davranışlarını kontrol eden anahtar bir parametredir. Sedimanın pH’sı, oksidasyon-reduksiyon reaksiyonlarını, çökeltme-çözünme reaksiyonlarını, sorpsiyon-desorpsiyon reaksiyonlarını etkilediği ve demir, alüminyum ve kalsiyum konsantrasyonlarını kontrol ettiği için de oldukça önemli bir faktördür. Ayrıca, sediman tabakasının yüzeyindeki kimyasal durum hakkında genel bir bilgi de vermektedir. Bu nedenle, Yeşilirmak, Kızılırmak, Mert ırmağı, Abdal ırmağı ve Kurupelit mevki deniz sedimanlarında pH değerinin, Bölüm 5.3’de anlatıldığı gibi ölçülmüştür. Yeşilirmak, Kızılırmak, Mert ırmağı, Abdal ırmağı ve Kurupelit mevki deniz sedimanlarından, Kış mevsiminde alınan kirlenmiş sediman örneklerde pH değerleri 7.55 ile 8.26 (Çizelge 6.1), İlkbahar mevsiminde 6.98 ile 8.08 (Çizelge 6.2), Sonbahar mevsiminde 7.08 ile 8.47 (Çizelge 6.3), Yaz mevsiminde ise 7.20 ile 8.38 (Çizelge 6.4) arasında değiştiği gözlenmiştir. Sediman örneklerinin mevsimsel olarak ortalama pH değeri, 7.11 ile 8.12 arasında değiştiği belirlenmiştir (Çizelge 6.5). Sedimanlarda pH değeri azaldığı zaman, sedimandaki organik madde bozulmaya başlayabilir ve sedimandan boşluksuyuna CO₂ ve NH₄⁺ salınabilmektedir (Bakan, 1995). Öte yandan, Yeşilirmak, Kızılırmak, Mert ırmağı, Abdal ırmağı ve Kurupelit mevki deniz sediman örneklerinde mevsimsel olarak pH değerinde artma veya azalma görülmemiştir. Sedimanlar, doğal hafif alkali pH’da, kil minarelerinin yüzeyinde olduğu gibi demir ve mangan hidroksitleri ve oksitleri üzerinde metallerin güçlü adsorpsiyonu sağlanmaktadır (Sing ve ark., 2000). Ayrıca, pH’daki küçük değişimler metallerin hareketliliğini de etkilemektedir (Van der Sloot ve ark., 2004).

Yeşilirmak, Kızılırmak, Mert ırmağı, Abdal ırmağı ve Kurupelit mevki deniz sedimanlarında % Su İçeriği, Bölüm 5.3’de verilen metod uygulanarak yapılmıştır. Bu çalışma kapsamında, Kış mevsiminde alınan kirlenmiş sediman örneklerinde % su içeriği, % 16.99 ile % 24.30 (Çizelge 6.1), İlkbahar mevsiminde, % 10.92-17.68 (Çizelge 6.2), Sonbahar mevsiminde, % 13.45-26.32 (Çizelge 6.3), Yaz mevsiminde ise % 31.92-76.92 (Çizelge 6.4) arasında değişim gösterdiği belirlenmiştir. Sediman örneklerinin mevsimsel olarak ortalama % Su İçeriği ise, 7.11 ile 8.12 arasında değiştiği belirlenmiştir (Çizelge 6.5). Özellikle % Su içeriği, yaz mevsimi başlarında yağışların fazla olması nedeniyle (% 31.47-% 76.92) özellikle ilkbahar mevsimine göre (% 10.92-% 17.68) daha yüksek bulunmuştur. Kaya (2000)’nin yaptığı çalışma ve bu çalışma kapsamında da belirlendiği gibi özellikle Kızılırmak’tan alınan sediman tabakasının

çakıl, iri kum ve çakıl içermesi nedeniyle ortalama % Su İçeriği düşük bulunmuştur (Çizelge 6.5).

Sediman örneklerinde, elektriksel iletkenlik ölçümleri Bölüm 5.3'de verilen metod uygulanarak yapılmıştır. Sediman örneklerinde Ec (Çizelge 6.1-6.4), en yüksek Kurupelit deniz (2400-7950 $\mu\text{S cm}^{-1}$) ve Mert ırmağı sedimanlarında (3070-6300 $\mu\text{S cm}^{-1}$) gözlenmiştir. Kurupelit mevki deniz sediman örneklerinde tuzluluk oranı yüksek olduğu için Ec değerinin yüksek çıkması beklenen bir durumdur. Mert ırmağı sedimanlarında ise Ec değerinin yüksek çıkmasının nedeni sediman örnekleme istasyonunun denize yakın yerinden alınmış olması gösterilebilir. Çizelge 6.5'de ise tüm örnekleme noktaları için ortalama Ec değerlerinin 123 ile 5323 arasında değiştiği görülmektedir.

Bölüm 2.4.1.3'de geniş olarak anlatıldığı gibi sedimanlarda genellikle Oksidasyon-Redüksiyon Potansiyeli (ORP), sediman tabakasının oksik, anoksik veya anaerobik olup olmadığının bir göstegesidir. Ayrıca ORP, ağır metal hareketliliğini kontrol eden en önemli faktörden biridir (Clark ve ark., 1998). Sedimandaki ORP'lerin yıllık değişimlerine göre, ağır metaller mevsimsel olarak geri salınabilir veya sabitlenebilmektedir. Bu durum, ırmaklardaki ağır metallerin mevsimsel durumuna göre izlenmesi açısından oldukça önemlidir (Theofanis ve ark., 2001). Bu çalışma kapsamında, Kış mevsiminde alınan kirlenmiş sediman örneklerinde ORP'nin -83 ile -36 (Çizelge 6.1), İlkbahar mevsiminde, -72 ile -7 ile (Çizelge 6.2), Sonbahar mevsiminde -93 ile 10, (Çizelge 6.3), Yaz mevsiminde ise -67 ile -19 (Çizelge 6.4) arasında değişim gösterdiği gözlenmiştir. Sediman örneklerinin mevsimsel olarak ortalama ORP ise, -68 ile -13 arasında değiştiği belirlenmiştir (Çizelge 6.5). Kirlenmiş sedimanlarında, ağır metallerin hareketliliği önemli ölçüde redoks şartlarına bağlıdır (Müller, 2001).

Sediman-su ara yüzeyinin altındaki, oksik sediman tabakasında, bakteriler elektron yakalayıcı olarak oksijeni kullanarak organik maddeleri parçalamaktadır ve sülfidlerle zenginleşmiş sediman oluşmaktadır (Kristensen, 2000). Sedimanda redoks şartlarının oluşumu, metal sülfidlerin çökmesini etkileyebilir (Caplat ve ark., 2005). Sedimanda ORP arttığı zaman, organik bileşiklerin parçalanma oranı ve metal sülfidlerinin oksidasyon oranı da, uygun bir şekilde artmaya başlamaktadır (Theofanis ve ark., 2001). Yeşilirmak, Kızılırmak, Mert ırmağı ve Kurupelit mevki deniz sedimanlarından alınan tüm sediman örnekleri ORP analiz sonuçlarına göre anoksik

sedimanlardır. Oksidasyon Redoksiyon Potansiyeli, sedimanlarda -200 mV'un altında ise anaerobik, 0 ile -200 mV arasında ise geçiş anoksik, pozitif ise aerobik prosesin mevcut olduğunu göstermektedir (Rump ve Krist., 1988). Özellikle, bol yağışla birlikte Sonbahar mevsiminde, Abdal ırmağı sedimanlarında hareketlenmesine bağlı olarak ORP'nin pozitif (10 mV) olarak artması, ortamın anoksik değil aerobik olduğunu göstermektedir. Bu örnekleme istasyonunda sedimana adsorbe olmuş/kompleksleşmiş ağır metallerin sedimandan suya geri salınım hızında artış görülebilir.

Bölüm 2.4.1.2'de geniş olarak anlatıldığı gibi sedimanlarda organik madde yükü, sedimanlardaki kirliliğin derecesinin belirlenmesinde basit bir göstergedir (Lin ve Chen, 1998). OM genellikle sucul ortama yüksek ve antropojenik kaynaklı dış etkenlerle girmektedir. Ayrıca ağır metalle kirlenmiş sedimanlarda organik madde miktarı, metallere bağlanma eğilimi gösterdiğinden önemli rol oynamaktadır (Stephens ve ark., 2001) Sedimanda organik karbonun (TOK) belirlenmesi, ekolojik risk değerlendirme çalışmalarında kirlenici analizleriyle birlikte değerlendirilmesi açısından önemli bir parametredir (Schumacher, 2002). Toplam organik karbon (TOK), sulardaki ve atıksulardaki değişik oksidasyon kademelerindeki organik maddelerin yanması sonucu açığa çıkan CO₂'in karbon eşdeğeridir (Lapota ve ark., 2000). Bu çalışmada, Yeşilirmak, Kızılırmak, Mert ırmağı, Abdal ırmağı ve Kurupelit mevki deniz sedimanlarında TK, TOK ve TİK içerikleri Bölüm 5.3'de belirtilen metod uygulanarak, Apollo 9000 TOK& Kayık Örnekleyici cihazı ile ölçümler gerçekleştirilmiştir. Çizelge (6.1-6.4)'de 1 yıllık periyot içerisinde mevsimlere göre alınan sediman örneklerinde, TK, TOK ve TİK analizleri her bir örnekleme noktası için üç kez tekrarlanarak ortalama ve standart sapma değerleri verilmiştir. Çizelge 6.5'de ise sediman örneklerinin mevsimsel olarak ortalama TK değerinin 9714-57907 mg/kg, TOK değeri 2340-19823 mg/kg ve TİK değerinin ise 6888-39564 mg/kg arasında değiştiği belirlenmiştir. Şekil (6.5-6.7)'de sediman örneklerinin mevsimsel olarak TK, TİK ve TOK ortalama seviyeleri ve standart sapma seviyeleri görülmektedir.

Yeşilirmak ve Kurupelit denizi sediman örnekleme istasyonlarında, Kış, İlkbahar, Sonbahar ve Yaz mevsimlerinde TK, TİK ve TOK seviyeleri en düşük, Mert ırmağı sedimanlarında ise TK, TİK ve TOK seviyeleri en yüksektir. Şekil 6.6'da da görüldüğü gibi, Mert ırmağında dört mevsim yapılan analiz sonuçlarına göre özellikle TOK seviyeleri (18512-20557 mg/kg) diğer örnekleme noktalarına göre çok yüksektir. Bu örnekleme noktasında, özellikle organik karbon miktarının çok yüksek olması,

antropojenik aktivitelerin sonucu olarak noktasal ve noktasal olmayan dış kaynaklı kirlilik yükü girdisinin fazla olduğunu göstermektedir. Ayrıca, bu örnekleme noktasından özellikle ilkbahar mevsiminde TOK seviyesinde, diğer mevsimlere göre önemli bir artış olmuştur. Bunun nedeni olarak alınan sediman örneklerinden ve yapılan araştırmalar sonucunda, İlkbahar mevsiminde Mert ırmağına, parkların temizlenerek, cadde ve park süprüntülerinin (kurumuş ağaç yapraklarının) atılmış olduğu belirlenmiştir. Sedimanlarda organik karbonların ana kaynakları, evsel ve endüstriyel atıklar, kanalizasyon atıklarının deşarjları, bitki ve hayvan atıkları, odun ve deri parçacıkları oluşturmaktadır (Schumacher, 2002). Toplam organik karbonun, yüksek miktarı ince taneli sedimanlarla genellikle birleşmektedir. İnce taneli sedimanların yüzey alanları karakteristikleri daha büyük olduğundan organik maddeler daha etkili adsorbe olur veya daha düşük hidrodinamik şartların olduğu durumlarda ince taneli sedimanlar organik madde ile birleşerek aynı zamanda birikme eğilimi göstermektedir (Valdes ve ark., 2005).

Yeşilirmak, Kızılırmak, Abdal ırmağı ve Kurupelit kıyı deniz sediman örnekleme istasyonlarının tümünde, Mert ırmağı hariç dört mevsim sonuçlarına göre ortalama TOK seviyeleri (2340-19823 mg/kg) TİK seviyelerine (6888-39564 mg/kg) göre oldukça düşük bulunmuştur (Çizelge 6.5 ve Şekil 6.7). Sedimanlarda inorganik karbonun seviyelerinin yüksek olması, jeolojik veya toprak materyali kaynaklarından oluşan, karbonatlardan ileri gelmektedir. Sedimanlarda bulunun TİK'a sebep olan karbonat minarelleri kalsit (CaCO_3) ve dolomit [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$] 'dir (Myrbo ve Shapley, 2006).

Sediman örneklerinde, zeta potansiyel ölçümleri Bölüm 5.3'de verilen metod uygulanarak yapılmıştır. Sediman örneklerinde zeta potansiyeli, ölçümleri dört mevsime göre her bir örnekleme istasyonundan alınan örneklerin kendi pH sınır değerlerinde (Çizelge 6.1-6.4) yapılmıştır. Çizelge (6.1-6.4)'de, 1 yıllık periyot içerisinde Yeşilirmak, Abdal, Mert ırmağı, Kızılırmak ve Kurupelit kıyı deniz sediman örneklerinde zeta potansiyeli ölçüm sonuçları verilmiştir. Çizelge 6.5'de ise tüm örnekleme noktaları için ortalama zeta potansiyeli -14.17 ile -22.69 arasında değiştiği ve bu noktalarda sediman örneklerinin kendi pH değerinde zeta potansiyelinin negatif olduğu görülmektedir. Raatz ve Hartel (1996)'in kil minarelleri için yaptığı çalışmada, zeta potansiyelini kaolinit için -32 mV, illite için ise -20 mV bulmuştur. Mulligan ve ark. (2001), sediman örneklerine iki farkı biyo-yüzey aktif madde ve distile su kullanarak (farklı pH) zeta

potansiyeli değerlerinin değişimini gözlemlemişlerdir. Bu çalışmaya göre zeta potansiyel değerleri; % 0.1 Rhamnolipid (pH 6.5) -32.1 mV, % 0.25 yüzey aktif madde (pH 9, NaOH ilavesi) 48.1 mV, saf su (pH 6.5) -28.4 mV, saf su (pH 9, NaOH ilavesi) -32.1 mV olarak bulmuşlardır. Sediman örneklerinde zeta potansiyel ölçüm kromotogramları Ek C-G’de verilmiştir.

Sediman örneklerinde Katyon değişim kapasitesi (KDK), kimyasal değişikliklerin olduğu fiziksel ve kimyasal şartlarda belirleyebilmek için incelenmesi gereken bir parametredir. Aynı zamanda sediman örneklerinde KDK, değişebilen katyonlar, sedimanlarda kil ve organik madde üzerinde var olan negatif yüklerin bir göstergesidir (Dohrmann, 2006). Negatif yükler, iyonları veya katyon yüklerini çekmektedir. Sedimanın iyon değişim kapasitesi, sedimandan desorbe olan, iyon yüklerinin eşdeğer gram sayısı olarak belirlenmektedir. Farklı materyaller, farklı KDK’ya sahiptir; Organik maddede en yüksek 200-400 meq/100g, demir bileşiklerinde (goethite and hematite) ise 100 meq/100g’ın üstündedir. Kil minarellerinde ise KDK, Kaolinit’te (KDK 3-15 meq/100g), smetite (80-150 meq/100g) geniş aralıkta değişmektedir

Bölüm 5.3’de verilen metoda göre KDK analizleri yapılmıştır. Çizelge 6.1-6.4’de mevsimsel olarak Yeşilirmak, Abdal, Mert ırmağı, Kızılırmak ve Kurupelit kıyı deniz sediman örneklerinde KDK değişimleri görülmektedir. Çizelge 6.5’de ise sediman örnekleme noktalarında KDK’nin yıllık ortalama değerleri verilmiştir. Ortalama KDK, Yeşilirmak sediman örnekleme istasyonunda 29.58 meq/100g, Abdal ırmağında 26.75 meq/100 g, Mert ırmağında 38.54 meq/100g, Kızılırmak’ta 14.80 meq/100g ve Kurupelit deniz sedimanında ise 5.64 meq/100g olarak bulunmuştur. Mert ırmağı sedimanında, diğer örnekleme istasyonlarına göre, KDK’sinin yüksek olmasının nedeni, bu istasyonda TOK miktarının da yüksek (ort. 19823 mg/kg) olması olabilir. Çünkü sedimanlardaki metal konsantrasyonları ve KDK, organik madde ile pozitif korelasyona sahiptir (Lin ve Chen, 1998; Favre ve ark., 2002). Lin ve Chen (1998)’de yaptıkları çalışmaya göre Zn ve Cr’un KDK ile yüksek korelasyona sahip olduğunu bulmuşlardır. Sedimana ağır metallerin adsorplanmasının, KDK’nin artışı ile orantılı olduğunu belirlemişlerdir.

Kurupelit mevki deniz sedimanlarında ise KDK (ort. 5.64 meq/100g) düşüktür. Bunun nedeninin ise bu örnekleme noktası sedimanların, iri kum taneli ve Bölüm 6.2’de belirtildiği gibi mineralojik yapısında kuvars, feldispat, kalsit, illite ve kolinite’in

bulunması olabilir. KDK, llite, kaolinit ve klorit içeren sedimanlarda düşük, organik madde ve demir bileşikleri fazla olan sedimanlarda ise yüksektir (Favre ve ark., 2002). Ayrıca, Kurupetit deniz sedimanlarında TOK miktarının düşük (2812.447 mg/kg) olması da, KDK'nin düşük olmasının bir nedeni olabilir. Sediman tabakasındaki değişiklik sıcaklık, basınç, sedimanın kompozisyonu, katı/sıvı oranına bağlı olarak değişmekle birlikte, sedimana bağlı materyallerin minerolojisine, partikül büyüklüğüne, organik madde miktarına ve sediman taneciklerinin kapladığı alana da bağlı olarak değişim göstermektedir.

Çizelge 6.1. Kış Mevsiminde Alınan Sediman Örneklerinin Fizikokimyasal Karakteristiklerinin Analiz Sonuçları (2007)

Örnekleme İstasyonları	TK (mg/kg)	TOK (mg/kg)	TİK (mg/kg)	ORP (mV)	Ec ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Zeta Potansiyeli (mV)	pH	Su içeriği (%)	KDK (meq/100 g)
S1	17678.596 \pm 381.435	3278.914 \pm 768.678	14399.681 \pm 967.556	-60	91.5	-16.52	7.92	16.99	23.90
S2	47559.203 \pm 5168.042	3837.266 \pm 876.306	36664.010 \pm 5050.072	-36	99.4	-14.85	7.55	27.38	29.40
S3	59939.274 \pm 11527.130	20224.095 \pm 845.678	45640.300 \pm 6577.747	-56	5170.0	-20.4	7.81	22.81	45.63
S4	31805.598 \pm 3542.891	5556.173 \pm 1018.655	26249.427 \pm 4561.543	-76	285	-17.33	8.16	21.96	14.20
S5	18984.734 \pm 2265.419	6506.0659 \pm 1327.846	13144.116 \pm 1332.988	-83	2400.0	-14.39	8.26	24.30	5.60

\pm standart sapma değerleri (n=3)

Çizelge 6.2. İlkbahar Mevsiminde Alınan Irmak ve Deniz Sediman Örneklerinin Fizikokimyasal Karakteristiklerinin Analiz Sonuçları (2007)

Örnekleme İstasyonları	TK (mg/kg)	TOK (mg/kg)	TİK (mg/kg)	ORP (mV)	Ec ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Zeta Potansiyeli (mV)	pH	Su içeriği %	KDK (meq/100 g)
S1	15344.889±415.779	1864.470±78.767	13471.520±666.359	-46	103	-16.77	7.62	17.68	35.67
S2	41650.320±5232.383	3837.236±876.306	36693.869±5036.005	-7	163	-14.81	6.98	12.76	23.00
S3	77138.461±13741.733	20557.295±8108.736	56581.036±17305.288	-62	3540	-23.95	7.90	17.07	33.00
S4	30104.064±5967.674	4956.329±2035.205	25147.735±5203.805	-72	430	-16.1	8.08	13.44	13.00
S5	5236.109±1001.566	1665.839±980.113	3570.269±578.814	-58	7950	-15.15	7.84	10.92	7.00

± standart sapma değerleri (n=3)

Çizelge 6.3. Sonbahar Mevsiminde Alınan Irmak ve Deniz Sediman Örneklerinin Fizikokimyasal Karakteristiklerinin Analiz Sonuçları (2007)

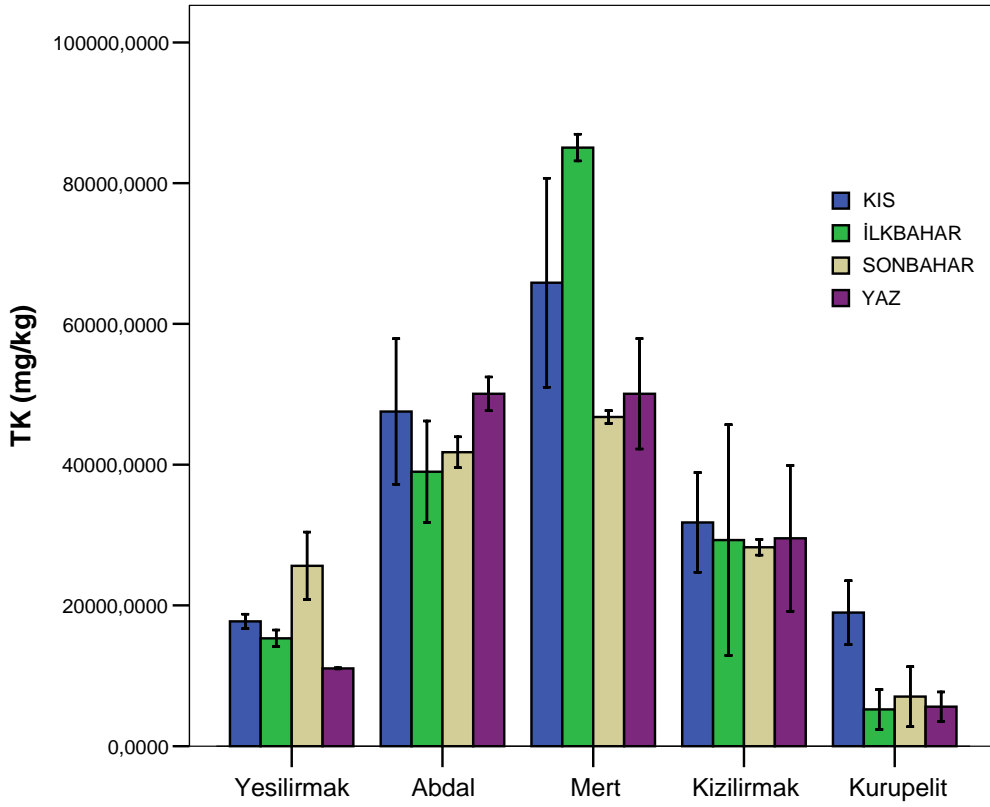
Örnekleme İstasyonları	TK (mg/kg)	TOK (mg/kg)	TİK (mg/kg)	ORP (mV)	Ec ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Zeta Potansiyeli (mV)	pH	Su içeriği %	KDK (meq/100 g)
S1	25636.746±2398.973	2918.519±114.870	22718.230±2513.843	-14	93	-16.3	7.08	20.93	26.25
S2	41768.688±1096.55	5843.095±1132.814	35925.595±2229.353	10	103	-13.03	6.70	26.33	32.75
S3	46783.441±453.018	20000.065 ±195.253	26783.375±257.761	-93	3070	-23.97	8.47	16.39	32.15
S4	28270.231±554.086	6657.947±1249.920	22059.880±1940.645	-57	297	-17.76	7.85	18.33	15.8
S5	8968.377±3652139	1721.068±552.529	7247.310±3633.337	-64	3950	-28.47	7.99	13.45	3.75

± standart sapma değerleri (n=3)

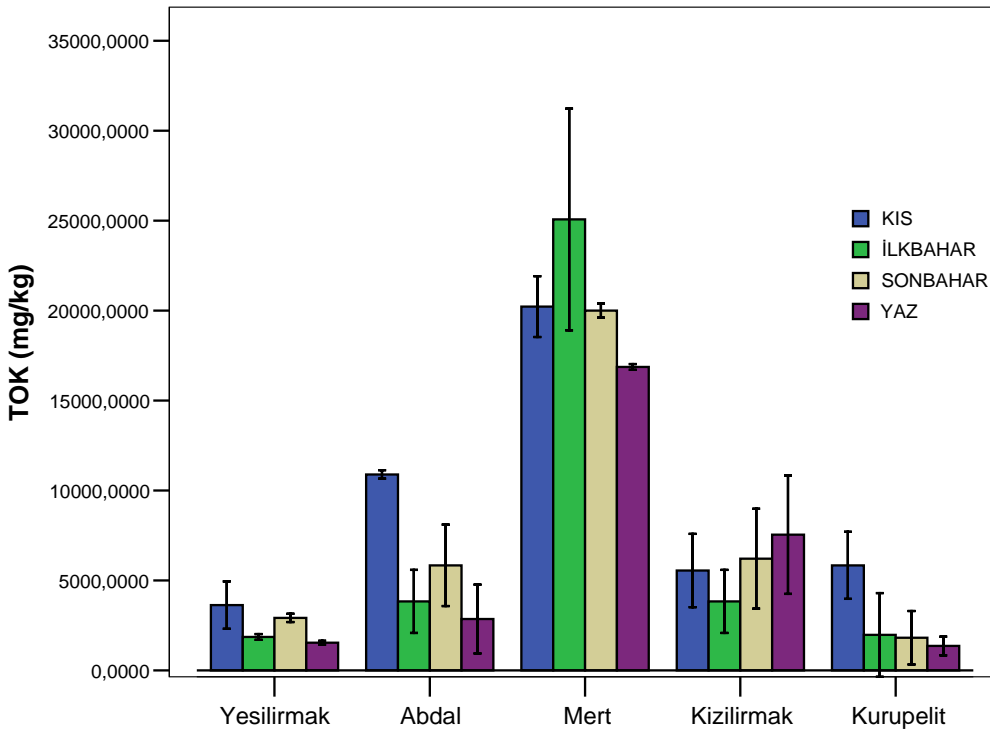
Çizelge 6.4. Yaz Mevsiminde Alınan Irmak ve Deniz Sediman Örneklerinin Fizikokimyasal Karakteristiklerinin Analiz Sonuçları (2008)

Örnekleme İstasyonları	TK (mg/kg)	TOK (mg/kg)	TİK (mg/kg)	ORP (mV)	Ec ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Zeta Potansiyeli (mV)	pH	Su içeriği %	KDK (meq/100 g)
S1	12132.549±1852.372	1301.965±413.626	10830.585±2264.011	-57	205	-16.83	8.10	31.47	32.50
S2	49579.510±1198.695	4074.1020±2210.753	45505.408±3321.395	-19	233	-13.98	7.20	76.92	21.80
S3	47767.702±4868.831	18512.806±2845.067	29254.896±7364	-24	6300	-22.47	7.53	63.51	43.40
S4	31267.466±4725.946	6919.837±1591.050	24347.629±4780.098	-30	712	-17.48	7.64	45.64	16.20
S5	5669.896±740.762	1356.814±260.158	3592.410±898.971	-67	6990	-25.60	8.38	31.92	6.20

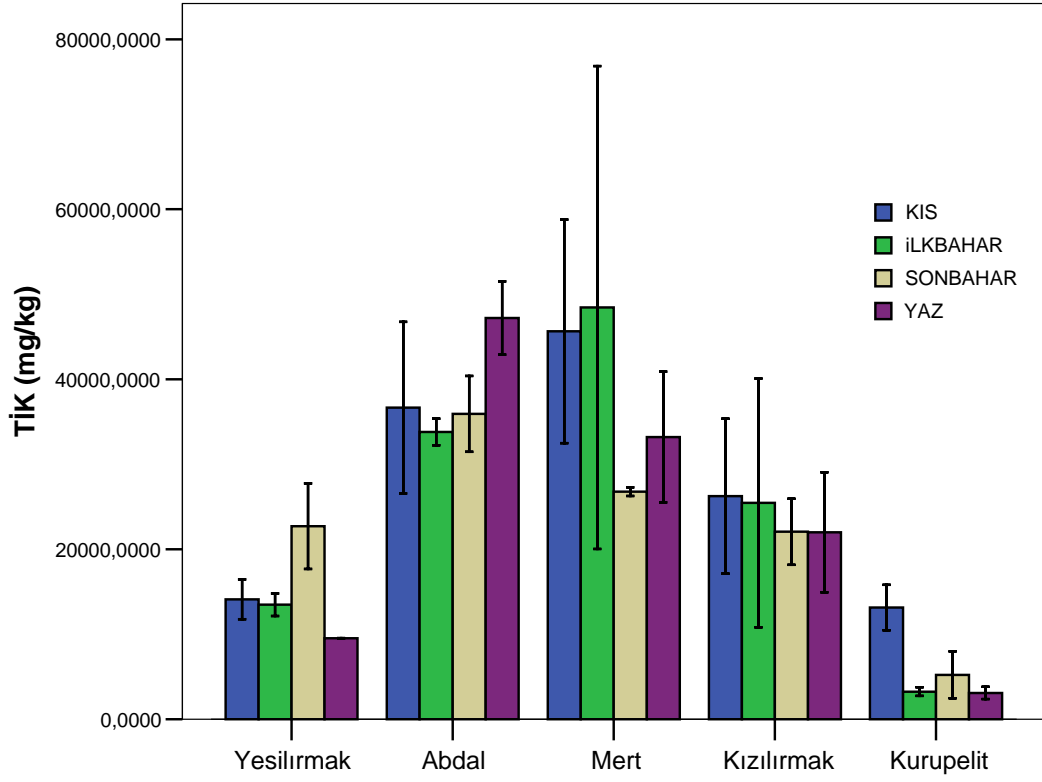
± standart sapma değerleri (n=3)



Şekil 6.5. Mevsimsel Olarak Alınan Irmak ve Deniz Sediman Örneklerinin Toplam Karbon Seviyeleri



Şekil 6.6. Mevsimsel Olarak Alınan Irmak ve Deniz Sediman Örneklerinin Toplam Organik Karbon Seviyeleri



Şekil 6.7. Mevsimsel Olarak Alınan İrmak ve Deniz Sediman Örneklerinin Toplam İnorganik Karbon Seviyeleri

Çizelge 6.5. Orta Karadeniz Deniz ve Irmak Sediman Örneklerinin Ortalama Fizikokimyasal Karakterisitkleri

Örnekleme İstasyonları	TK mg/kg	TOK mg/kg	TİK mg/kg	ORP (mV)	Ec (µS)	Zeta Potansiyeli (mV)	pH	Su içeriği %	KDK (meq/100 g)	
S1	Min.	12132.550	1301.970	10830.590	-60	91	-16.77	7.08	16.99	23.90
	Mak.	25636.750	3278.91	22718.230	-14	205	-16.83	8.10	31.47	35.67
	Ort.	17698.195	2340.967	15355.004	-44	123	-16.60	7.68	21.77	29.58
S2	Min.	41650.320	3837.24	3525.600	-36	99	-14.85	6.70	12.76	21.80
	Mak.	49579.510	5643.10	45505.410	10	233	-13.98	7.55	76.92	32.75
	Ort.	45139.430	4397.935	38697.220	-13	149	-14.17	7.11	35.85	26.75
S3	Min.	46783.440	18512.810	2683.38	-93	3070	-23.97	7.53	16.39	32.15
	Mak.	77138.460	20557.300	5681.04	-24	6300	-22.47	8.47	63.51	45.63
	Ort.	57907.219	19823.565	39564.220	-59	4520	-22.69	7.93	29.95	38.54
S4	Min.	28270.230	4956.33	22059.880	-76	285	-17.76	7.64	13.44	13.00
	Mak.	21805.600	6919.84	26249.430	-30	712	-17.48	8.16	45.64	16.20
	Ort.	30361.839	6022.572	24451.167	-59	431	-17.17	7.93	24.85	14.80
S5	Min.	5236.110	1356.81	3570.270	-83	2400	-28.47	7.84	10.92	3.75
	Mak.	18984.730	6506.07	13144.12	-58	7950	-25.60	8.38	31.92	7.00
	Ort.	9714.779	2812.4467	6888.5263	-68	5323	-20.90	8.12	20.15	5.64

Ort: Ortalama Değer

Min: Minimum değer

Mak: Maksimum değer

6.2. Sediman Örneklerinin Mineralojik Analizleri

Yeşilirmak, Kızılırmak, Mert ırmağı, Abdal ırmağı ve Kurupelit mevki deniz sedimanlarında, Shimadzu XRD-6000 marka cihaz ile, Bölüm 5.5’de geniş olarak anlatıldığı gibi <20 µm büyüklüğündeki sediman örneklerinde mineralojik analizler yapılmıştır. Bu sediman örnekleri genellikle kum, silt ve kil materyalleri içermekle birlikte kuvars, feldispat, organik madde ve kil mineralleri de içerdiği belirlenmiştir. Sediman örneklerinin mineralojik analizleri 2 farklı gruba belirlenmektedir: karışık olmayan mineral tabakası ve hem baskın hem de karışık tabaka mineralleridir. Karışık tabaka mineralleri, başlıca minerallerin oksijen kazanımını takiben oluşan minerallerle belirlenebilir.

Karışık tabaka mineralleri içermeyen, birinci grup mineralleri: mika [K(Mg, Fe, Al)₃ AlSi₃O₁₀(OH)₂], Klorit [Mg₅AlSi₃O₁₀(OH)₈], kuvars (SiO₂), feldispat (KAlSi₃O₈) ve kalsit’tir.

Karışık tabaka mineralleri içeren, ikinci grup mineraller ise, birinci grup minerallerinin aynı baskın fazındaki mineralleri içermekle birlikte, karışık tabaka fazlarında bulunan, smectite-klorit ve smectite [X_{0.3} Mg_{0.2} Al_{1.9} Si_{3.9} O₁₀ (OH)₂]’i de içermektedir (Bakan, 1992).

Yeşilirmak, Kızılırmak, Mert ırmağı, Abdal ırmağı ve Kurupelit mevki deniz sedimanlarında mineralojik analiz sonuçları Çizelge 6.6’da, minerallerin kaynaklarına göre sınıflandırılarak verilmiştir. Çizelge 6.6’da verildiği gibi, genellikle mineraller kaynaklarına göre, dış kaynaklı, göl, ırmak ve deniz tabanında mevcut olan iç kaynaklı ve biyojenik kaynaklıdır. Yeşilirmak, Kızılırmak, Mert ırmağı, Abdal ırmağı ve Kurupelit mevki deniz sediman örnekleri “kil olmayan silikat” grubundan, kuvars, feldispat ve kristobalit (Mert ırmağı) , “kil” grubundan illite, kaolinit ve montmorilonit içermektedir ve kaynaklarına göre bu minerallerin dış kaynaklı olduğu bulunmuştur. (Çizelge 6.6). Silikat bileşenleri, kalıntı materyalleri ve volkanik minerallerin göstergesidir (Adoma ve ark., 2005). Karbonatlar grubundan olan kalsit ise, Yeşilirmak, Kızılırmak, Mert ırmağı, Abdal ırmağı ve Kurupelit mevki deniz sediman örneklerinde bulunmaktadır ve kaynakları dış etkili, göl ve ırmak tabanında mevcut olan ve diajenik kaynaklıdır (Çizelge 6.6).

Dış kaynaklı mineraller, ırmak ve deniz ortamına noktasal ve noktasal olmayan deşarjlar, evsel ve endüstriyel atıklar, yüzeyden boşaltımlar, erozyon, yeraltısuyundan sızma ve atmosferik boşaltımlar ile olmakta ve sedimanda depolanmaktadır. Golterman

ve ark., (1983)'nın belirlediğine göre, dış kaynaklı mineraller, göl, ırmak ve deniz ortamını çevreleyen alana bağlı olarak, insan kaynaklı etkenlerle meydana gelen önemli değişikliklerle beraber su ortamına ulaşarak, sedimanlarda birikme eğilimi göstermektedir. Yeşilırmak, Kızılırmak, Mert ırmağı, Abdal ırmağı ve Kurupelit mevki deniz sedimanları genellikle kuvars, feldispat, kristobalit illite, kaolinit ve montmorilonit bulunduğu belirlenmiştir (Çizelge 6.6). Bu mineraller, sediman örnekleme istasyonlarının etrafındaki karasal alanlardan ve insan kaynaklı etkenlerle oluşan değişikliklerle sediman ortamına girmektedir.

Göl, ırmak ve deniz sediman tabanında mevcut olan, kalsit, Yeşilırmak, Kızılırmak, Mert ırmağı, Abdal ırmağı ve Kurupelit mevki örnekleme istasyonlarındaki sediman tabakasının kimyasal ve biyolojik şartların belirlenmesi için önemli bir göstergedir. Kalsit, su ortamındaki kimyasal proseslerin bir sonucu olarak, sediman yüzeyinde meydana gelen flokülasyon ve çökelmeleri etkilemektedir (Hakanson ve Jansson, 1983).

Kalsit (CaCO_3), Yeşilırmak, Kızılırmak, Mert ırmağı, Abdal ırmağı ve Kurupelit mevki deniz sediman tabakasında olan biyojenik kaynaklı bir mineraldir. Kristalleşmiş silikatlar ve volkanik kökenli cam kristaller, biyojenik orjinli kalsiyum karbonat fraksiyonu ile birleşme eğilimi göstermektedir (Adamo ve ark., 2005). Biyojenik kaynaklı mineraller, sediman tabakasında pH, sıcaklık, adsorpsiyon ve kompleksleşme gibi fiziksel ve kimyasal proseslerin bir sonucu olarak oluşmaktadır (Golterman, 1983; Higgins ve ark., 2006).

Sonuç olarak, Yeşilırmak, Kızılırmak, Mert ırmağı, Abdal ırmağı ve Kurupelit mevki deniz sedimanlarının kil içermeyen silikatlar, killer ve karbonatlar içerdiği belirlenmiştir. Bu sedimanlarda genellikle kuvars, feldispat, kristobalit (Mert ırmağı), illite, kaolinit ve montmorilonit gibi dış kaynaklı etkenlerle giren mineraller bulunmuştur. Diagenik mineral olan kalsit (CaCO_3) ise, Yeşilırmak, Kızılırmak, Mert ırmağı, Abdal ırmağı ve Kurupelit mevki deniz su ve sediman kalitesini adsorpsiyon ve/veya kompleksleşme gibi belli mekanizmalar ile değiştirebilmesi ve asitleri tamponlaması açısından önem taşımaktadır.

Çizelge 6.6. XRD Analizleri ile Belirlenen Sediman Örneklerinin Mineral Kompozisyonları

Mineraller	Kaynağın Türü							
	Alloch ^a	Autoch ^b	Diaj ^c	S1	S2	S3	S4	S5
Kil İçermeyen Silikatlar								
Kuars, SiO ₂	*			⊖	⊖	⊖	⊖	⊖
Feldispat	*			⊖	⊖	⊖	⊖	⊖
Plagioclase	*							
Mika	*							
Amfibol	*							
Piroxene	*							
Opalin Silika	*							
Kristobalite, SiO ₂		*				⊖		
Killer								
İllite (K,H ₃ O)Al ₂ S ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂	*			⊖		⊖	⊖	⊖
Smectite	*							
Klorit	*							
Karışık tabaka killeri	*	*						
Palygorskite	*	*						
Kaolinit (Al ₂ S ₂ O ₅ (OH) ₄)	*			⊖	⊖	⊖	⊖	⊖
Montmorillonite (Ca _{0.2} (Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ 4H ₂ O)	*			⊖	⊖		⊖	
Karbonatlar								
Kalsit, CaCO ₃	*	*	*	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖
Dolomit (Ca, Mg(CO ₃) ₂)	*		*					
Aragonit , CaCO ₃	*	*						
Mg-Kalsit		*	*					
Rhodochrosite			*					
Monohidroksit		*	*					
Siderite	*		*					
Fe-Mn Oksitler								
Goethite	*	*	*					
Magnetite								
Hematite, Maghemite	*		*					
Birnessite	*		*					
Todorokite	*		*					
Psilomelane			*					
Ilmenite	*							

Çizelge 6.6'in devamı

Fosfatlar								
Apatite	*		*					
Vivianite			*					
Ludlamite			*					
Sülfidler								
Mackinavit		*	*					
Prit	*		*					
Gregit			*					
Sphalerit		*						
Florit								
Florit, CaF ₂			*					

- (a) Allochthonous (dış kaynaklı)
(b) Autochthonous (göl, ırmağ ve deniz tabanında mevcut olan)
(c) Diajenik (değişikliklerle oluşan)

Yeşilirmak, Kızılırmak, Mert ırmağı, Abdal ırmağı ve Kurupelit mevki Orta Karadeniz ırmağ ve deniz sedimanlarında XRF PHILIPS PW2404 marka cihaz ile, Bölüm 5.5'de geniş olarak anlatıldığı gibi <20 µm partikül boyutundaki sediman örneklerinde mineralojik analizler yapılmıştır. Bu doğal sediman örneklerinin mineralojik yapısının belirlenmesi için Bölüm 5.5'de anlatıldığı gibi, % element (Al, Ba, Ca, Cl, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, O, P, Rb, S, Si, Sr, Ti, Y, Zn, Zr) ve % oksit (A₂O₃, BaO, CaO, Cl, Cr₂O₃, CuO, Fe₂O₃, K₂O, MgO, MnO₂, Na₂O, NiO, P₂O₅, Rb, SO₃, SiO₂, SrO, TiO₂, Y₂O₃, ZnO, ZrO₂) değerleri belirlenmiştir. Bu beş örnekleme istasyonundan alınan sediman örneklerinin mineralojik yapılarını belirlemek için, XRF analiz sonucu elde edilen kromatogramlar EK-A'da verilmiştir. Çizelge 6.7'de Yeşilirmak, Kızılırmak, Mert ırmağı, Abdal ırmağı ve Kurupelit mevki deniz sediman örneklerinin % Element değerleri, Çizelge 6.8'de ise % Oksit değerleri verilmiştir. Kurupelit mevki deniz sedimanları diğer örnekleme istasyonlarındaki (S1,S2, S3 ve S4 ırmağ sedimanlarına) göre % Al (%6.11) ve % Ca (%6.531) değerleri düşük, %Si (%30.860) ve beklenen bir durum olarak %Na (%1.357) değerlerinin ise daha yüksek olduğu bulunmuştur (Çizelge 6.7). Bu istasyonda, diğer örnekleme istasyonlarına göre %Al₂O₃ (%11.546) ve % CaO (%9.139) değerleri düşük, %SiO₂ (%66.021) ve % Na₂O (%1.829) değeri ise yüksek olarak belirlenmiştir. Doğal sedimanların mineralojik

yapısının belirlenmesi, sedimanlarda ağır metal kirliliğini belirleme ve oluşabilecek riskleri değerlendirme çalışmalarında önem taşımaktadır. Ayrıca ağır metalle kirlenmiş sedimanları tarama, iyileştirme/veya alternatif arıtım yöntemlerinin seçilmesinde de önemli rol oynamaktadır.

Çizelge 6.7. XRF Analizleri ile Belirlenen Orta Karadeniz Irmak ve Deniz Sediman Örneklerinin Ortalama % Element Değerleri

Mineraller	Örnekleme İstasyonları				
	S1	S2	S3	S4	S5
% Element					
Al	8.337	8.674	9.801	8.369	6.11
As		0.002	0.001	0.002	
Ba	0.069	0.052	0.061	0.065	0.067
Br			0.003		
Ca	7.102	11.889	9.173	9.306	6.531
Cl	0.034	0.042	0.789	0.052	0.358
Co	0.004				
Cr	0.053	0.017	0.015	0.041	0.091
Cu	0.008	0.07	0.020	0.006	0.005
Fe	4.415	4.675	4.868	4.513	2.544
K	1.590	1.677	2.067	1.551	1.204
Mg	3.822	2.014	2.420	3.582	2.971
Mn	0.109	0.170	0.066	0.105	0.074
Na	0.992	0.466	0.865	0.763	1.357
Nb	0.005		0.001	0.001	
Ni	0.022	0.012	0.009	0.017	0.034
O	46.227	45.009	45.049	45.555	47.396
P	0.129	0.135	0.120	0.100	0.067
Pb			0.006		
Rb	0.006	0.007	0.009	0.006	0.004
S	0.081	0.107	0.646	0.127	0.044
Si	26.510	24.519	23.487	25.188	30.860
Sr	0.040	0.039	0.027	0.034	0.026
Ti	0.412	0.449	0.452	0.578	0.241
Y	0.005	0.003	0.004	0.003	0.002
Zn	0.007	0.010	0.023	0.008	0.003
Zr	0.02	0.023	0.018	0.027	0.010
Toplam	99.999	100.061	100	99.999	99.999

Çizelge 6.8. XRF Analizleri ile Belirlenen Orta Karadeniz Irmak ve Deniz Sediman Örneklerinin Ortalama % Oksit Değerleri

Oksitler	Örneklem İstasyonları				
	S1	S2	S3	S4	S5
% Oksit					
Al₂O₃	15.753	16.390	18.518	15.813	11.546
As ₂ O ₃		0.003	0.002	0.003	
BaO	0.077	0.058	0.068	0.073	0.074
Br			0.003		
CaO	9.937	16.635	12.835	13.022	9.139
Cl	0.034	0.042	0.789	0.052	0.358
CoO	0.005				
Cr ₂ O ₃	0.078	0.025	0.022	0.060	0.133
CuO	0.011	0.008	0.025	0.007	0.006
Fe₂O₃	6.312	6.683	6.961	6.453	3.637
K ₂ O	1.915	2.020	2.489	1.868	1.450
MgO	6.339	3.340	4.013	5.939	4.926
MnO ₂	0.173	0.269	0.104	0.166	0.117
Na₂O	1.337	0.628	1.166	1.028	1.829
Nb ₂ O ₅	0.007		0.001	0.001	
NiO	0.028	0.015	0.012	0.022	0.044
P ₂ O ₅	0.297	0.309	0.274	0.230	0.153
PbO			0.006		
Rb	0.006	0.007	0.009	0.006	0.004
SO ₃	0.202	0.268	1.612	0.316	0.110
SiO₂	56.715	52.454	50.246	53.886	66.021
SrO	0.047	0.046	0.032	0.040	0.031
TiO ₂	0.687	0.748	0.754	0.964	0.401
Y ₂ O ₃	0.006	0.004	0.005	0.004	0.002
ZnO	0.009	0.012	0.029	0.011	0.004
ZrO ₂	0.027	0.032	0.024		0.014
Toplam	100.002	99.996	99.999	99.964	99.999

6.3. Orta Karadeniz Irmak ve Deniz Sediman Örneklerinin Toplam Metal Konsantrasyonları

Orta Karadeniz kıyı şeridinde bulunan Türkiye'nin en büyük ve en önemli iki ırmağı olan Yeşilirmak, Kızılırmak, Samsun şehrinin ortasından geçen ve kirlenmiş sediman tabakasında iyileştirme çalışmaları yapılmış ve halen devam etmekte olan Mert ırmağı ve Samsun'un içme suyu kaynağını sağlayan Abdal ırmağı ve Ondokuz Mayıs Üniversitesinin evsel atıklarının, hastane atıklarının (tehlikeli olmayan) ve laboratuvar atıklarının deşarj edildiği Kurupelit mevki kirlenmiş deniz sediman örneklerinde mevsimsel olarak ağır metal konsantrasyonları belirlenerek, sediman kalitesinin izlenmesi ve değerlendirilmesi çalışmaları yapılarak, önemli bir çalışma yürütülmüştür. Karadeniz'e kıyısı olan çok az ülke tarafından, Karadeniz'e boşalan birçok ırmağın getirdiği kirlilik yükünün kontrol ölçümleri yapılmaktadır. Karadeniz'de su kirliliği konusunda kara kökenli kirleticilerin belirlenmesi ile ilgili birçok araştırma yapılmıştır. Fakat, bu araştırmalardan en kapsamlısı Ulusal GEF Karadeniz Çevre programı (GEF, 1996) ve Avrupa Birliği EROS projesidir (Lancelot ve ark., 2002). Ayrıca, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Çevre Sorunları ve Araştırma Merkezi tarafından halen devam etmekte olan "Orta Karadeniz Bölgesinde Çevresel Kirlilik İzleme Çalışmaları" ve konulu proje kapsamında da su ve sediman kalitesinin kirlilik izleme ve değerlendirilme çalışmaları yürütülmektedir. Orta Karadeniz kıyı şeridi ırmak ve deniz su örneklerinde ağır metal kirliliğinin araştırılması konusunda Tuncer ve ark. (1998), Bakan ve Özkoç, (2007), Akbal ve ark. (2007), Arıman ve ark, (2007), Altaş ve Büyükgüngör, (2007)'ün, kirlenmiş sediman tabakasında ağır metal kirliliğinin izlenmesi ve değerlendirilmesi konusunda ise Bakan ve Özkoç (2007); Bakan ve ark. (2007), Arıman ve ark. (2007); Bakan ve Arıman (2008) çalışmalar yapmışlardır. Dünya literatüründe Karadeniz kıyı şeridi denizi ve ırmakları sedimanlarında ağır metal kirliliği seviyesi açısından çok az çalışma olması nedeniyle henüz kullanılabilir bir veri tabanı yoktur. Bu nedenle bu çalışma kapsamında, Orta Karadeniz kıyı şeridinde bulunan ağır metalle kirlenmiş ırmak ve deniz sedimanlarında iyileştirme ve/veya arıtım çalışmaları yürütme çalışmaları yapılırken, bu sedimanlarda mevsimsel olarak ağır metal kirliliğini izleme ve değerlendirme çalışmaları da yapılmıştır.

Yeşilirmak, Kızılırmak, Mert ırmağı, Abdal ırmağı ve Kurupelit mevki deniz sedimanlarında toplam ağır metal analizleri Bölüm 5.4'de ayrıntılı olarak anlatıldığı gibi ısıtıcı üzerinde teflon beherlerde HF-HClO₄ ile kuvvetli asit sindirimi yapılarak

gerçekleştirilmiştir. Sediman örneklerinde toplam metal analizleri ICP-OES (Perkin Elmer Optima 4300DV) cihazı ile, 3 tekrarlı ölçümlerin ortalama değerleri ve standart sapma değerleri hesaplanarak (<%10 RSD) yapılmıştır. Kış, İlkbahar ve Sonbahar mevsimlerinde Yeşilirmak, Kızılırmak, Mert ırmağı, Abdal ırmağı ve Kurupelit deniz sedimanlarından alınan örneklerde ağır metallerin her birinin aritmetik ortalaması ve standart sapma değerleri Çizelge 6.9’da verilmiştir.

Yeşilirmak, Kızılırmak, Mert ırmağı ve Abdal ırmağı ve Kurupelit mevki deniz sediman örnekleme istasyonlarında mevsimsel olarak ağır metal dağılımları Sekil 6.8-Şekil 6.17’de Box–Whisker gösterimi şeklinde verilmiştir. Bu çalışma kapsamında, 5 sediman örnekleme istasyonunda mevsimsel olarak ağır metal kirliliğinin izlenmesi sonucunda, Fe (Şekil 6.9), Cr (Şekil 6.11, S5 istasyonu hariç), Sr (Şekil 6.13), Cd (Şekil 6.17, S5 istasyonu hariç) ve Mn (Şekil 6.16) konsantrasyonlarının mevsimsel değişimleri düşük, aksine bu kirlenmiş sediman örneklerinde Cu (Şekil 6.10), Pb (Şekil 6.12, S4 istasyonu hariç) ve Ni (Şekil 6.14, S4 istasyonu hariç) ve Zn (Şekil 6.15) gibi metallerin mevsimsel olarak değişimleri yüksek bulunmuştur. Özellikle Kurupelit deniz sedimanlarında, Cr, Pb, Ni, Zn, Cd, Mn ve Fe seviyeleri diğer örnekleme noktalarına göre yüksek ve mevsimsel olarak Cu, Cr, Cd ve Zn konsantrasyonlarının değişimleri ise fazladır (Şekil 6.10-6.12, Şekil 6.14 ve Şekil 6.15). İlkbahar mevsiminde yağışların bol olduğu bu zamanlarda Kurupelit deniz sediman örneğinde Zn (1250 mg/kg), Cd (81.00 mg/kg) ve Cr (7525 mg/kg) konsantrasyonlarının yüksek olması dikkat çekicidir. Bunun sebebi, yağışlarla birlikte deniz su seviyesindeki artış, kirlenmiş toprak erozyonu, yeraltısuyu akışı ve büyük yüzeysel deşarjlar sediman tabakasının hareketlenmesine neden olmuş olabilir. Sedimandaki Cr, Zn ve Mn’in kaynağı yeraltısuyu ve noktasal endüstriyel deşarjlardır (Sing ve ark., 2000).

Bu çalışmada, beş sediman örnekleme istasyonunda da Cu konsantrasyonu kış mevsimine göre ilkbahar ve sonbahar mevsimlerinde düşmeye başlamıştır. Yeşilirmak, Kızılırmak, Mert ırmağı ve Abdal ırmağı ve Kurupelit mevki deniz sedimanlarında Cu konsantrasyonu yüksektir ve bu sedimanlarda antropojenik zenginleşme derecesinin yüksek olduğunun göstergesidir. Bakır, tarım alanlarında kullanılan fungisit, insektisit gibi pestisitlerden, araba lastiklerinden, benzinden ve endüstriyel deşarj kaynaklı olarak sucul ekosisteme girmektedir. Bu noktada Samsun sanayi bölgesinin kirlilik yükünü taşıyan ve bu tür kaynaklı atıkları barındıran Mert ırmağında Cu konsantrasyonu 92.00-197.00 mg/kg arasında yüksek değişmektedir fakat Cu metali, kendi başına büyük

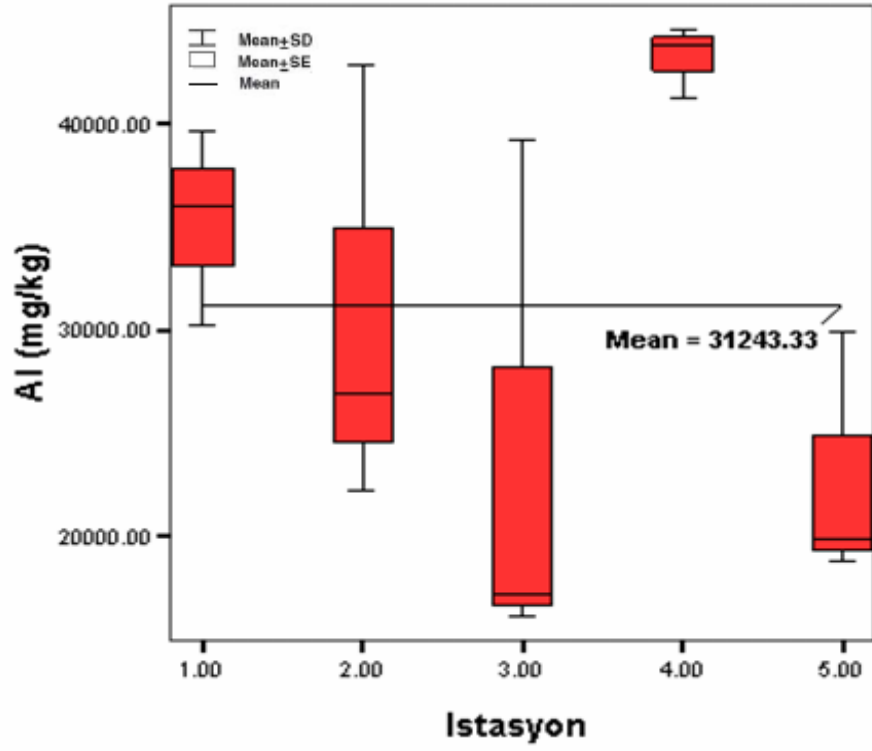
çevresel problemlere neden olmaz, Ba, Pb ve Zn ile arasında sinerjik etkiyle ancak oluşabilir (Sutherland, 2000). Bu araştırmada, ağır metal kirliliğinin izlendiği bütün örnekleme istasyonlarında sadece Cu konsantrasyonunun yüksek olması önemli bir etki yaratmaz, beraberinde Cr, Pb, Ni, Zn ve Cd seviyelerinin yüksek olması, tehlikenin boyutunu artırmaktadır. Bu çalışmada Fe 30038-88250 mg/kg arasında değişmektedir ve ortalama değeri ise 48338 mg/kg olarak bulunmuş, S1 istasyonunda en yüksek, S3 istasyonunda ise en düşük konsantrasyonlardadır. Al ise 24153-43236 mg/kg değerleri arasında değişmekte ve ortalama değeri ise 33338 mg/kg olarak bulunmuştur ve S1 istasyonunda en yüksek, S5 istasyonunda ise en düşük değere sahiptir (Çizelge 6.13). Çoğu yapılan çalışmada, kirlenmiş alanlarda Fe konsantrasyonu 51000-116000 mg/kg arasında değişirken (Sullivan ve Taylor, 2003; Tack ve Verloo, 1999; Svete ve ark., 2001), kirlenmemiş alanlarda ise 3000-40820 mg/kg arasında değişen Fe konsantrasyonları (Fernandez ve ark., 2005; Svete ve ark., 2001; Kaushik ve ark., 2008) bulunmuştur. Bu çalışmalarla karşılaştırıldığında, bizim çalıştığımız sedimanlar Fe açısından orta kirlenmiş olarak düşünülebilir.

Sedimanlardaki yüksek Ni içeriği, insan aktiviteleri nedeniyle olmaktadır (Alomary ve Belhadj, 2007). Bu çalışmada, Orta Karadeniz ırmak ve sedimanlarında Ni 82000-182500 mg/kg arasında değişmektedir ve en yüksek S5 istasyonunda bulunmuştur. Kirlenmemiş alanlarda yapılan çalışmalara (Leivuori, 1998; Alomary ve Belhadj, 2007; Gao ve ark., 2008) göre Ni 14-60 mg/kg arasında değişirken, kirlenmiş alanlarda ise (Aloupi ve Angelidis, 2002; Sarı ve Çağatay, 2001) 70-161 mg/kg arasında değiştiği belirlenmiştir. Bu çalışmalarla karşılaştırıldığında, bizim çalıştığımız sedimanlar Ni kirliliği açısından kirlenmiş olarak düşünülebilir.

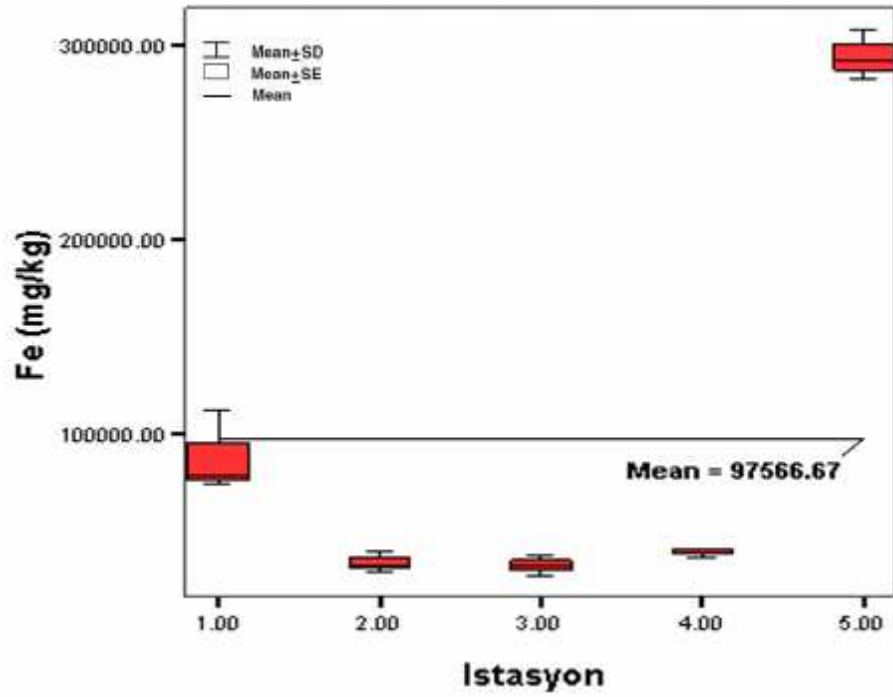
Çizelge 6.9. Orta Karadeniz Deniz ve Irmak Sediman Örneklerinin Toplam Metal Konsantrasyonları (mg/kg, kuru ağırlık)

	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn	Mn	Sr
Kış										
Yeşilirmak	30200±470	28.25±0.23	175.00±0.89	264.50±1.2	78750±180	213.50±2.40	71.40±0.89	78.00±0.68	1250±8.30	330.00±7.50
Abdal Irmağı	22210±166	21.20±0.36	84.00±1.24	284.50±2.00	29300±172	238.00±1.80	87.55±1.18	78.00±0.98	1040±11.20	420.00±5.40
Mert Irmağı	16100±107	22.50±0.18	86.00±2.70	192.50±1.20	27300±196	131.00±2.30	59.25±0.85	53.50±0.63	656.00±3.20	280.00±3.70
Kızılırmak	44610±346	20.07±0.46	81.00±3.00	180.50±2.12	36365±175	141.50±4.00	75.95±0.75	46.80±0.35	890.00±2.75	370.00±3.75
Kurupelit	19845±98	38.80±0.76	159.00±1.32	351.00±2.40	282500±500	266.00±2200	87.30±1.22	147.00±1.89	3800±12.00	187.00±5.40
İlkbahar										
Yeşilirmak	36035±530	29.00±0.25	307.50±1.50	57.50±0.35	112250±200	99.00±0.50	6.02±0.25	714.50±2.00	1413±11.50	366.5±9.00
Abdal Irmağı	26970±170	8.50±0.15	92.50±0.20	42.50±0.15	32375±85	85.50±0.10	17.14±0.20	598.00±3.50	1061±13.00	400.50±6.00
Mert Irmağı	17155±105	10.00±0.20	97.50±2.50	197.00±0.20	32390±205	68.00±1.50	50.50±1.15	597.50±12	494.00±4.00	256.00±3.50
Kızılırmak	41290±345	11.00±0.45	308.50±4.00	31.50±1.00	40870±185	114.50±1.00	11.12±0.70	976.00±8.00	798.50±1.50	343.50±4.50
Kurupelit	18845±75	81.00±3.00	7525±20.00	56.00±2.50	292500±2800	195.00±8.50	125.00±11.50	1250±20.00	3400±10.00	167.50±6.00
Sonbahar										
Yeşilirmak	39630±300	17.00±0.20	210.00±0.50	69.00±0.50	73750±895	75.00±1.00	67.50±4.50	86.50±1.00	1081±17.50	349.50±3.00
Abdal Irmağı	42845±450	9.00±0.40	87.00±0.50	50.00±0.15	39235±325	56.00±0.50	57.00±2.50	71.50±0.50	1021±8.50	346.00±5.00
Mert Irmağı	39205±715	8.50±0.30	76.50±0.50	92.00±1.00	37360±375	47.00±1.00	65.50±3.50	122.00±3.50	843.50±9.85	279.50±5.00
Kızılırmak	43810±150	9.00±0.10	140.50±1.00	50.50±0.25	40305±120	129.00±1.00	72.00±1.50	69.00±1.00	1080±9.50	364.00±4.50
Kurupelit	29900±155	73.50±0.50	8850±30.00	29.00±0.05	308250±700	170.00±1.00	97.50±0.350	286.50±6.00	4250±10.00	213.00±3.00
Yaz										
Yeşilirmak	30124.5±584.5	13.00±0.14	180±0.60	60.00±1.50	148950±480	108.00±7.00	<0.0246	254.50±3.50	1709.5±14.5	NA
Abdal Irmağı	41975.5±642.5	10.00±0.33	63±0.40	37.40±0.10	33376.5±365	56.50±4.50	<0.0246	166.00±3.50	1060.5±13	NA
Mert Irmağı	37984.5±851	8.00±0.25	83±0.45	89.50±2.50	30754±103	42.00±3.00	<0.0246	278.00±2.50	516.5±1.0	NA
Kızılırmak	25367.5±553	15.00±0.40	225±3.50	30.50±0.50	31908.5±344	103.50±3.00	<0.0246	106.50±3.00	817.0±4.5	NA
Kurupelit	31109.5±377	92.00±0.60	6500±18.00	42.00±0.50	246710±1311	169.00±6.50	<0.0246	361.00±6.00	3267.5±40	NA

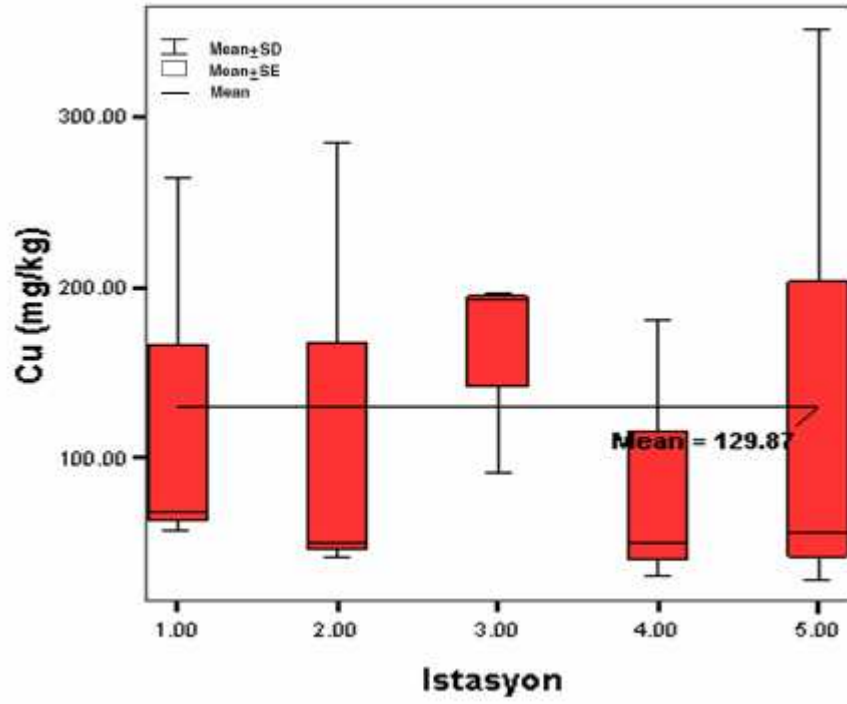
±standart sapma (n=3); NA: Analiz edilmedi



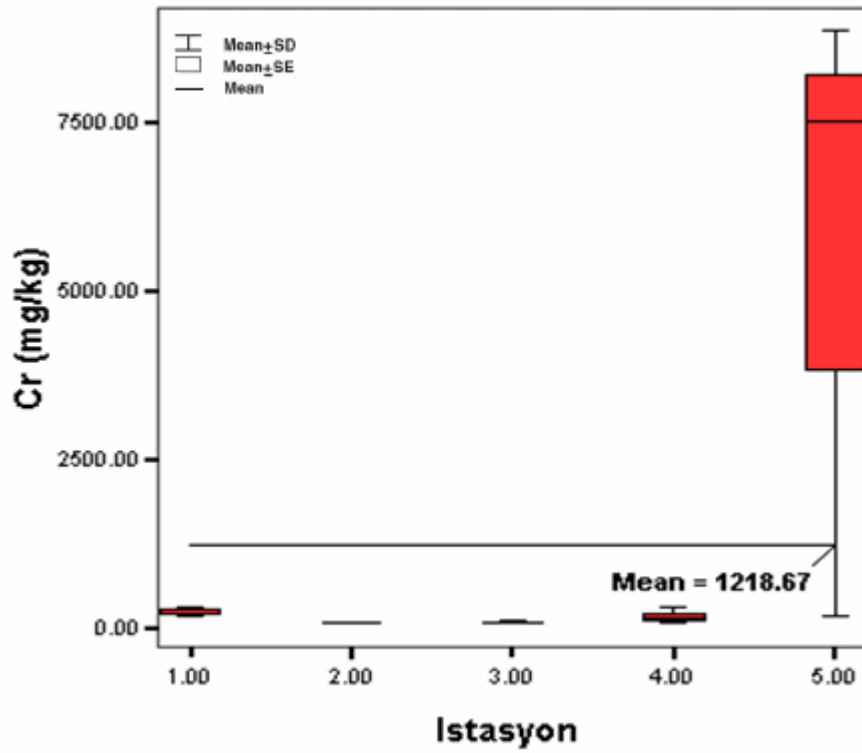
Şekil 6.8. Orta Karadeniz Kıyı Şeridi Deniz ve Irmak Sediman Örneklerinde, Al Dağılımının Box-Whisker Gösterimi



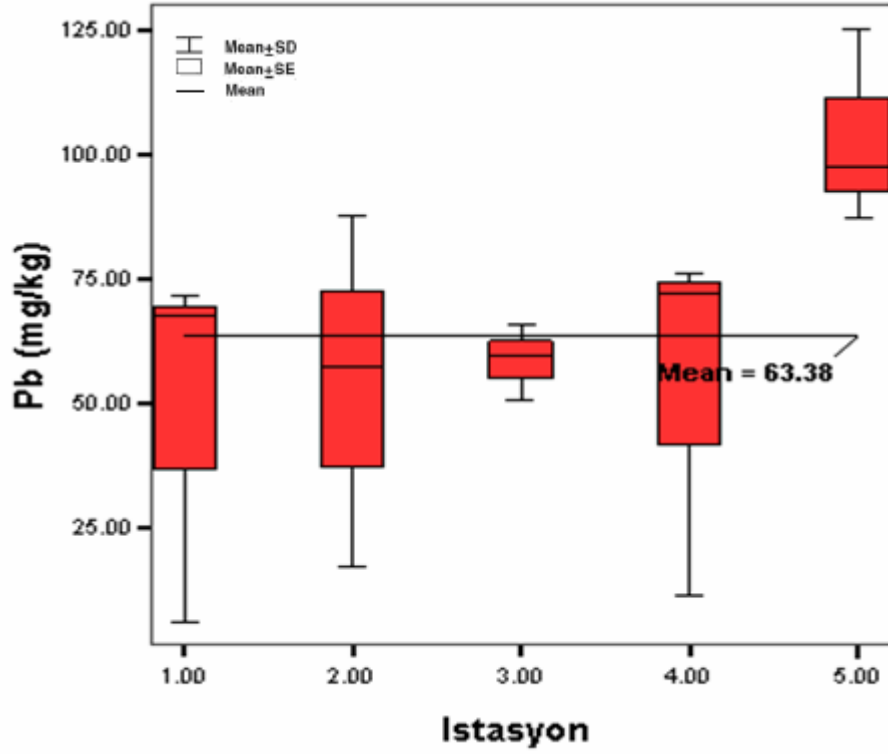
Şekil 6.9. Orta Karadeniz Kıyı Şeridi Deniz ve Irmak Sediman Örneklerinde Fe Dağılımının Box-Whisker Gösterimi



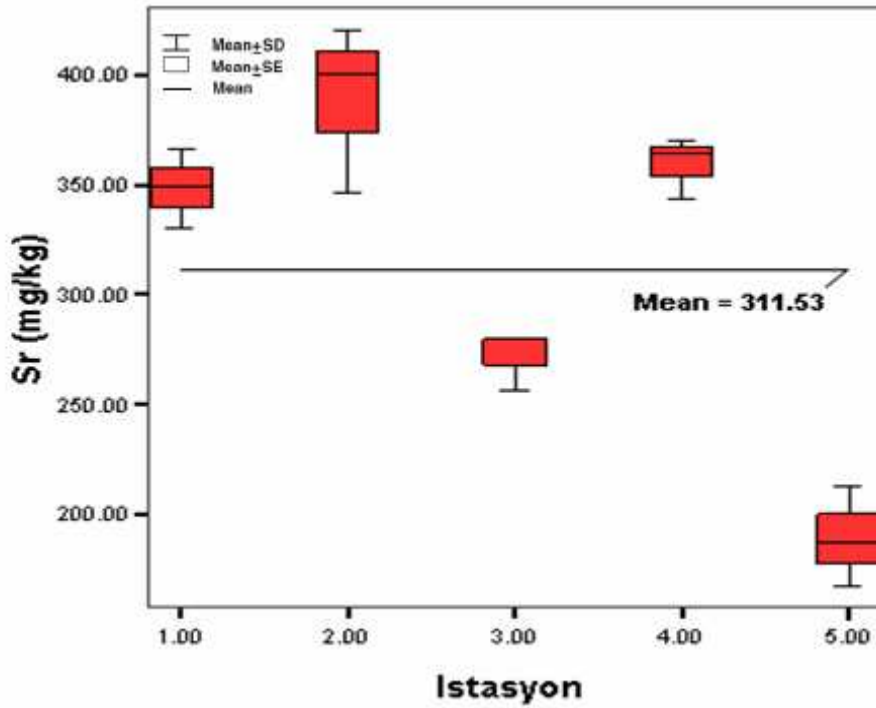
Şekil 6.10. Orta Karadeniz Kıyı Şeridi Deniz ve Irmak Sediman Örneklerinde Cu Dağılımının Box-Whisker Gösterimi



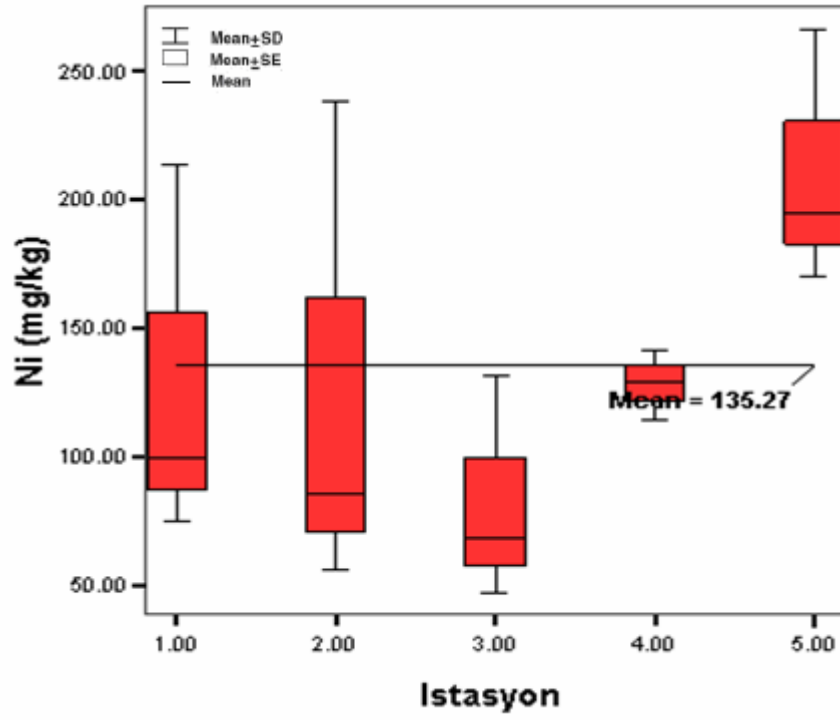
Şekil 6.11. Orta Karadeniz Kıyı Şeridi Deniz ve Irmak Sediman Örneklerinde Cr Konsantrasyonlarının Box-Whisker Gösterimi



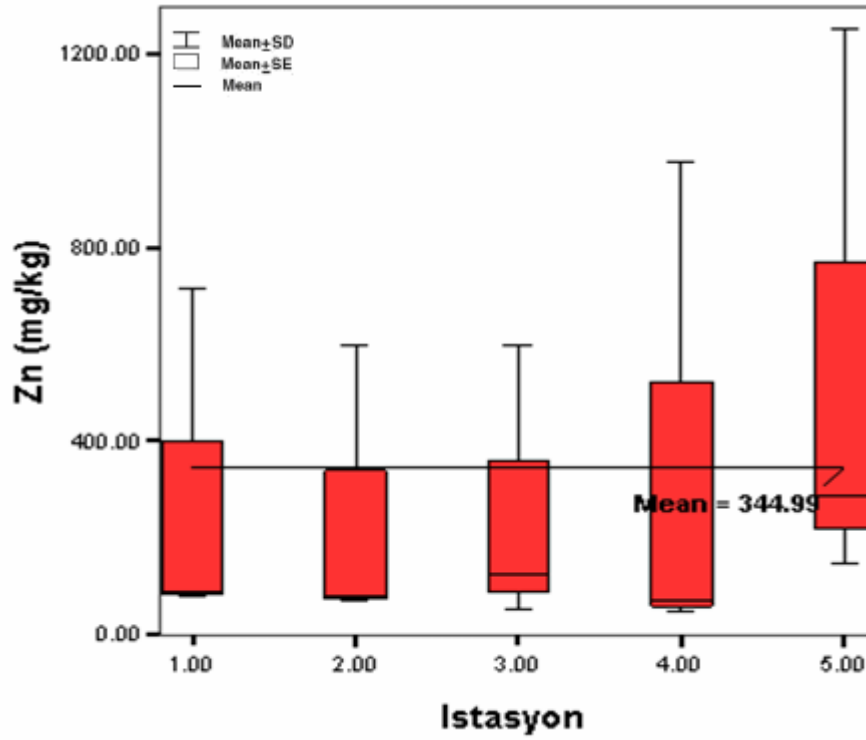
Şekil 6.12. Orta Karadeniz Kıyı Şeridi Deniz ve Irmak Sediman Örneklerinde Pb Dağılımının Box-Whisker Gösterimi



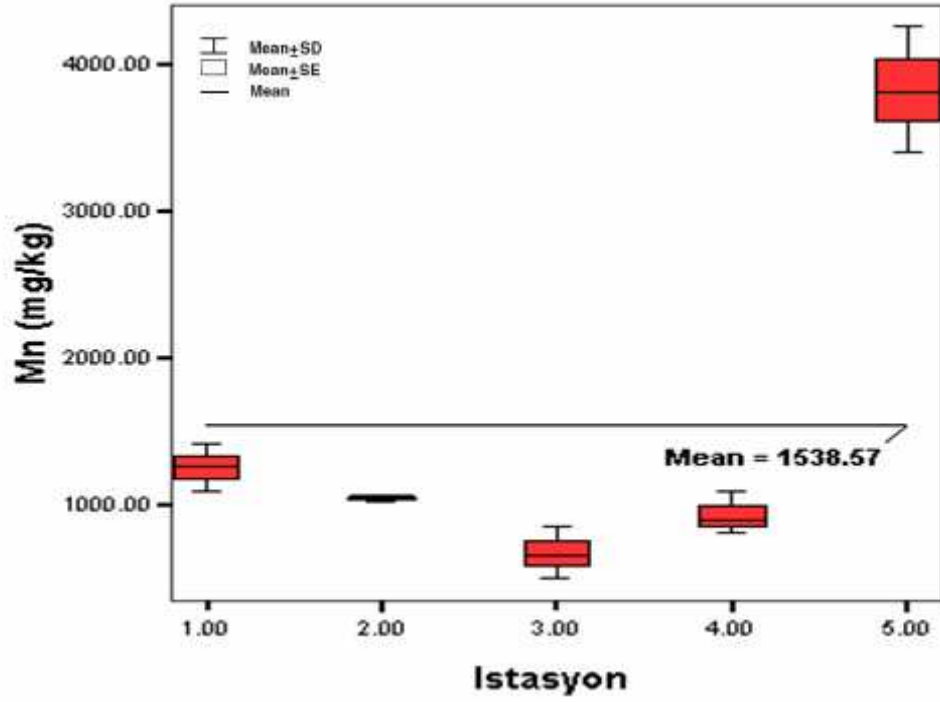
Şekil 6.13. Orta Karadeniz Kıyı Şeridi Deniz ve Irmak Sediman Örneklerinde Sr Dağılımının Box-Whisker Gösterimi



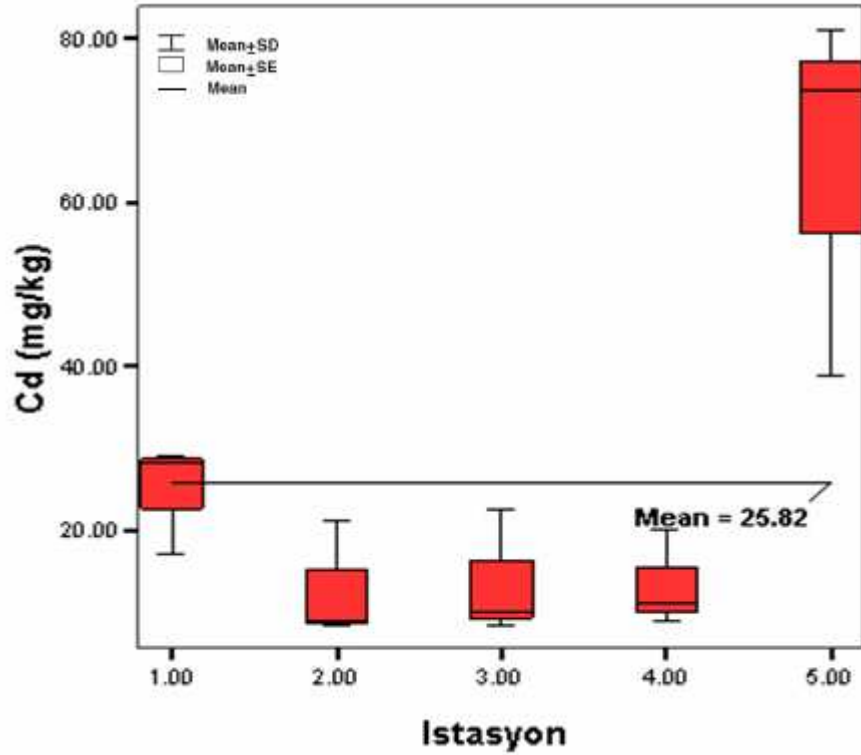
Şekil 6.14. Orta Karadeniz Kıyı Şeridi Deniz ve Irmak Sediman Örneklerinde Ni Dağılımının Box-Whisker Gösterimi



Şekil 6.15. Orta Karadeniz Kıyı Şeridi Deniz ve Irmak Sediman Örneklerinde Zn Dağılımının Box-Whisker Gösterimi



Şekil 6.16. Orta Karadeniz Kıyı Şeridi Deniz ve Irmak Sediman Örneklerinde Mn Dağılımının Box-Whisker Gösterimi



Şekil 6.17. Orta Karadeniz Kıyı Şeridi Deniz ve Irmak Sediman Örneklerinde Cd Konsantrasyonları Dağılımının Box-Whisker Gösterimi

Kirlenmiş sedimanlarda ağır metal kirliliğinin etkilerini değerlendirmek ve çalışılan alanları etkileyen seviyesini belirlemek için, çalışılan alanın geçmişteki referans değerleri veya metal kompozisyonu çok iyi bilinen referans sediman örnekleri alınmaktadır. Bununla ilgili iki metot vardır: Birincisi, referans konsantrasyonlar olarak yer kabuğundaki ortalama değerler kullanılarak, ikincisi ise antropojenik aktivitelerden etkilenmeyen yerel alanlardan alınan temiz referans sediman örneğindeki ağır metal konsantrasyonları ile kirlenmiş sediman alanlardaki sonuçlarla karşılaştırmaktır (Abraham ve Parker, 2007). Bu konuda birçok çevresel çalışmalar (Salomons ve Förstner, 1984) yürütülerek, sedimandaki metal konsantrasyonları ile geçmişteki seviyeleri karşılaştırılarak ortak metot belirlenmiştir. Bu metoda göre amaç, ağır metallerin yer kabuğundaki değerleri (Taylor, 1964; McLennan, 1995) veya kıtasal kayalarındaki değerleri (Turekian ve Wedepohl, 1961) gibi standart dünya materyallerinde belirlenmiş değerler referans alınarak, kirlenmiş sedimanlarda bugün var olan ağır metal konsantrasyonlarıyla karşılaştırmaktır. Bu kapsamda, dünya literatüründe Abraham ve Parker (2007), Bakan ve Özkoç (2007); Conrad ve Brause, (2004), Adoma ve ark. (2005), Reimann ve Caritat (2005), Yongming ve ark (2006), Yiğiterhan ve Murray (2007), Valdes ve ark. (2005); Loksa ve Wiechuta (2003), Ghrefat ve Yusuf (2006), Guerra ve ark. (2008), Gao ve ark. (2008), Kaushik ve ark., (2008) gibi birçok araştırmacı kendi çalışmalarında elde ettikleri sonuçlarla, ağır metallerin yer kabuğundaki değerleri veya ortalama kıtasal kaya değerleri ile karşılaştırarak, benzer çalışmalar yürütmüşlerdir.

Yeşilirmak, Kızılırmak, Mert ırmağı, Abdal ırmağı ve Kurupelit mevki deniz sediman örneklerinde mevsimsel olarak ağır metal kirlilik seviyesini belirleme ve oluşabilecek etkileri değerlendirme çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışma kapsamındaki ağır metal kirlilik izleme bölgelerindeki seviyeler, Taylor (1964) ve McLennan'ın (1995) belirlediği ağır metallerin yer kabuğundaki referans değerleri ve Martin ve Vindom'un (1991) çalışmasında yer alan ağır metallerin ortalama dünya ırmaklarındaki referans değerleri alınarak değerlendirilmiştir (Çizelge 6.10). Çizelge 6.10'da verildiği üzere bütün sediman örnekleme noktalarında Al konsantrasyonları 24253-43810 mg/kg, Fe 30038-88250 mg/kg, Cd 11.000-77.250 mg/kg, Cr 86.67-187 mg/kg, Cu 42.500-160.500 mg/kg, Ni 82.500-182.500 mg/kg, Pb 53.023-111.250 mg/kg, Zn 249.167-768.250 mg/kg, Mn 668.750-3825 mg/kg ve Sr ise 190.250-373.250 mg/kg arasında değişmektedir. Bu çalışma kapsamında Orta Karadeniz kıyı şeridi ırmaklarından alınan

sediman örneklerinde yapılan toplam ağır metal analizlerinde ağırlıklı olarak ortalama Al konsantrasyonu 33338 mg/kg, Cd 16.168 mg/kg, Cr 145.500 mg/kg, Fe 48354 mg/kg, Ni 118.042 mg/kg, Pb 51.869 mg/kg, Zn 290.942 mg/kg, Mn 924.063 mg/kg, Sr 338.188 mg/kg'dır (Çizelge 6.14). Bütün sediman örnekleme istasyonlarında Al ve Fe (Yeşilirmak hariç) yer kabuğundaki ortalama değerlerinden ve dünya ırmakları ortalama değerlerinden daha düşük bulunmuştur. Buna benzer olarak, Yiğiterhan ve Murray (2007) Al, Fe ve Ti değerlerini yer kabuğundaki ortalama değerlerinden düşük bulmuşlardır. Sediman örneklerindeki Fe ve Al konsantrasyonlarının büyük miktarları jeolojik kaynaklı olmasının yanı sıra değişik evsel ve endüstriyel kaynaklardan da gelmektedir. Ağır metalle kirlenmiş sediman örneklerinde yapılan analizler sonucunda, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn ve Mn konsantrasyonları yer kabuğunun ortalama değerlerinden ve dünya ırmakları ortalama değerlerinden daha yüksek olarak belirlenmiştir. Buna paralel olarak Yuan ve ark. (2004)'ı Kuzey Çin denizi sedimanlarında yaptığı çalışmaya göre Cr, Pb ve Mn, Valdes ve ark. (2008)'da Mejillones körfezi sedimanlarında Cd, Guerra ve ark. (2008)'de İspanya'da Santader Körfezi sedimanlarında Cr, Zn ve Cu konsantrasyonları yer kabuğundaki referans değerlerinden yüksek bulmuşlardır. Sedimanlarda yüksek seviyede bulunan Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn ve Mn gibi metaller kirlilik göstergeleridir (Förstner ve Wittman, 1979).

Bu çalışma kapsamında elde edilen sonuçlara göre, toplam ağır metal kirliliği açısından çok kirlenmiş sedimandan itibaren sıralanırsa: Yeşilirmak>Kızılırmak>Kurupelit>Abdal ırmağı>Mert ırmağı'dır. Ağır metaller, endüstriyel aktivitelerin bir sonucu olarak sedimanlar, Al, Ni, Cd, Mn, Zn, Pb, Cu, Fe, Cr ve V gibi metallerle kirlenmektedir ve antropojenik aktiviteler ile bu metallerin ilişkisini belirlemek su ve sediman kalite izleme ve değerlendirme çalışmaları açısından oldukça önem taşımaktadır (Bortone, 2004; Valdes ve ark., 2005).

Sediman örneklerinin mineralojik analizleri Bölüm 6.2'de de tartışıldığı gibi belirlenen sonuçlara göre bütün sediman örnekleri kuvarz, feldispat, illite, kaolinit, montmorillonite ve kalsiyum karbonat içermektedir. Bilindiği üzere karbonat mineralleri, Cd ve Zn gibi metaller ile çökelme eğilimi gösterdikleri için bu metaller sedimanda yüksek miktarlarda bulunmuştur. Sedimandaki karbonatlar, pH değişikliklerine karşı hassas olan ağır metalleri önemli ölçüde içermektedir (Yuan ve ark, 2004).

Yiğiterhan ve Murray (2007)'ın Türkiye ırmakları sedimanlarında (Sakarya ırmağı, Yenice Irmağı, Kızılırmak Yeşilirmak) sedimanlarında yaptıkları çalışma sonucunda elde ettikleri ortalama ağır metal sonuçları ile bu çalışmada Yeşilirmak, Kızılırmak, Mert ırmağı, Abdal ırmağı ve Kurupelit deniz sedimanlarında belirlenen ortalama ağır metal kirlilik seviyeleri karşılaştırılmıştır. Bu çalışmada belirlenen, Orta Karadeniz ırmak sedimanlarındaki Cu, Cd, Pb ve Zn seviyeleri, Türkiye ırmaklarında belirlenen seviyelere göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir (Çizelge 6.10).

Kirlenmiş sedimanlarda ağır metal kirliliğinin etkilerini değerlendirmek ve çalışılan alanları etkileyen seviyesini belirlemede kullanılan diğer metod ise, çalışılan alanın metal kompozisyonu çok iyi bilinen. antropojenik aktivitelerden etkilenmeyen yerel alanlardan alınan temiz referans sediman örneğindeki ağır metal konsantrasyonları ile kirlenmiş sediman alanlardaki sonuçlarla karşılaştırmaktır (Abraham ve Parker, 2007). Kirlenmiş sedimanlardaki ağır metal kirlilik seviyelerinin karşılaştırılmasında, ağır metallerin dünyada ve yer kabuğundaki ortalama seviyeleri çoğu çalışmada kullanılmakla birlikte, en büyük dezavantajı ise sedimanda meydana doğal jeokimyasal değişimler ihmal edilmektedir. Bu nedenle bu dezavantaj göz önüne alınarak, bu çalışmada Abdal ırmağından temiz referans sediman örneği alınarak, diğer örnekleme istasyonlarından alınan sediman örnekleriyle, ağır metal kirlilik seviyelerinin karşılaştırılması yapılmıştır. Bu çalışma kapsamında referans sediman örneğinde ortalama toplam metal konsantrasyonları, Al 26889 mg/kg, Fe 38033 mg/kg, Mn 1078 mg/kg, Cu 26.25 mg/kg, Zn 97.75 mg/kg, Sr 226.25 mg/kg ve Ni 26 mg/kg ve Cd, Cr, Pb metalleri ise ICP-OES cihazının duyarlılık sınır değerlerinin altında olarak bulunmuştur. Antropojenik aktivitelerden etkilenmeyen yerel alandan alınan Abdal ırmağı temiz sediman referans örneğindeki toplam metal içerikleri, hem Orta Karadeniz kıyı şeridi ırmaklarından alınan ağır metalle kirlenmiş diğer sediman örneklerine, hem de yer kabuğundaki referans metal değerleri ve dünya ırmakları ortalaması ile karşılaştırıldığında, Cd, Cr, Pb, Cu, Zn ve Ni metal konsantrasyonları açısından düşük bulunmuştur. Doğal kaynaklı olan Al, Fe, Mn ve Sr konsantrasyonları ise yer kabuğundaki referans değerlerine ve Türkiye ırmakları ortalamasına yakın değerler olarak bulunmuştur (Çizelge 6.10).Sonuç olarak, Abdal ırmağından alınan referans sediman “temiz sediman” kalite sınıfına girmektedir.

Bu çalışma kapsamında, Yeşilirmak, Kızılırmak, Mert ırmağı, Abdal ırmağı ve Kurupelit deniz sedimanları, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn ve Mn'nın yer kabuğu ve dünya

ırmaklarındaki referans değerlerine, Türkiye'deki ırmak sedimanlarında belirlenen ortalama değerlere ve temiz sediman referans örneğinde belirlenen değerlere göre ağır kirlenmiş sedimanlardır.

Sedimanlarda ağır metal kirliliği, dünyada oldukça büyük problem haline gelmektedir. Sedimanlar ağır metaller için hem taşıyıcı hem de sucul çevreler için potansiyel kaynak oluşturmaktadır (Theofanis ve ark., 2001). Ağır metaller, sucul organizmalar önemli toksik etki yapmaktadır ve daha sonra besin zincirinden geçerek insan sağlığını da etkilemektedir. Bu nedenle, oluşabilecek çevresel riskleri önlemek için, sedimanlarda ağır metallerin kirlilik seviyeleri, dağılım mekanizmaları ve transformasyonlarının belirlenerek, ağır metallerin kirlenmiş sedimanlardan iyileştirme ve/veya arıtılması için mevcut veya oluşturulacak alternatif yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu çalışma kapsamında, ağır metalle kirlenmiş Yeşilırmak, Kızılırmak, Mert ırmağı, Abdal ırmağı ve Kurupelit mevki deniz sedimanlarının kalite izleme ve değerlendirme çalışmaları yürütülmeye çalışılmış ve farklı alternatif yöntemlerle ağır metalle kirlenmiş sedimanların iyileştirilmesi ve/veya giderimi için uygun yöntemler geliştirilmeye çalışılmıştır. Bu araştırmada, sedimanlardan ağır metallerin iyileştirilmesi ve/veya giderilmesi için 3 yöntem denenmiştir: Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi, Potansiyel Özütleme ve Katı Yıkama/Ekstraksiyon Yöntemi'dir.

Çizelge 6.10. Orta Karadeniz Kıyı Şeridi Deniz ve Irmak Sediman Örneklerinin Ortalama Metal Konsantrasyonları (mg/kg, kuru ağırlık)

Kaynak	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn	Mn	Sr	Ort. ΣMetal
Yeşilırmak	35288	24.750	230.833	130.333	88250	129.167	48.307	293.000	1247	358.000	125999
Abdal Irmağı	30675	12.900	87.833	125.667	33636	126.500	53.897	249.167	1041	373.250	66381
Mert Irmağı	24153	13.667	86.667	160.500	32350	82.000	58.412	257.667	668.750	267.750	58098
Kızılırmak	43236	13.357	176.667	87.500	39180	128.333	53.023	363.933	939.500	353.750	84532
Kurupelit	24372	77.250	8187	42.500	30038	182.500	111.250	768.250	3825	190.250	67794
Temiz Referans Sedimanı (Abdal)	26889	<0.0019	<0.0013	26.25	38033	26.00	<0.00246	97.75	1078.75	226.25	66377
Orta Karadeniz Irmakları Ortalaması ⁽¹⁾	33338	16.168	145.500	126.000	48354	118.042	51.869	290.942	924.063	338.188	83752
Türkiye Irmakları Ortalaması ⁽²⁾	54000	0.38	135	66	47200	-	26	146	3140	338.188	-
Dünya Irmakları Ortalaması ⁽³⁾	94000	1.2	100	100	48000	90	35	250	1050	150	143776
Yerkabuğundaki Ort. Değerleri ⁽⁴⁾	80400	0.98	35	25	35000	20	20	71	600	350	116522

(1) Partikül büyüklüğü <63 µm; bu çalışmada

(2) Partikül büyüklüğü <45 µm; Yiğiterhan ve Murray, 2007

(3) Martin ve Vindom, 1991

(4) McLennan, 1995; Taylor 1964

6.4 Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi Analiz Sonuçları

Sedimanda, toprakta, evsel atıksu çamurları, çamur arıtım toprakları vs. metallerin ayırma yöntemi için de kullanılan ardışık ekstraksiyon yöntemlerinin uygulamaları ve uyumu son yıllarda uygulanmaya başlarken, metallerin hareketliliği/hareketsizliği ve biyolojik kullanılabilirliği de aynı zamanda belirlenmektedir. Bu yöntemdeki metal fazları, her bir adımda kullanılan özel çözücülerle katı faza bağlı metallerin çözünebilir forma dönüştürerek, kimyasal ayıraçlarla başarıyla uygulanan ardışık arıtmalar olarak gerçekleştirilmektedir (Kryc ve ark., 2003).

Sedimanda bulunan değişebilen fazda metallere, Bölüm 3.1’de de anlatıldığı gibi zayıf çözücülerle seçici olarak açığa çıkmaktadır. Diğer çözücüler daha az seçici olarak kullanılmaktadır. Sedimanlarda ağır metal adsorpsiyonu düşünüldüğünde, fazlar oksitler, sulfidler ve organik maddelerdir. Fazlar genellikle ardışık ekstraksiyon adımları kullanılarak yapılmaktadır (Kryc ve ark., 2003). Bu fazlar; değişebilen metallere, karbonata bağlı metallere, indiregenebilen şartlarda metallere geri salınımı (organik madde ve sulfidler gibi okside olabilen bileşiklere bağlı metallere) ve kalıntı fazlarıdır. Ardışık ekstraksiyon yönteminde genellikle kullanılan çözücüler: tampon olmayan tuzlar, zayıf asitler, indirgeyici ajanlar, oksitleyici ajanlar ve kuvvetli asitlerdir (Rauret, 1998).

Bu çalışma kapsamında Yeşilirmak, Kızılırmak, Mert ırmağı, Abdal ırmağı ve Kurupelit deniz sedimanları Al, Fe, Cu, Cr, Cd, Zn, Ni, Pb, Mn ve Sr gibi metallere kirlendiği belirlenmiştir. Bu sediman örneklerine ardışık ekstraksiyon yöntemi uygulayarak, değişebilen, karbonat, Fe-Mn oksitleri, organik ve kalıntı fazlarında bulunan metallere geri alınarak, ağır metallere giderim verimliliği incelenmiştir.

Kış, İlkbahar ve Sonbahar mevsimlerinde alınan, ağır metalle kirlenmiş Yeşilirmak, Kızılırmak, Mert ırmağı, Abdal ırmağı ve Kurupelit deniz sedimanlarında Bölüm 3.1’de bahsedildiği gibi ilk olarak Tessier ve ark. (1979) tarafından geliştirilen, kesikli bir yöntem olan ardışık ekstraksiyon yöntemi, daha sonra Singh (2005) tarafından modifiye edilerek kullanılan ardışık ekstraksiyon yöntemi kullanılarak, kirlenmiş sedimanlardan ağır metallere iyileştirilmesi ve/veya giderilmesi çalışmaları yürütülmüştür. Ardışık ekstraksiyon yöntemi Bölüm 5.3.1’de verilen yöntemle göre kesikli bir metod olarak uygulanmıştır. Ekstraksiyon işleminden sonra, sediman örneklerinde ağır metal analizleri (Al, Fe, Cu, Cr, Cd, Zn, Ni, Pb, Mn ve Sr) Standart

metotlara göre ICP-OES (Perkin Elmer Optima 4300DV) cihazı ile ölçümler 3 kez tekrarlanarak yapılmıştır. Bu çalışmalarda, yapılan analizlerin analitik olarak kontrolü ve doğruluğu, tekrarlanan analizlerle ve sağlanan BCR 701 referans materyali ile bu metodun kalite doğruluğu ve hassasiyeti belirlenmeye çalışmıştır.

Ağır metalle kirlenmiş Yeşilirmak, Kızılırmak, Mert ırmağı, Abdal ırmağı ve Kurupelit deniz sedimanlarında Çizelge 6.11-6.14'de kış mevsimi (S5 istasyonu hariç), Çizelge 6.16-20'de ilkbahar ve Çizelge 6.22-6.25'de ise sonbahar yaz mevsiminde alınan sediman örneklerinde ardışık ekstraksiyon metodu uygulanarak, sedimanlardan ağır metallerin bağlı olduğu (Al, Fe, Cu, Cr, Cd, Zn, Ni, Pb, Mn ve Sr gibi) değişebilen, karbonat, Fe-Mn oksitleri, organik ve kalıntı fazlarında açığa çıkarak geri alınabilen metaller ve toplam metal analiz sonuçları verilmiştir. Bu ağır metal analiz sonuçlarının doğruluğu ve hassasiyetini belirlemek için, ölçümler üç kez tekrarlanarak ortalama ve standart sapma değerleri bulunmuştur.

Kış mevsiminde alınan S1 örnekleme istasyonunda ağır metal giderim oranlarına göre, değişebilir fazda, Pb (%10) ve Zn (%12) en yüksek, Cr, Cu ve Pb (%2) ve Ni (%1) Al, Fe ve Cd (<%1) en düşük, karbonat fazında, Cd ve Cu (%11), Pb (%11.5), Cr (%7) ve Zn (%9) en yüksek, Ni (%1), Al ve Fe (<%1) ise düşük oran, Fe-Mn oksik fazında ise, Cd (%32), Cu, Pb ve Ni (%29) en yüksek, Al (%4) ve Fe (%7) en düşük oran olarak bulunmuştur. Organik fazda en yüksek ağır metal giderimi, Cu (%13), Pb (%14) ve Ni (%12), en düşük ise Fe (%1) ve Cd (%1.5), kalıntı fazında ise en yüksek Al (%82) ve Fe (%83), en düşük ise Pb (%52), Cr (%36), Zn (%42), Ni (46) ve Cd (%48) metallerinin giderim oranları olarak belirlenmiştir (Şekil 6.18).

S2 örnekleme istasyonunda ise; ağır metal giderim oranları, değişebilir fazda, Pb (%8) ve Zn (%12) metallerinde daha fazla iken, Cr (%4), Cu (%2) ve Pb (%1) ve Al, Fe, Ni ve Cd (<%1) metallerinde bu oran daha düşük bulunmuştur. Karbonat fazında, Cr (%14), Cd (%11), Cu (%8), Ni (%9), Pb ve Zn (%7) giderimi en yüksek, Al ve Fe (<%1)'in ise en düşüktür. Fe-Mn oksik fazında ağır metallerin giderim oranları ise Cd (%44), Cr (%42), Cu (%27), Ni (%25), Pb (%23) ve Zn (%18) en yüksek, Al (%4) ve Fe (%15) ise en düşük olarak bulunmuştur. Organik fazda, bu oranlar en yüksek Cr (%20), Cu (%13), Ni (%12) ve Pb (%10), Zn (%9), Al (%9), en düşük ise Fe (%1) ve Cd (%2)'dur. Kalıntı fazında en yüksek giderim verimi Al (%83) ve Fe (%100), Cr (%72), en düşük ise Zn (%37), Ni (44), Pb (%36) ve (Cu %45)'dur (Şekil 6.19).

S3 örnekleme istasyonunda ağır metal giderim oranları, değişebilir fazda, Pb (%11) ve Zn (%17) oranı en yüksek, Cr ve Cu (%3), Ni (%2), Al, Fe ve Cd (<%1) ise en düşük, karbonat fazında, Cr (%13), Cu (%12), Cd (%11), Pb ve Zn (%10) en yüksek, Fe ve Al (<%1) en düşük olarak bulunmuştur. Fe-Mn oksik fazında Cd, Cu ve Cr (%42), Pb (%34), Zn (%28) ve Ni (%23) en yüksek, Al (%5)'un en düşük giderimi verimi bulunmuştur. Organik fazda en yüksek Ni (%23), Cu ve Cr (%19), Pb (%16), Al (%14), en düşük ise Cd (%1), kalıntı fazında ise en yüksek Al (%77)ve Fe (%65), Cr (%62) Ni ve Cu (%58) en düşük ise Cd (%45), Mn ve Zn (%46) olarak bulunmuştur (Şekil 6.20).

S4 örnekleme istasyonunda ağır metal giderim oranları ise, değişebilir fazda, Zn (%17), Pb (%7) ve Cr (%5) en yüksek, Al, Fe, Cu ve Cd (<%1) en düşük, karbonat fazında, Ni ve Cr (%15), Cu (%14), Cd (%12) ve Zn (%11) en yüksek, Al ve Fe (<%1) en düşük olarak belirlenmiştir. Fe-Mn oksik fazında, Cd (%43), Cu, Ni ve Cr (%41), Zn (%30) en yüksek, Al (%3) ve Fe (%9) en düşük, organik fazda ise en yüksek Ni (%21), Cu ve Cr (%20), ve Zn (%15), en düşük ise Al (%4), Fe (<%1) ve Cd (%2)'da giderim verimi belirlenmiştir. Kalıntı fazında, ise en yüksek giderim verimliliği, Fe (%88) ve Al (%81)'da, en düşük ise Ni (%62), Cd (%39) ve Pb (%31)metallerinde bulunmuştur (Şekil 6.21).

İlkbahar mevsiminde alınan S1 örnekleme istasyonunda ağır metal giderim oranlarına göre; değişebilir fazda sadece Sr (%6) ve Mn (%1) ve diğer metaller metotun duyarlılık sınır değerlerinin altındadır. Karbonat fazında, Mn (%15) ve Sr (%14) en yüksek, Al, Fe ve Zn (%1) en düşük ve Cd, Ni, Cr, Cu ve Zn metotun duyarlılık sınırlarının altında bulunmuştur. Fe-Mn oksik fazında, Pb (%80), Ni (%22), Cu (%17) ve Mn (%11) en yüksek, Al (%3), Zn (%2) ve Fe ve Cd (%1) en düşük olarak belirlenmiştir. Organik fazda Cu (%5), Ni (%4), Sr (%2), Pb ve Cd (<%1) ve diğer metaller metotun duyarlık sınır değerlerinin altında olarak belirlenmiştir. Kalıntı fazında ise en yüksek Al (%89)ve Fe (%80), Cr (%78), Zn (%75) ve Cd (%72), en düşük ise Ni (%55), Cu (%53) ve Pb (%21) olarak bulunmuştur (Şekil 6.22).

S2 örnekleme istasyonunda; ağır metal giderim oranlarına göre, değişebilir fazda sadece Sr (%8) ve Mn (%15), karbonat fazında ise Mn (%28) ve Sr (%25) geri alınabilmiştir. Fe-Mn oksidasyon fazında, Pb (%67), Mn (%48) ve Cd(%17) en yüksek, Cu (%3) ve Zn (%2) en düşük, organik fazda ise Cu(%17) ve Ni (%5) en yüksek, Zn ve Cd (<1) en düşük oranda giderilebilmiştir. Kalıntı fazında ise, Al (%103), Zn (%108),

Fe (%82) ve Cd (%70) en yüksek, Pb(%7), Mn (%17) ve Sr (%31) en düşük giderim verimi bulunmuştur (Şekil 6.23).

S3 örnekleme istasyonunda ağır metal giderim oranları ise, değişebilir fazda sadece Sr (%14) ve Mn (%5), karbonat fazında ise Mn (%27) ve Sr (%22) geri alınabilmiştir. Fe-Mn oksidasyon fazında, Pb (%56), Mn (%27), Fe (%24) ve Cd(%21) en yüksek, Zn (%11) ve Cu (%2) en düşük, organik fazda ise Cu(%57), Pb (%13), Cr (%10) ve Ni (%7) en yüksek, Sr ve Zn (%4), Fe (%2) en düşük oranda giderilebilmiştir. Kalıntı fazında ise, Zn (%114), Al (%68), Fe (%75), Cr (%51), Pb (%50) en yüksek, Cu (%22), Mn (%35) ve Sr (%29) düşük giderim verimi bulunmuştur (Şekil 6.24).

S4 örnekleme istasyonunda ise, ağır metallerin giderim oranları; değişebilir fazda Sr (%9) ve Mn (%1) ve diğer metaller metotun duyarlılık sınır değerlerinin altındadır. Karbonat fazında ise, Mn (%27) ve Sr (%23) en yüksek, diğer metaller ise metotun duyarlılık sınırlarının altında bulunmuştur. Fe-Mn oksik fazında, Pb (%71), Ni (%23) ve Mn (%2) en yüksek, Sr (%5), Al (%2) ve Zn (%1) en düşük, organik fazda ise Cu (%9) ve Ni (%5)'in giderimi en yüksektir. Kalıntı fazında ise Cr (%94), Zn (%90) ve Fe (%89) en yüksek, Mn ve Sr (%49), Cu (%67) en düşük giderim verimi bulunmuştur (Şekil 6.25).

S5 örnekleme istasyonunda ise, ağır metallerin giderim oranları; değişebilir fazda, Sr (%3) ve Mn (<%1) ve diğer metaller metotun duyarlılık sınır değerlerinin altındadır. Karbonat fazında ise, Sr (%7) ve Mn (%3) en yüksek, diğer metaller ise metotun duyarlılık sınırlarının altında bulunmuştur. Fe-Mn oksik fazında ise, Zn (%20), Pb (%10), Ni (%8) ve Cu (%5) en yüksek, Cd ve Fe (<% 1), organik fazda ise Cu (%1.5) olarak bulunmuştur. Kalıntı fazında ise Al (%127), Cr (%100), Mn (%101) ve Sr (%88) en yüksek, Cd (%77) ve Cu (%71) en düşük giderim verimi bulunmuştur (Şekil 6.26).

Sonbahar mevsiminde alınan S1 örnekleme istasyonunda ağır metal giderim oranlarına göre, değişebilir fazda sadece Sr (%7) ve Mn (%5) metali geri alınmış, karbonat fazında, Mn (%24) ve Sr (%14), Zn (%7) en yüksek, Al, Fe (%1) en düşük ve Cd, Ni, Cr, Cu ve Pb metotun duyarlılık sınırlarının altındadır. Fe-Mn oksik fazında Pb (%31), Mn (%23), Zn (%21) ve Cu (%12) en yüksek, Al ve Cr (%3) ve Fe, Ni ve Cd (%6) değerleri en düşük bulunmuştur. Organik fazda Cu (%9), Ni (%6), Zn (%5) en yüksek Fe, Al, Pb ve Cd (<%1) ve Ni ve Cd metotun duyarlık sınır değerlerinin altında olarak bulunmuştur. Kalıntı fazında ise en yüksek Zn (%118), Fe (%107), Al ve Cd

(%105), Fe (%107), Cr (%92) ve Pb (%78), en düşük ise Ni (%39), Cu (%60) olarak bulunmuştur (Şekil 6.27).

S2 örnekleme istasyonunda; ağır metal giderim oranlarına göre, değişebilir fazda sadece Sr (%9) ve Mn (%1) metali geri alınmış, karbonat fazında, Mn (%28) ve Sr (%24), en yüksek, Al, Fe (%1) en düşük ve Cd, Ni, Cr, Cu, Zn ve Pb metotun duyarlılık sınırlarının altındadır. Fe-Mn oksik fazında Pb (%22), Mn (%47), Zn (%24), Pb (%22), Ni (%20) en yüksek, Al (%2) ve Cr (%4) değerleri en düşük bulunmuştur. Organik fazda Cu (%18), Zn (%12) ve Pb (%9) en yüksek, Fe, Ni ve Cd (<%1) olarak bulunmuştur. Kalıntı fazında ise en yüksek Zn (%79), Fe (%77), Pb (%72), en düşük ise Mn (%17), Sr (%28), Ni (%39) ve Cr (%67) olarak bulunmuştur (Şekil 6.28).

S3 örnekleme istasyonunda ise, değişebilir fazda diğer örnekleme istasyonlarında bulunan sonuçlara benzer olarak, Sr (%22) ve Mn (%2) metali geri alınmış, karbonat fazında, Sr (%24), Pb (%19), Mn (%17) ve Zn (%14) en yüksek, Cd, Cr, Cu ve Ni metotun duyarlılık sınır değerlerinin altında olarak bulunmuştur. Fe-Mn oksik fazında Mn (%75), Pb (%57) en yüksek, Cu (%6) ve Zn, Fe ve Cd (%11) değerleri en düşük bulunmuştur. Organik fazda Cu (%37), Zn, Ni ve Cr (%11) en yüksek, Al ve Sr (%4), Fe (%1) oranı en düşük, kalıntı fazında ise en yüksek Al (%96), Cd ve Fe (%82), en düşük ise Mn (%17), Sr (%19), Pb (%41) ve Zn (%54) olarak bulunmuştur (Şekil 6.29).

S4 örnekleme istasyonunda ise, ağır metallerin giderim oranları; değişebilir. Sr (%11) ve Mn (%4) metali geri alınmış, karbonat fazında, Sr (%27), Mn (%23) ve Zn (%17) en yüksek, Cd, Cr, Cu, Pb, Al, Fe ve Ni metotun duyarlılık sınır değerlerinin altında olarak bulunmuştur. Fe-Mn oksik fazında Zn (%78) ve Ni (%32) en yüksek, Al (%3), Cr ve Sr (%5) değerleri en düşük bulunmuştur. Organik fazda Pb ve Cu (%8), en yüksek, Al ve Fe (<%1), Ni ve Cd'un metotun duyarlılık sınır değerlerinin altında olarak bulunmuştur. Kalıntı fazında ise en yüksek Al (%96), Cd (%94) ve Fe (%88), en düşük ise Mn (%25), Sr (%32) ve Ni (%43) olarak bulunmuştur (Şekil 6.30).

S5 örnekleme istasyonunda ise, ağır metallerin giderim oranları; değişebilir fazda, Sr (%2) ve Mn (<%1) ve diğer metaller metotun duyarlılık sınır değerlerinin altındadır. Karbonat fazında ise, Sr (%5), Zn ve Mn (%2) en yüksek, diğer metaller ise metotun duyarlılık sınırlarının altında bulunmuştur. Fe-Mn oksik fazında ise, Pb (%10), Cu (%9) ve Zn (%7) en yüksek, Cd ve Fe (<% 1.5) en düşük, organik fazda en fazla ise Cu (%2) olarak bulunmuştur. Kalıntı fazında ise Cu (%112), Al (%90), Sr, Mn, Al ve

Fe (%89), Cd (%87) en yüksek ve Pb (%79) en düşük giderim verimi bulunmuştur (Şekil 6.31).

Kış, İlkbahar ve Sonbahar mevsiminde alınan sediman örneklerinde, ağır metallerin hareketliliğini ve giderimini sağlamak için uygulanan ardışık arıtım yöntemi sonuçları ($\Sigma F_1+F_2+F_3+F_4+F_5$) ile toplam metal analiz sonuçları (Çizelge 6.15'de Kış, Çizelge 6.21'de İlkbahar, Çizelge 6.27'de ise Sonbahar) karşılaştırılarak, ağır metallerin giderim oranları belirlenmiştir. Bu yöntemle, toplam metal içeriğine göre ağır metallerin giderim oranları; kış mevsimi sediman örneklerinde, %88-96 Al, %93-114 Cd, %75-150 Cr, %96-134 Cu, %84-116 Fe, %92-141 Ni, %82-117 Pb, %83-117 Zn (Çizelge 6.15), ilkbahar örneklerinde ise %75-142 Al, %82-130 Cd, %99-147 Cr, %110-131 Cu, %99-117 Fe, %111-147 Ni, %84-143 Pb, %79-132 Zn, %87-113 Mn, %83-103 Sr (Çizelge 6.21) sonbahar örneklerinde, %67-111 Al, %88-113 Cd, %64-96 Cr, %82-123 Cu, %90-114 Fe, %83-158 Ni, %47-108 Pb, %91-172 Zn, %69-118 Mn ve %77-108 Sr (Çizelge 6.27) olarak bulunmuştur. Ağır metalle kirlenmiş sedimanlardan, metallerin türleşme ve giderimi çalışmalarında da benzer olarak yüksek giderim oranları bulunmuştur (Riba ve ark., 2004; Li ve ark., 2001; Kryc ve ark., 2003; Sahuquillo ve ark., 2003; Rieumont ve ark., 2005; Kelderman ve Osman, 2007; Gao ve ark., 2008, Mingbiao ve ark., 2008). Doğal sedimanlarda ardışık ekstarksiyon yönteminin uygulanması ile sadece sedimanlardan ağır metallerin giderim oranları değil, aynı zamanda toplam ekstrakte olabilen ağır metallerin (ΣSEM) miktarı (Çizelge 6.11-6.14; Çizelge 16-20; Çizelge 22-26) da belirlenerek, kirlenmiş sedimanlarda potansiyel toksisitesinin belirlenmesi çalışmalarına da yol göstermiştir. Sedimanlarda toplam ekstrakte olabilen metallerin miktarının (ΣSEM), uçucu asit sülfid (AVS) değerlerine oranı, potansiyel sediman toksisitesinin belirlenmesinde önem taşımaktadır. Yeşilirmak, Kızılırmak, Mert ırmağı, Abdal ırmağı ve Kurupelit deniz sedimanlarında, ağır metal seviyesinin artması, ağır metallerin çökmesine bağlı olarak sülfidlerin nispeten yüksek konsantrasyonları nedeniyle, sediman boşluk sularının muhtemelen toksik seviyelerde olduğunu göstermemektedir. ΣSEM ve AVS arasındaki molar oran, bentik organizmalar varlığında sediman toksisitesinin belirlemesine yol göstermektedir. Sedimanda $\Sigma SEM/AVS > 1$ potansiyel toksisite şartlarının oluştuğunun göstergesidir (Kelderman ve Osman, 2007).

Çizelge 6.11. Yeşilirmak Sediman Örneğinde Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi ile Toplam Metal Analiz Sonuçlarının (mg/kg, kuru ağırlık) Karşılaştırılması (Kış, 2007)

Sediman Örneği	Ardışık Ekstraksiyon Adımları						Σ Metal (F1+F2+F3+F4+R)	Toplam Metal Sindirimi
	Metal	F1 (Değişebilir Faz)	F2 (Karbonat Fazı)	F3 (Fe/Mn Oksidasyon Fazı)	F4 (Organik Faz)	R (Kalıntı Fazı)		
Yeşilirmak (S1)	Al	3.56±0.07	6.060±0.65	1174.40±15.30	2300±12.40	25000.00±210	28484.02	30200.00±470
	Cd	0.02±0.004	2.95±0.05	9.28±0.07	0.37±0.002	13.75±0.58	26.37	28.25±0.23
	Cr	2.96±0.03	12.80±0.32	35.20±0.30	16.61±0.18	63.00±0.20	130.57	175.00±0.89
	Cu	5.13±0.04	27.90±0.25	77.60±0.45	36.08±0.23	135.50±1	282.21	264.50±1.20
	Fe	12.00±0.32	12.00±0.24	6205.60±43	14.63±0.22	65520.00±145	71764.23	78750.00±180
	Ni	2.35±0.02	24.30±0.33	59.60±0.65	29.48±0.31	112.50±1.89	228.23	213.50±2.40
	Pb	7.21±0.02	6.09±0.04	19.960±0.29	9.14±0.05	33.50±0.78	75.90	71.40±0.89
	Zn	9.60±0.25	5.70±0.03	14.40±0.21	6.83±0.04	32.95±0.36	69.48	78.00±0.68
	ΣSEM						101061	

± standart sapma (n=3)

ΣSEM: Toplam ekstrakste olabilen metaller

Çizelge 6.12. Abdal Irmağı Sediman Örneğinde Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi ile Toplam Metal Analiz Sonuçlarının (mg/kg, kuru ağırlık) Karşılaştırılması (Kış, 2007)

Sediman Örneği	Ardışık Ekstraksiyon Adımları						Σ Metal (F1+F2+F3+F4+R)	Toplam Metal Sindirimi
	Metal	F1 (Değişebilir Faz)	F2 (Karbonat Fazı)	F3 (Fe/Mn Oksidasyon Fazı)	F4 (Organik Faz)	R (Kalıntı Fazı)		
Abdal (S2)	Al	3.92±0.05	5.21±0.24	971.80±4	1973.37±6	18450.00±145	21404.30	22210.00±166
	Cd	<0.0019	2.31±0.086	9.30±0.33	0.36±0.015	12.27±0.21	24.24	21.20±0.36
	Cr	2.91±0.03	11.30±0.32	35.60±0.65	16.39±0.32	60.50±0.89	126.70	84.00±1.24
	Cu	4.93±0.02	23.80±0.26	78.20±0.45	35.75±0.56	129.50±1.13	272.18	284.50±2
	Fe	18.70±0.08	10.40±0.44	4546.40±16.40	14.63±0.19	29400.00±156	33990.13	29300.00±172
	Ni	2.29±0.02	21.10±0.35	60.20±0.86	29.37±0.51	105.00±2.20	217.96	238.00±1.80
	Pb	7.10±0.03	5.87±0.098	20.00±0.23	9.06±0.25	31.90±0.89	73.93	87.55±1.18
	Zn	9.33±0.06	5.01±0.068	14.42±0.36	6.77±0.15	29.15±0.65	64.68	78.00±0.98
	ΣSEM						56174	

± standart sapma (n=3)

ΣSEM: Toplam ekstrakste olabilen metaller

Çizelge 6.13. Mert Sediman Örneğinde Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi ile Toplam Metal Analiz Sonuçlarının (mg/kg, kuru ağırlık) Karşılaştırılması (Kış, 2007)

Sediman Örneği	Ardışık Ekstraksiyon Adımları						Σ Metal (F1+F2+F3+F4+R)	Toplam Metal Sindirimi
	Metal	F1 (Değişebilir Faz)	F2 (Karbonat Fazı)	F3 (Fe/Mn Oksidasyon Fazı)	F4 (Organik Faz)	R (Kalıntı Fazı)		
Mert (S3)	Al	3.06±0.023	5.36±0.14	878.80±10	2176.34±23.20	12320.00±96	15383.56	16100.00±107
	Cd	0.04±0.001	2.38±0.018	9.56±0.23	0.37±0.027	10.10±0.98	22.45	22.50±0.18
	Cr	2.85±0.032	11.50±0.54	36.20±0.32	16.72±0.08	53.50±2.20	120.77	86.00±2.70
	Cu	5.12±0.04	24.30±0.73	80.20±2.12	36.41±0.25	112.00±1.60	258.03	192.50±1.20
	Fe	8.26±0.05	11.40±0.46	5253.20±16.40	14.96±0.18	17710.00±144	22997.82	27300.00±196
	Ni	2.30±0.035	2.12±0.015	30.60±1.74	29.70±0.85	75.50±2.80	140.22	131.00±2.30
	Pb	6.48±0.23	5.98±0.075	20.40±1.24	9.29±0.018	27.40±0.63	69.55	59.25±0.85
	Zn	9.18±0.19	5.49±0.024	15.42±1.36	6.90±0.024	24.50±0.55	61.49	53.50±0.63
	ΣSEM						39053	

± standart sapma (n=3)

ΣSEM: Toplam ekstrakste olabilen metaller

Çizelge 6.14. Kızılırmak Sediman Örneğinde Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi ile Toplam Metal Analiz Sonuçlarının (mg/kg, kuru ağırlık) Karşılaştırılması (Kış, 2007)

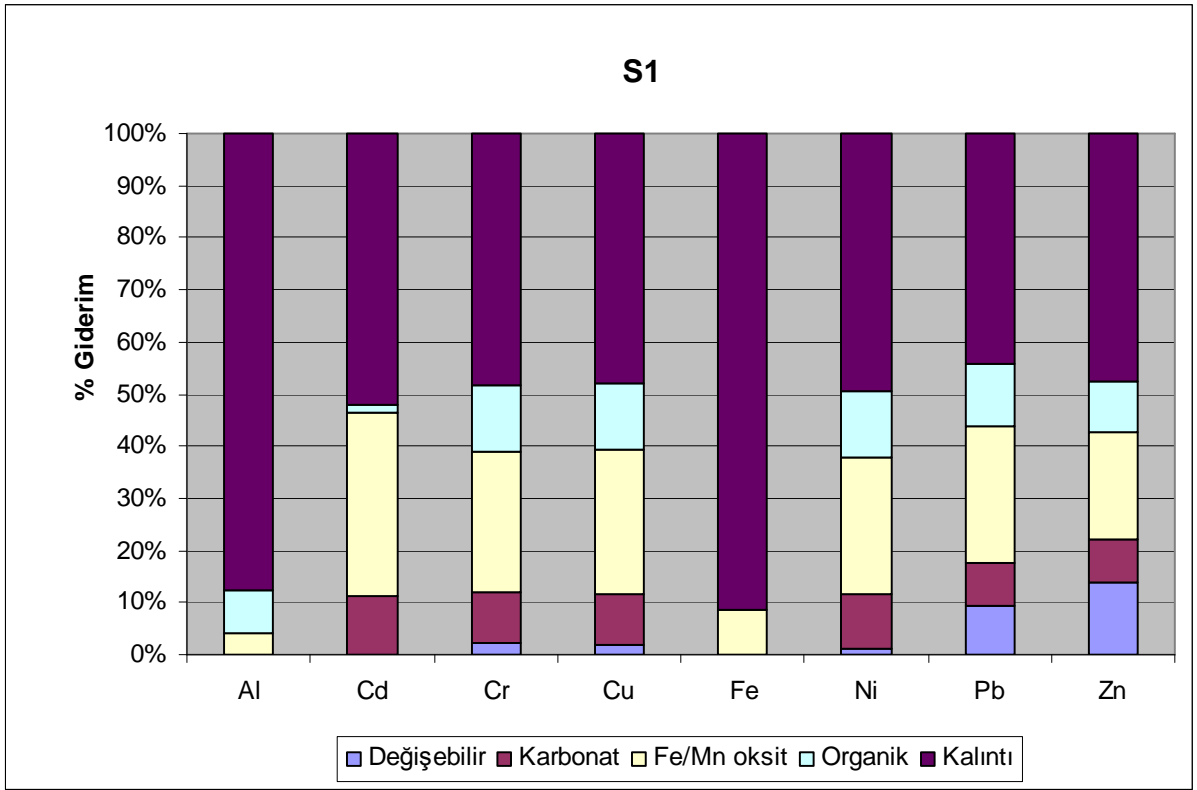
Sediman Örneği	Ardışık Ekstraksiyon Adımları						Σ Metal (F1+F2+F3+F4+R)	Toplam Metal Sindirimi
	Metal	F1 (Değişebilir Faz)	F2 (Karbonat Fazı)	F3 (Fe/Mn Oksidasyon Fazı)	F4 (Organik Faz)	R (Kalıntı Fazı)		
Kızılırmak (S4)	Al	2.68±0.14	5.34±0.23	1137.20±9.21	2075.46±16.40	36191.50±120	39412.18	44610.00±346
	Cd	<0.0019	2.41±0.12	8.64±0.21	0.37±0.012	8.00±0.20	19.42	20.07±0.46
	Cr	4.02±0.011	11.60±0.08	33.80±0.87	16.50±0.23	47.65±0.70	113.57	81.00±3.00
	Cu	0.60±0.065	24.50±0.24	74.40±0.65	35.97±0.26	98.50±0.80	233.97	180.50±2.12
	Fe	8.22±0.2	10.40±0.33	3449.40±24	15.07±0.21	32245.00±22	35728.09	36365.00±175
	Ni	4.11±0.089	21.20±0.17	57.40±0.80	29.59±0.19	87.50±0.50	199.80	141.50±4.00
	Pb	4.76±0.065	6.01±0.09	18.90±0.36	9.13±0.18	23.65±0.36	62.45	75.95±0.75
	Zn	7.92±0.10	5.09±0.04	13.90±0.25	6.85±0.08	21.40±0.43	55.16	46.80±0.35
	ΣSEM						75824	

± standart sapma (n=3)

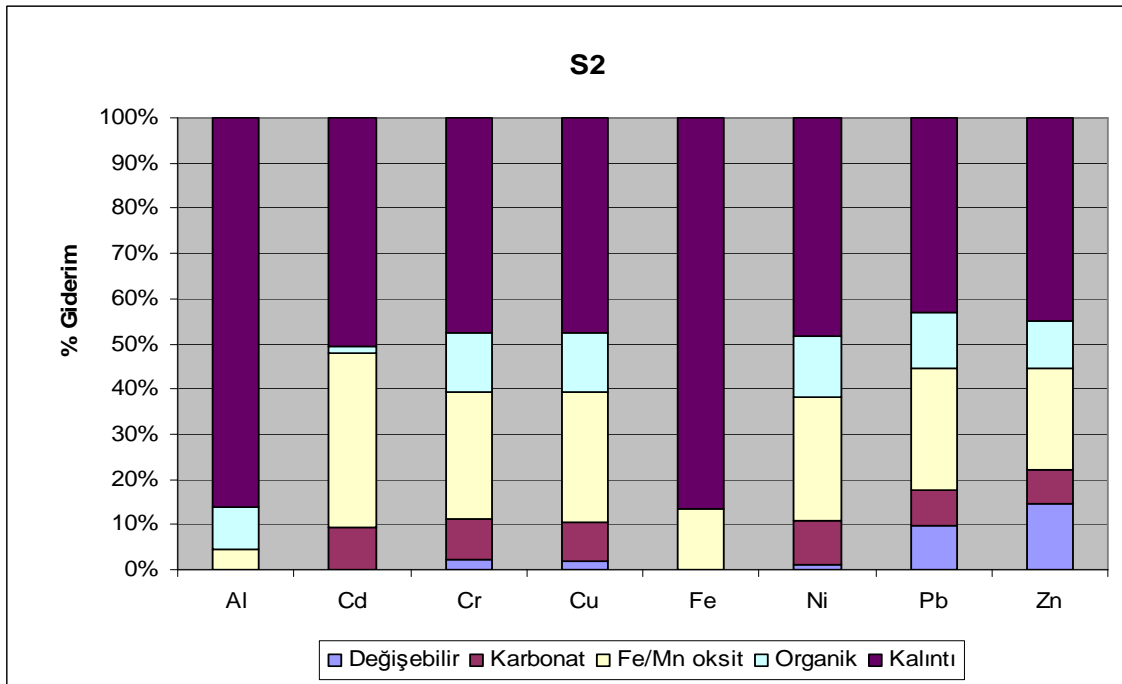
ΣSEM: Toplam ekstrakste olabilen metaller

Çizelge 6.15. Ağır metalle Kirlenmiş Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi ile Toplam Metal Sonuçlarının Karşılaştırılması (Kış, 2007)

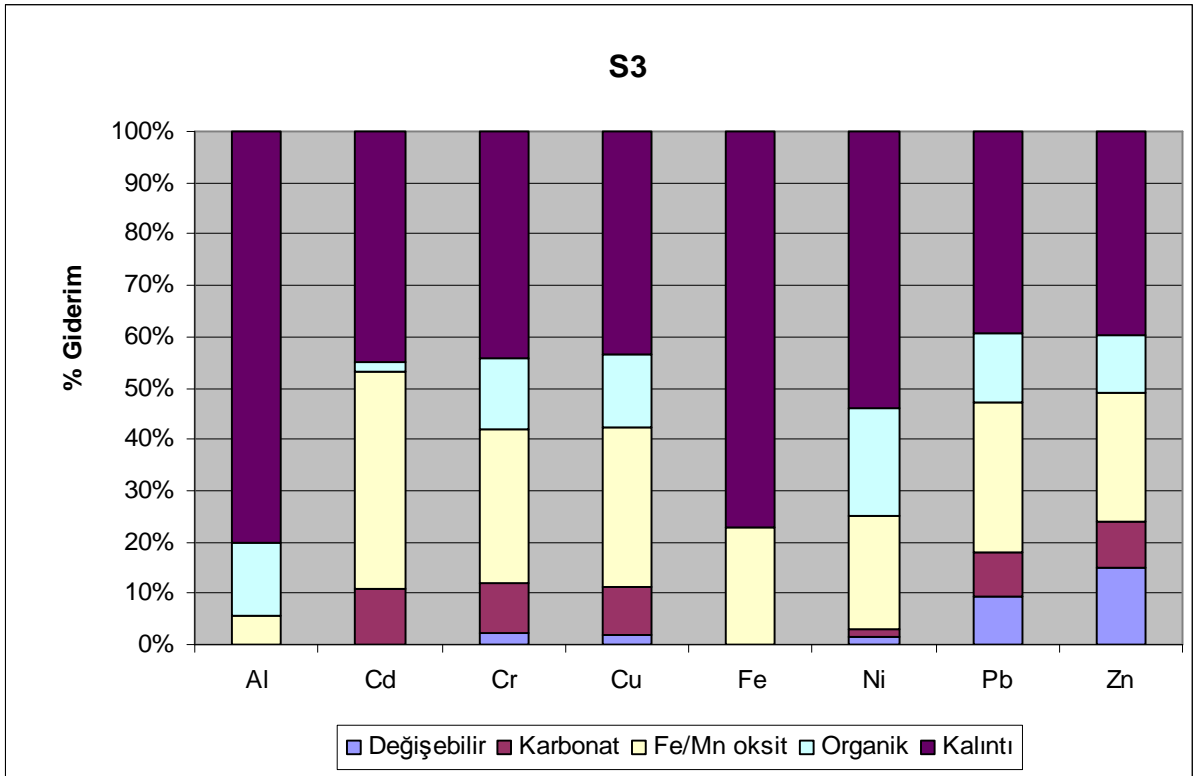
Element	Örnekleme İstasyon	Σ Metal (F1+F2+F3+F4+R)	Toplam Metal Sindirimi	Giderim (%) (ekstraksiyon/sindirimi)
Al	S1	28484.02	30200.00	94
	S2	21404.30	22210.00	96
	S3	15383.56	16100.00	96
	S4	39412.18	44610.00	88
Cd	S1	282.21	28.25	93
	S2	24.24	21.20	114
	S3	22.45	22.50	100
	S4	19.42	20.07	97
Cr	S1	130.57	175.00	75
	S2	126.70	84.00	150
	S3	120.77	86.00	140
	S4	113.57	81.00	140
Cu	S1	282.21	264.50	106
	S2	272.18	284.50	96
	S3	258.03	192.50	134
	S4	233.97	180.50	129
Fe	S1	71764.23	78750.00	91
	S2	33990.13	29300.00	116
	S3	22997.82	27300.00	84
	S4	35728.09	36365.00	98
Ni	S1	228.23	213.50	106
	S2	217.96	238.00	92
	S3	140.22	131.00	107
	S4	199.80	141.50	141
Pb	S1	75.90	71.40	106
	S2	73.93	87.55	85
	S3	69.55	59.25	117
	S4	62.45	75.95	82
Zn	S1	69.48	78.00	89
	S2	64.68	78.00	83
	S3	61.49	53.50	114
	S4	55.16	46.80	117



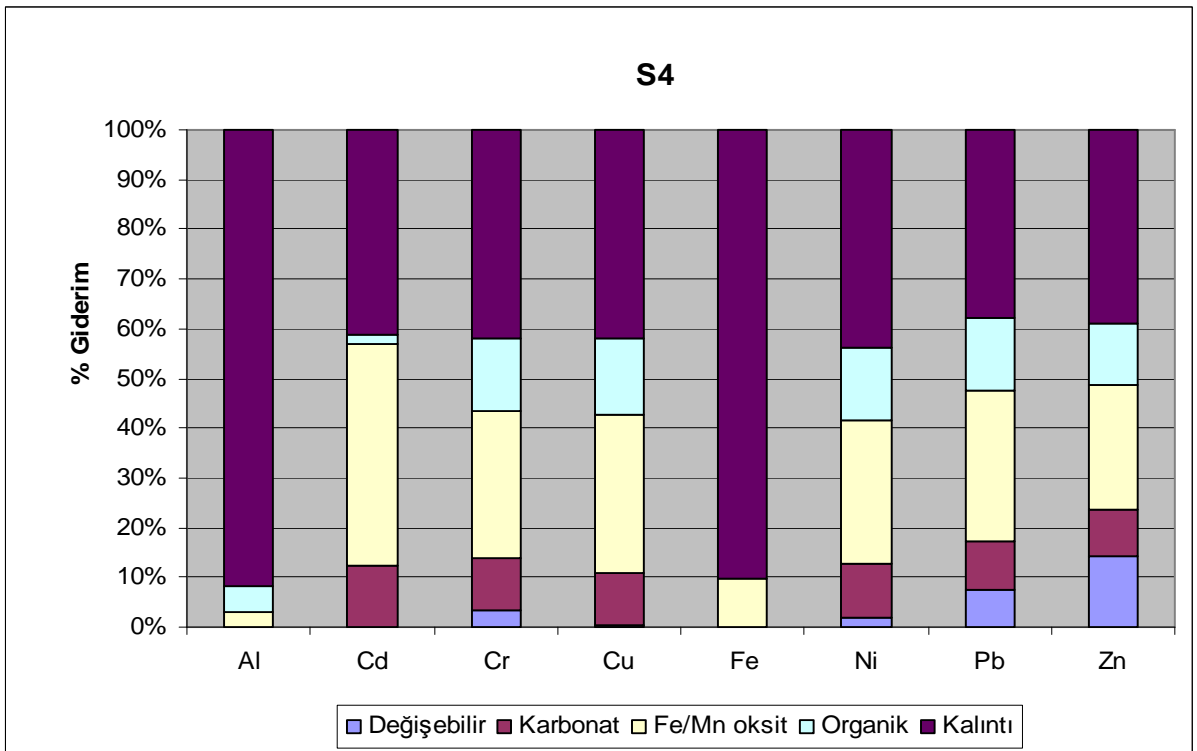
Şekil 6.18. Yeşilirmak Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstrasyon Yöntemi ile Ağır Metal Giderimi (Kış, 2007)



Şekil 6.19. Abdal Irmağı Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstrasyon Yöntemi ile Ağır Metal Giderimi (Kış, 2007)



Şekil 6.20. Mert Irmağı Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstrasyon Yöntemi ile Ağır Metal Giderimi (Kış, 2007)



Şekil 6.21. Kızılırmak Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstrasyon Yöntemi ile Ağır Metal Giderimi (Kış, 2007)

Çizelge 6.16. Yeşilirmak Sediman Örneğinde Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi ile Toplam Metal Analiz Sonuçlarının (mg/kg, kuru ağırlık) Karşılaştırılması (İlkbahar, 2007)

Sediman Örneği	Ardışık Ekstraksiyon Adımları						Σ Metal (F1+F2+F3+F4+R)	Toplam Metal Sindirimi
	Metal	F1 (Değişebilir Faz)	F2 (Karbonat Fazı)	F3 (Fe/Mn Oksidasyon Fazı)	F4 (Organik Faz)	R (Kalıntı Fazı)		
Yeşilirmak (S1)	Al	<0.0033	8.128±0.896	1248.00±14.80	606.30±9.15	32305.00±230	34167.43	36035.00±530
	Cd	<0.0019	<0.0019	1.16±0.02	<0.0019	21.00±0.25	22.16	29.00±0.25
	Cr	<0.0013	<0.0013	6.98±0.08	1.11±0.03	241.00±0.25	249.09	307.50±1.50
	Cu	<0.0014	<0.0014	10.10±0.10	2.58±0.005	31.00±0.20	43.68	57.50±0.35
	Fe	<0.0024	15.79±0.60	4725.00±38	39.45±0.45	90600.00±215	95380.24	112250.00±200
	Ni	<0.0058	<0.0058	22.06±0.42	4.31±0.045	54.50±1.50	80.87	99.00±0.50
	Pb	<0.0246	<0.0246	4.82±0.80	<0.0246	<0.0246	4.82	6.02±0.25
	Zn	<0.0016	3.688±0.26	11.48±0.10	4.71±0.06	543.00±1.50	562.88	714.50±2
	Mn	14.43±0.06	207.5±4	152.20±1.40	11.865±0.03	837.50±0.25	1223.495	1413±11.5
	Sr	21.00±0.23	50.33±1.14	18.84±0.02	7.095±0.12	207.50±5.50	304.75	366.50±9
ΣSEM							132039	

± standart sapma (n=3)

ΣSEM: Toplam ekstrakste olabilen metaller

Çizelge 6.17. Abdal Sediman Örneğinde Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi ile Toplam Metal Analiz Sonuçlarının (mg/kg, kuru ağırlık) Karşılaştırılması (İlkbahar, 2007)

Sediman Örneği	Ardışık Ekstraksiyon Adımları						Σ Metal (F1+F2+F3+F4+R)	Toplam Metal Sindirimi
	Metal	F1 (Değişebilir Faz)	F2 (Karbonat Fazı)	F3 (Fe/Mn Oksidasyon Fazı)	F4 (Organik Faz)	R (Kalıntı Fazı)		
Abdal (S2)	Al	<0.0033	<0.0033	726.00±5	720.00±5.25	28015.00±405	29461.00	26970.00±175
	Cd	<0.0019	<0.0019	1.38±0.02	<0.0019	6.00±0.10	7.38	8.50±0.15
	Cr	<0.0013	<0.0013	3.34±0.06	2.58±0.03	57.00±0.40	62.92	92.50±0.20
	Cu	<0.0014	<0.0014	1.26±0.04	7.29±0.03	26.00±0.30	34.55	42.50±0.15
	Fe	<0.0024	3.09±0.14	5626.00±17.80	178.20±0.45	26580.00±170	32387.20	32375.00±85
	Ni	<0.0058	<0.0058	10.84±0.20	4.31±0.105	40.00±0.50	55.15	85.50±0.10
	Pb	<0.0246	<0.0246	11.44±1.680	0.74±0.03	1.20±0.08	13.38	17.14±0.20
	Zn	<0.0016	3.72±0.16	12.72±0.14	5.88±0.045	647.00±2	669.32	598.00±3.50
	Mn	159.70±2.1	297.20±7.28	513.00±2.20	38.625±0.015	186.00±0.4	1194.525	1061±13
	Sr	31.32±0.23	97.92±4.40	64.12±0.14	13.455±0.30	126.00±1.5	332.825	400.50±6
ΣSEM							64218	

± standart sapma (n=3)

ΣSEM: Toplam ekstrakste olabilen metaller

Çizelge 6.18. Mert Sediman Örneğinde Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi ile Toplam Metal Analiz Sonuçlarının (mg/kg, kuru ağırlık) Karşılaştırılması (İlkbahar, 2007)

Sediman Örneği	Ardışık Ekstraksiyon Adımları						Σ Metal (F1+F2+F3+F4+R)	Toplam Metal Sindirimi
	Metal	F1 (Değişebilir Faz)	F2 (Karbonat Fazı)	F3 (Fe/Mn Oksidasyon Fazı)	F4 (Organik Faz)	R (Kalıntı Fazı)		
Mert (S3)	Al	<0.0033	<0.0033	996.00±9	1702.50±25.50	11725.00±165	14423.50	17155.00±105
	Cd	<0.0019	<0.0019	2.10±0.06	<0.0019	9.10±0.10	11.20	10.00±0.20
	Cr	<0.0013	<0.0013	12.18±0.06	10.04±0.015	50.50±0.40	72.72	97.50±2.50
	Cu	<0.0014	<0.0014	2.34±0.04	112.94±1.455	44.50±0.40	159.78	197.00±0.20
	Fe	<0.0024	10.55±0.392	7791.00±17.80	817.20±7.20	24255.00±120	32873.75	32390.00±205
	Ni	<0.0058	<0.0058	9.90±0.20	4.55±0.06	31.50±0.50	45.95	68.00±1.50
	Pb	<0.0246	<0.0246	28.24±1.68	7.05±0.045	25±0.35	60.29	50.50±1.15
	Zn	<0.0016	19.808±0.152	68.62±0.14	23.03±0.09	682.00±3.50	793.45	597.50±12
	Mn	24.85±0.23	110.80±0.96	130.60±0.60	22.485±0.15	173.00±0.4	461.73	494±4
	Sr	34.26±0.26	69.58±0.1.62	37.06±0.32	9.90±0.165	75.00±1	225.8	256±3.50
ΣSEM							49128	

± standart sapma (n=3)

ΣSEM: Toplam ekstrakste olabilen metaller

Çizelge 6.19. Kızılırmak Sediman Örneğinde Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi ile Toplam Metal Analiz Sonuçlarının (mg/kg, kuru ağırlık) Karşılaştırılması (İlkbahar, 2007)

Sediman Örneği	Ardışık Ekstraksiyon Adımları						Σ Metal (F1+F2+F3+F4+R)	Toplam Metal Sindirimi
	Metal	F1 (Değişebilir Faz)	F2 (Karbonat Fazı)	F3 (Fe/Mn Oksidasyon Fazı)	F4 (Organik Faz)	R (Kalıntı Fazı)		
Kızılırmak (S4)	Al	<0.0033	<0.0033	795.00±6.80	435.75±5.85	27845.0±75	29075.75	41290.00±345
	Cd	<0.0019	<0.0019	0.94±0.04	<0.0019	12.45±0.10	13.39	11.00±0.45
	Cr	<0.0013	<0.0013	8.48±0.12	2.64±0.015	289.00±2	300.12	308.50±4
	Cu	<0.0014	<0.0014	5.12±0.02	2.48±0.015	21.00±0.40	28.60	31.50±1
	Fe	<0.0024	<0.0024	3962.00±70.40	114.60±0.60	36225.0±30	40301.6	40870.00±185
	Ni	<0.0058	<0.0058	26.60±0.18	6.08±0.06	70.00±0.50	102.68	114.50±1
	Pb	<0.0246	<0.0246	7.88±0.48	<0.0246	<0.0246	7.88	11.2±0.70
	Zn	<0.0016	2.94±0.12	9.04±0.04	2.48±0.015	887.00±8.50	901.46	976.00±8
	Mn	11.22±0.07	213.56±3.12	171.20±0.80	16.94±0.045	398.00±2	813.92	798.50±1.50
	Sr	30.71±0.64	81.68±1.20	19.44±1.40	3.45±0.015	168.50±1.5	303.78	343.50±4.50
ΣSEM							70731.48	

± standart sapma (n=3)

ΣSEM: Toplam ekstrakste olabilen metaller

Çizelge 6.20. Kurupelit Deniz Sediman Örneğinde Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi ile Toplam Metal Analiz Sonuçlarının (mg/kg, kuru ağırlık) Karşılaştırılması (İlkbahar, 2007)

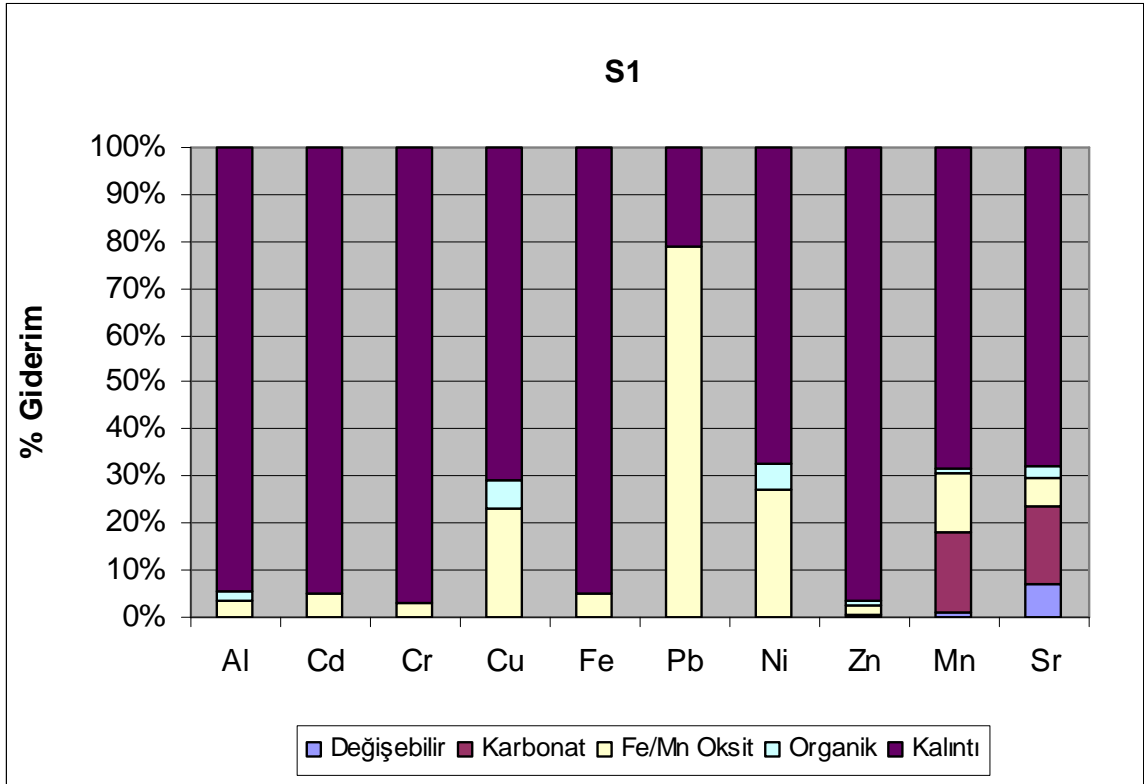
Sediman Örneği	Ardışık Ekstraksiyon Adımları						Σ Metal (F1+F2+F3+F4+R)	Toplam Metal Sindirimi
	Metal	F1 (Değişebilir Faz)	F2 (Karbonat Fazı)	F3 (Fe/Mn Oksidasyon Fazı)	F4 (Organik Faz)	R (Kalıntı Fazı)		
Kurupelit (S5)	Al	<0.0033	9.5±0.64	809.00±11.20	63.30±0.30	24105.00±165	24986.80	18845.00±75
	Cd	<0.0019	<0.0019	0.86±0.02	<0.0019	62.50±0.50	63.36	81.00±3
	Cr	<0.0013	<0.0013	11.02±0.04	1.83±0.015	7550.00±40	7562.85	7525.00±20
	Cu	<0.0014	<0.0014	2.82±0.02	0.71±0.015	40.00±1	43.53	56.00±2.50
	Fe	<0.0024	25.30±0.52	3540.00±32.80	5.03±0.135	254750.00±2800	258320.33	292500.00±2800
	Ni	<0.0058	<0.0058	15.86±0.50	1.14±0.045	157.50±1	174.50	195.00±8.50
	Pb	<0.0246	<0.0246	12.12±1.36	<0.0246	106.50±8.50	118.62	125.00±11.50
	Zn	<0.0016	2.94±0.048	15.92±0.04	2.04±0.015	1070.00±16	1090.90	1250.00±20
	Mn	7.59±0.10	93.36±0.72	107.40±0.40	5.500±0.015	3450.00±40	3663.90	3400±10
	Sr	4.98±0.21	11.664±0.368	5.20±0.04	1.62±0.015	148.50±0.25	171.96	167.50±6
ΣSEM							292360.90	

± standart sapma (n=3)

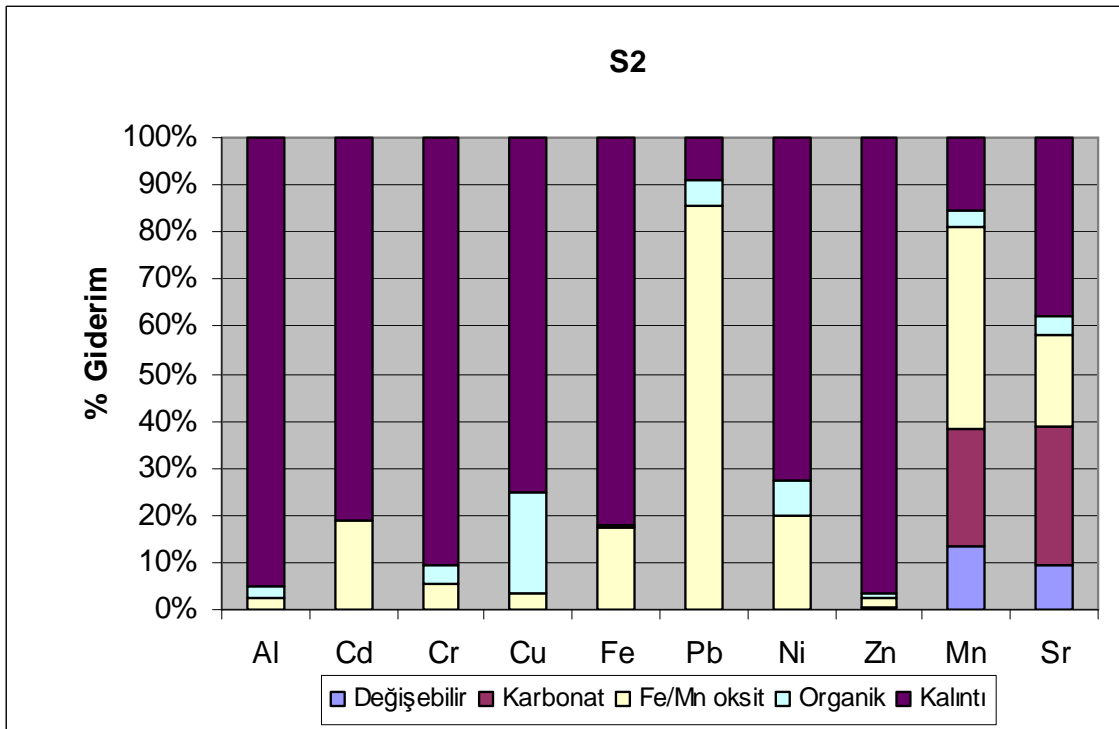
ΣSEM: Toplam ekstrakste olabilen metaller

Çizelge 6.21. Ağır metalle Kirlenmiş Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi ile Toplam Metal Sonuçlarının Karşılaştırılması (İlkbahar, 2007)

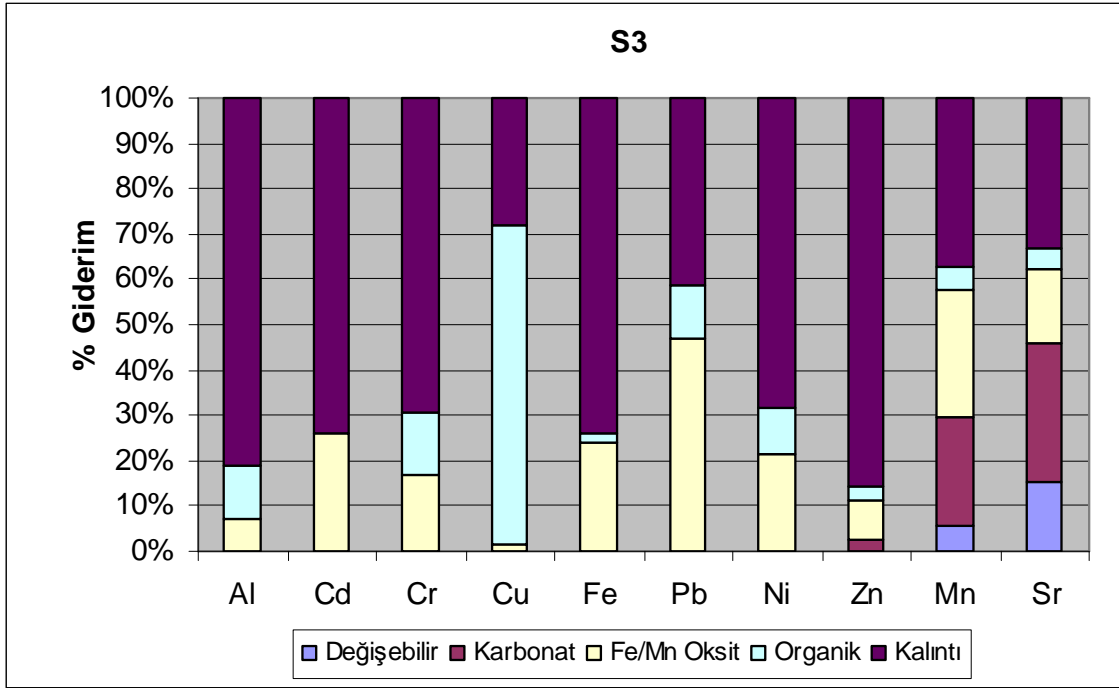
Element	Örnekleme İstasyon	Σ Metal (F1+F2+F3+F4+R)	Toplam Metal Sindirimi	Geri alım (%) (ekstraksiyon/sindirimi)
Al	S1	34167.43	36035.00	95
	S2	26970.00	29461.00	92
	S3	17155.00	14423.50	118
	S4	41290.00	29075.75	142
	S5	18845.00	24986.80	75
Cd	S1	29.00	22.16	130
	S2	8.50	7.38	115
	S3	10.00	11.20	89
	S4	11.00	13.39	82
	S5	81.00	63.36	128
Cr	S1	307.50	249.09	125
	S2	92.50	62.92	147
	S3	97.50	72.72	134
	S4	308.50	300.12	102
	S5	7525.00	7562.85	99
Cu	S1	57.50	43.68	131
	S2	42.50	34.55	123
	S3	197.00	159.78	123
	S4	31.50	28.60	110
	S5	56.00	43.53	128
Fe	S1	112250.00	95380.24	117
	S2	32375.00	32384.20	100
	S3	32390.00	32873.75	99
	S4	40870.00	40301.60	101
	S5	292500.00	258320.33	113
Ni	S1	99.00	80.87	122
	S2	85.50	55.15	155
	S3	68.00	45.95	147
	S4	114.50	102.68	111
	S5	195.00	174.50	112
Pb	S1	6.02	4.82	124
	S2	17.14	13.38	128
	S3	50.50	60.29	84
	S4	11.2	7.80	143
	S5	125.00	118.62	105
Zn	S1	562.88	714.50	79
	S2	669.32	598.00	112
	S3	793.45	597.50	132
	S4	901.46	976.00	92
	S5	1090.90	1250.00	87
Mn	S1	1223.52	1413.00	87
	S2	1194.53	1061.00	113
	S3	461.74	494.00	93
	S4	813.92	798.50	102
	S5	3663.90	3400.00	108
Sr	S1	304.76	366.50	83
	S2	332.82	400.50	83
	S3	225.89	256.00	88
	S4	303.78	343.50	88
	S5	171.96	167.50	103



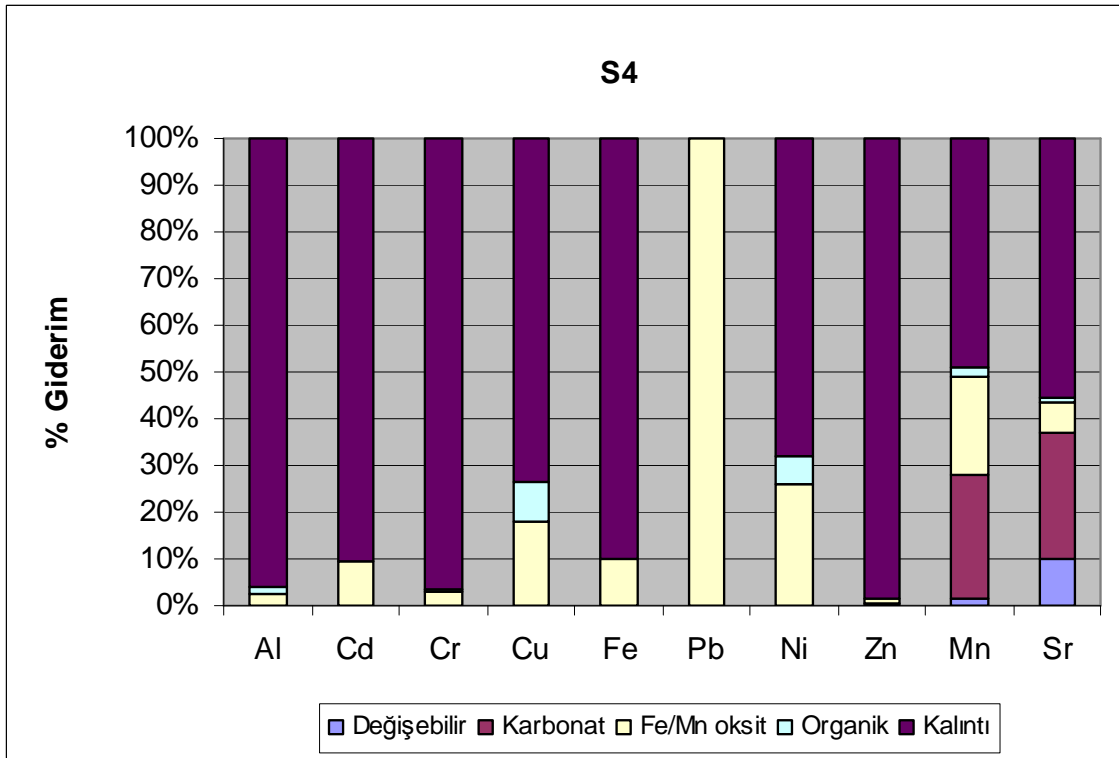
Şekil 6.22. Yeşilirmak Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstrasyon Yöntemi ile Ağır Metal Giderimi (İlkbahar, 2007)



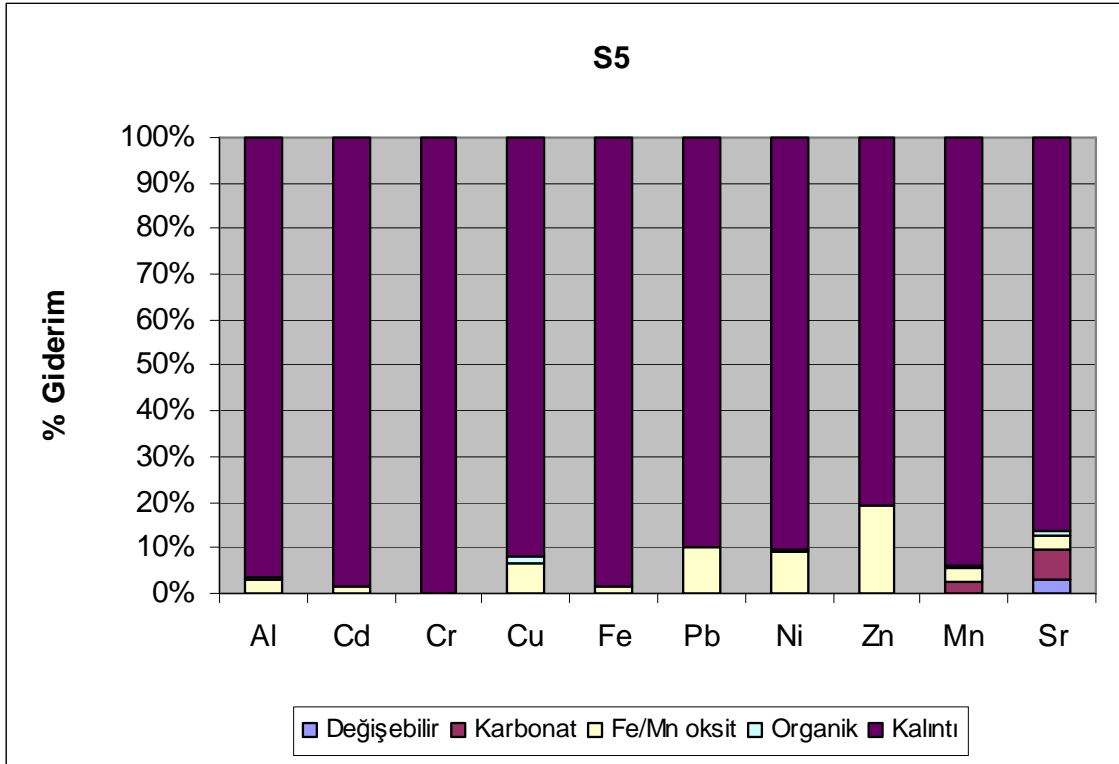
Şekil 6.23. Abdal Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstrasyon Yöntemi ile Ağır Metal Giderimi (İlkbahar, 2007)



Şekil 6.24. Mert Irmağı Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi ile Ağır Metal Giderimi (İlkbahar, 2007)



Şekil 6.25. Kızılırmak Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi ile Ağır Metal Giderimi (İlkbahar, 2007)



Şekil 6.26. Kurupelit Deniz Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi ile Ağır Metal Giderimi (İlkbahar, 2007)

Çizelge 6.22. Yeşilirmak Sediman Örneğinde Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi ile Toplam Metal Analiz Sonuçlarının (mg/kg, kuru ağırlık) Karşılaştırılması (Sonbahar, 2007)

Sediman Örneği	Ardışık Ekstraksiyon Adımları						Σ Metal (F1+F2+F3+F4+R)	Toplam Metal Sindirimi
	Metal	F1 (Değişebilir Faz)	F2 (Karbonat Fazı)	F3 (Fe/Mn Oksidasyon Fazı)	F4 (Organik Faz)	R (Kalıntı Fazı)		
Yeşilirmak (S1)	Al	<0.0033	8.752±0.312	1,241±11.40	723.000±5.25	41860.00±515	43832	39630±300
	Cd	<0.0019	<0.0019	1.12±0.04	<0.0019	18.00±0.15	19.12	17.00±0.20
	Cr	<0.0013	<0.0013	6.68±0.10	1.830±0.03	193.50±0.40	202.01	210.00±0.50
	Cu	<0.0014	<0.0014	7.96±0.02	6.450±0.015	42.00±0.15	56.41	69.00±0.50
	Fe	<0.0024	13.496±0.272	4555±10.60	60.600±1.050	79200±1350	83815	73750±895
	Ni	<0.0058	<0.0058	23.38±0.08	4.515±0.075	59.00±0.50	86.90	75.00±1
	Pb	<0.0246	<0.0246	4.64±0.66	<0.0246	26.50±1	31.14	67.50±4.50
	Zn	<0.0016	5.872±0.144	18.30±0.04	4.275±0.09	102.50±2	130.95	86.50±1
	Mn	48.85±0.63	260.72±3.20	246.400±1	18.240±0.135	707.50±1	1281	1081±17.50
	Sr	24.76±0.32	50.264±1.240	22.720±0.08	8.385±0.06	272.50±2.5	378.629	349.5±3.00
ΣSEM							129835	

± standart sapma (n=3)

ΣSEM: Toplam ekstrakste olabilen metaller

Çizelge 6.23. Abdal Sediman Örneğinde Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi ile Toplam Metal Analiz Sonuçlarının (mg/kg, kuru ağırlık) Karşılaştırılması (Sonbahar, 2007)

Sediman Örneği	Ardışık Ekstraksiyon Adımları						Σ Metal (F1+F2+F3+F4+R)	Toplam Metal Sindirimi
	Metal	F1 (Değişebilir Faz)	F2 (Karbonat Fazı)	F3 (Fe/Mn Oksidasyon Fazı)	F4 (Organik Faz)	R (Kalıntı Fazı)		
Abdal (S2)	Al	<0.0033	3.768±0.304	903.00±6.20	1252±17.25	26500±275	28658	42845±450
	Cd	<0.0019	<0.0019	1.66±0.02	<0.0019	6.50±0.10	8.16	9.00±0.40
	Cr	<0.0013	<0.0013	3.36±0.08	3.165±0.015	49.50±0.05	56.03	87.00±0.50
	Cu	<0.0014	<0.0014	3.90±0.04	9.435±0.03	34.50±0.25	47.84	50.00±0.15
	Fe	<0.0024	15.15±0.416	6745±107.20	313.050±4.80	30195±75	37268	39235±325
	Ni	<0.0058	<0.0058	12.02±0.34	5.115±0.03	40.50±0.15	57.64	56.00±0.50
	Pb	<0.0246	<0.0246	11.54±1.32	1.065±0.09	22.00±1.50	34.61	57.00±2.50
	Zn	<0.0016	4.912±0.224	16.84±0.10	8.640±0.03	56.50±0.50	86.89	71.50±0.50
	Mn	11.14±0.12	449.28±7.12	480.600±1.40	47.925±0.195	174.00±0.50	1163	1021±8.50
	Sr	33.71±0.48	91.60±2.96	36.620±0.50	11.700±0.195	97.00±1.50	270.63	346±5.00
ΣSEM							67651	

± standart sapma (n=3)

ΣSEM: Toplam ekstrakste olabilen metaller

Çizelge 6.24. Mert Sediman Örneğinde Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi ile Toplam Metal Analiz Sonuçlarının (mg/kg, kuru ağırlık) Karşılaştırılması (Sonbahar, 2007)

Sediman Örneği	Ardışık Ekstraksiyon Adımları					Σ Metal (F1+F2+F3+F4+R)	Toplam Metal Sindirimi	
	Metal	F1 (Değişebilir Faz)	F2 (Karbonat Fazı)	F3 (Fe/Mn Oksidasyon Fazı)	F4 (Organik Faz)			R (Kalıntı Fazı)
Mert (S3)	Al	<0.0033	4.16±0.352	776.00±8.00	1804±4.50	37760±545	40345	39205±715
	Cd	<0.0019	<0.0019	0.98±0.02	<0.0019	7.00±0.20	7.98	8.50±0.30
	Cr	<0.0013	<0.0013	9.24±0.06	8.040±0.06	51.00±0.25	68.28	76.50±0.50
	Cu	<0.0014	<0.0014	5.72±0.04	34.050±0.09	57.50±0.25	97.27	92.00±1
	Fe	<0.0024	15.72±0.472	4156±23.80	455.550±2.55	30740±85	35367	37360±375
	Ni	<0.0058	<0.0058	37.30±0.36	5.280±0.12	32.00±0.50	74.58	47.00±1
	Pb	<0.0246	12.84±0.864	8.18±0.76	4.905±0.12	27.00±2	52.93	65.50±3.50
	Zn	<0.0016	17.024±0.304	13.12±0.16	13.845±0.075	66.50±1	110.49	122.00±1
	Mn	19.20±0.160	145.12±1.28	634.400±2.20	26.325±0.165	148.50±2.50	973.545	843.50±9.85
	Sr	61.27±1	67.512±1.152	33.060±0.02	10.275±0.075	111.00±3.00	283.117	279.50±5.00
	ΣSEM						77380	

± standart sapma (n=3)

ΣSEM: Toplam ekstrakste olabilen metaller

Çizelge 6.25. Kızılırmak Sediman Örneğinde Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi ile Toplam Metal Analiz Sonuçlarının (mg/kg, kuru ağırlık) Karşılaştırılması (Sonbahar, 2007)

Sediman Örneği	Ardışık Ekstraksiyon Adımları						Σ Metal (F1+F2+F3+F4+R)	Toplam Metal Sindirimi
	Metal	F1 (Değişebilir Faz)	F2 (Karbonat Fazı)	F3 (Fe/Mn Oksidasyon Fazı)	F4 (Organik Faz)	R (Kalıntı Fazı)		
Kızılırmak (S4)	Al	<0.0033	<0.0033	1157±9.20	651.300±9.30	41935±595.00	43743	43810±150
	Cd	<0.0019	<0.0019	1.40±0.04	<0.0019	8.50±0.15	9.90	9.00±0.10
	Cr	<0.0013	<0.0013	7.64±0.08	4.710±0.03	107.50±0.05	119.85	140.50±1.00
	Cu	<0.0014	<0.0014	5.32±0.06	4.32±0.015	37.00±0.30	46.52	50.50±0.25
	Fe	<0.0024	<0.0024	5542±70.40	179.550±2.25	35345±50.00	41,066	40,305±120
	Ni	<0.0058	<0.0058	11.10±0.10	9.795±0.06	86.00±0.50	106.90	129.00±1.00
	Pb	<0.0246	<0.0246	22.56±0.96	<0.0246	31.00±1.00	53.56	72.00±1.50
	Zn	<0.0016	11.64±1.44	58.62±0.22	4.260±0.03	49.50±1.50	119.04	69.00±1.00
	Mn	38.26±0.19	244.64±0.96	120.800±0.60	69.120±0.072	270.00±1.50	742.82	1,080±9.50
	Sr	38.02±0.31	98.16±1.456	19.640±0.52	6.285±0.075	117.00±2.00	279.105	364±4.50
ΣSEM							86287	

± standart sapma (n=3)

ΣSEM: Toplam ekstrakste olabilen metaller

Çizelge 6.26. Kurupelit Sediman Örneğinde Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi ile Toplam Metal Analiz Sonuçlarının (mg/kg, kuru ağırlık) Karşılaştırılması (Sonbahar, 2007)

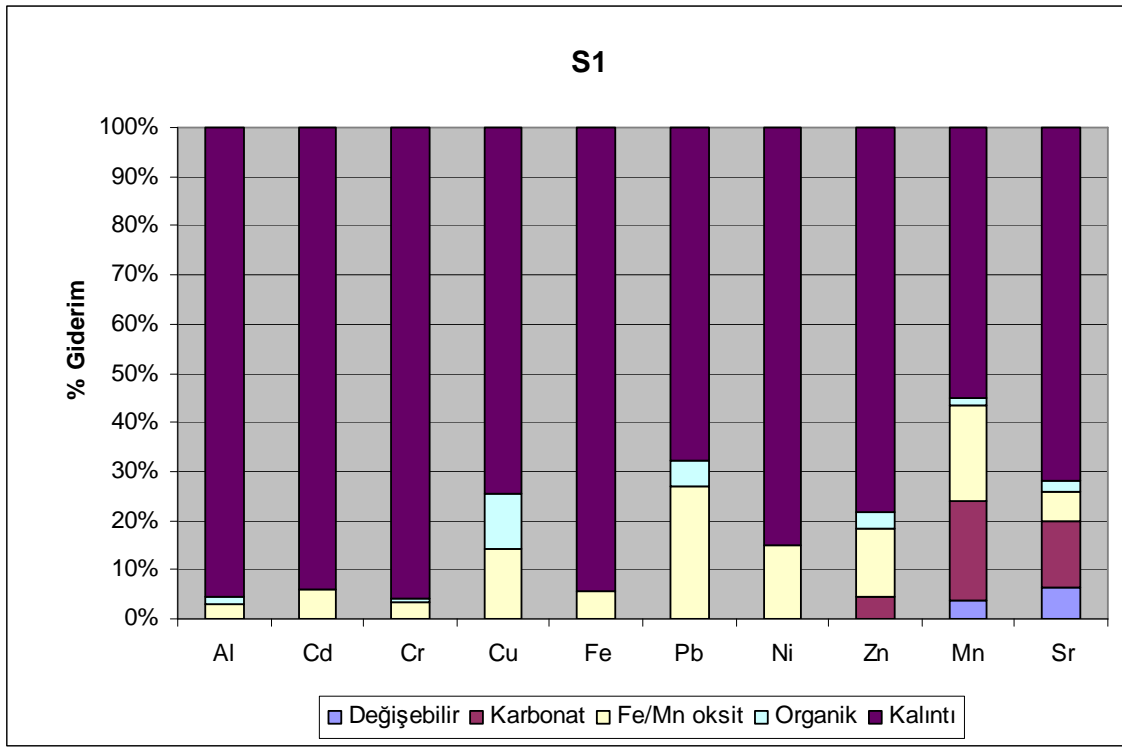
Sediman Örneği	Ardışık Ekstraksiyon Adımları						Σ Metal (F1+F2+F3+F4+R)	Toplam Metal Sindirimi
	Metal	F1 (Değişebilir Faz)	F2 (Karbonat Fazı)	F3 (Fe/Mn Oksidasyon Fazı)	F4 (Organik Faz)	R (Kalıntı Fazı)		
Kurupelit (S5)	Al	<0.0019	10.6±0.464	747.00±6.00	85.20±1.80	26900±320	27743	299000±155
	Cd	<0.0013	<0.0013	0.82±0.06	<0.0013	64.00±0.50	64.82	73.50±0.50
	Cr	<0.0014	<0.0014	11.04±0.06	1.650±0.015	7500±5.00	7513	8850±30.00
	Cu	<0.0024	<0.0024	2.70±0.06	0.660±0.015	32.50±0.35	35.86	29.00±0.05
	Fe	<0.0058	18.01±0.336	3444±32.80	5.025±0.06	275250±2700	278717	308250±700
	Ni	<0.0246	<0.0246	16.56±0.20	1.530±0.06	135.00±1.50	153.09	170.00±1.00
	Pb	<0.0019	<0.0019	5.24±1.74	<0.0019	94.50±3.50	105.77	97.50±0.35
	Zn	<0.0013	5±0.224	20.46±0.26	6.030±0.06	230.00±2.50	261.49	286.50±6.00
	Mn	15.41±0.10	80.88±0.24	143.00±0.80	6.285±0.015	3,800±5	4046	4250±10.00
	Sr	4.94±0.42	55.68±0.28	6.140±0.06	2.235±0.015	191.00±4.50	259.995	213±3.00
ΣSEM							318899	

± standart sapma (n=3)

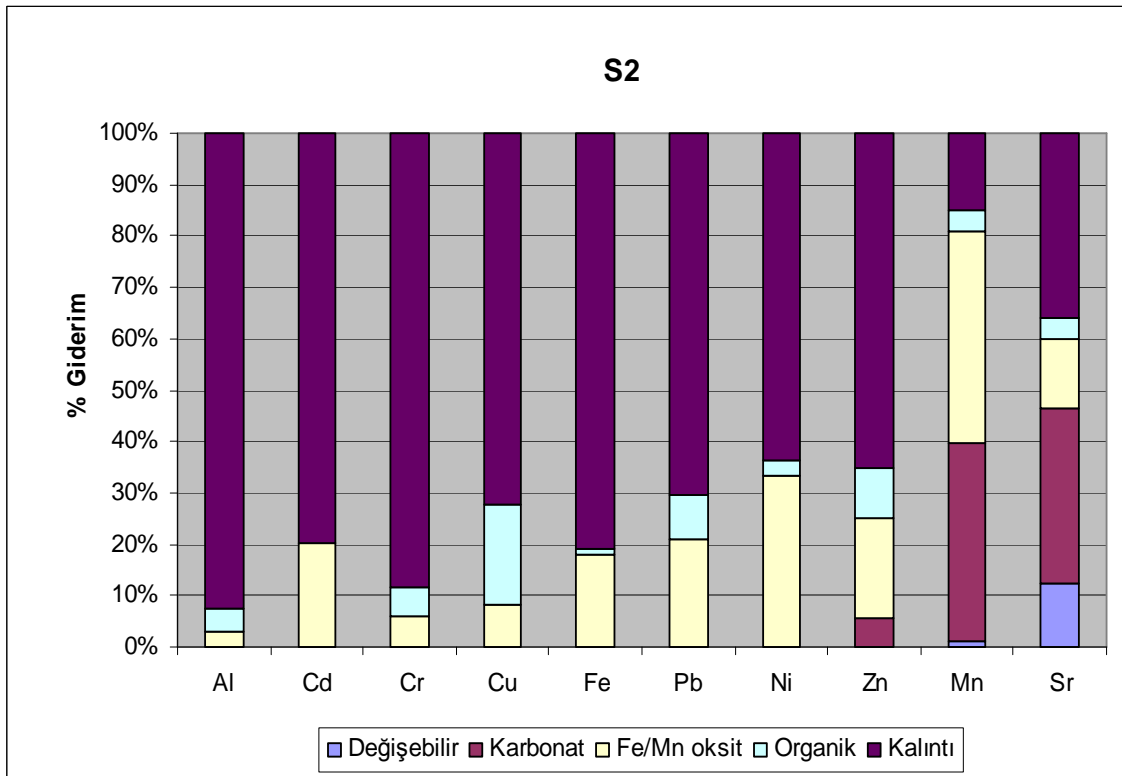
ΣSEM: Toplam ekstrakste olabilen metaller

Çizelge 6.27. Ağır Metalle Kirilenmiş Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi ile Toplam Metal Sonuçlarının Karşılaştırılması (Sonbahar, 2007)

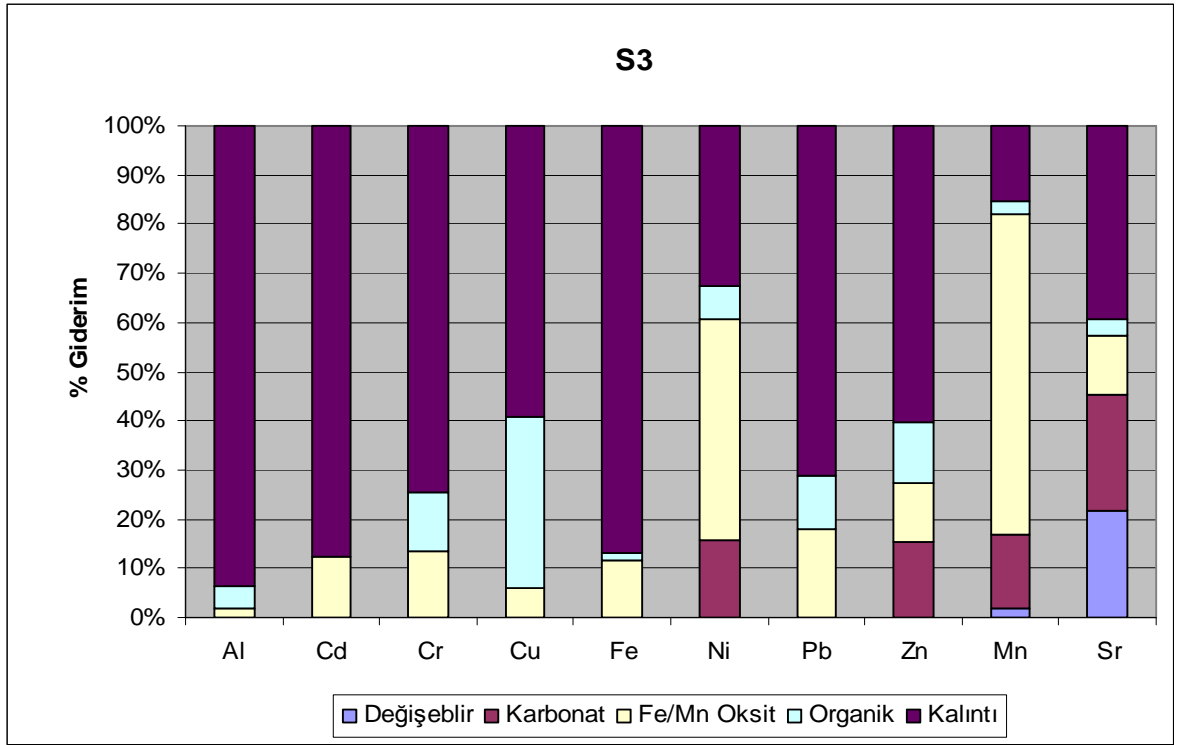
Element	Örnekleme İstasyon	Σ Metal (F1+F2+F3+F4+R)	Toplam Metal Sindrimi	Giderim (%). (ekstraksiyon/sindirim)
Al	S1	43832.75	39630.00	111
	S2	28658.67	42845.00	67
	S3	40344.66	39205.00	103
	S4	43743.30	43810.00	100
	S5	27742.80	29900.00	93
Cd	S1	19.12	17.00	113
	S2	8.16	9.00	91
	S3	7.98	8.50	94
	S4	9.90	9.00	110
	S5	64.82	73.50	88
Cr	S1	202.01	210.00	96
	S2	56.03	87.00	64
	S3	68.28	76.50	89
	S4	119.85	140.50	85
	S5	7512.69	8850.00	85
Cu	S1	56.41	69.00	82
	S2	47.84	50.00	96
	S3	97.27	92.00	105
	S4	46.52	50.50	92
	S5	35.86	29.00	123
Fe	S1	83829.10	73750.00	114
	S2	37268.20	39235.00	95
	S3	35367.27	37360.00	95
	S4	41066.55	40305.00	102
	S5	278717.03	308250.00	90
Ni	S1	86.90	75.00	116
	S2	57.64	56.00	103
	S3	74.58	47.00	158
	S4	106.90	129.00	83
	S5	153.09	170.00	90
Pb	S1	31.14	67.50	47
	S2	34.61	57.00	61
	S3	52.93	65.50	81
	S4	53.56	72.00	74
	S5	105.77	97.50	108
Zn	S1	130.95	86.50	151
	S2	86.98	71.50	121
	S3	110.49	122.00	122
	S4	119.04	69.00	172
	S5	261.49	286.50	91
Mn	S1	1281.71	1081.00	118
	S2	1162.95	1021.00	114
	S3	973.55	843.50	115
	S4	742.82	1080.50	69
	S5	4045.57	4250.00	95
Sr	S1	378.63	349.50	108
	S2	270.63	346.00	78
	S3	283.12	279.50	101
	S4	279.11	364.00	77
	S5	212.92	213.00	100



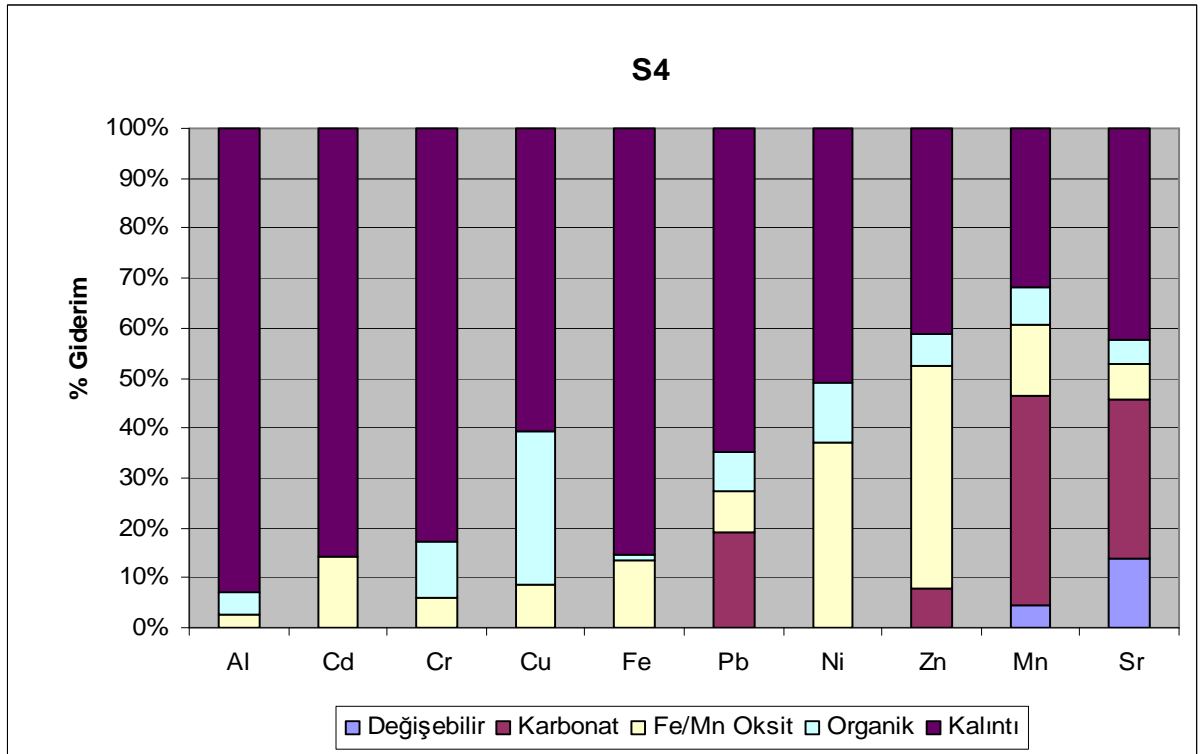
Şekil 6.27. Yeşilirmak Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstrasyon Yöntemi ile Ağır Metal Giderimi (Sonbahar, 2007)



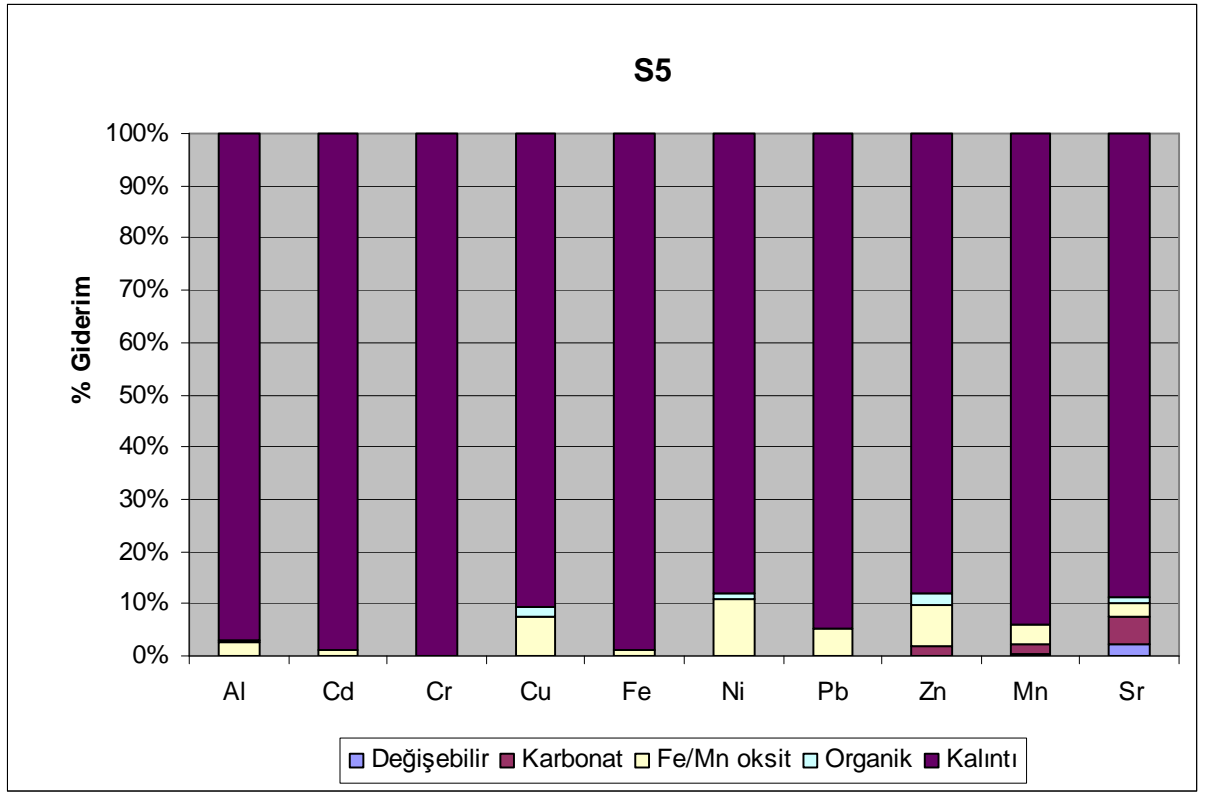
Şekil 6.28. Abdal Irmağı Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstrasyon Yöntemi ile Ağır Metal Giderimi (Sonbahar, 2007)



Şekil 6.29. Mert Irmağı Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi ile Ağır Metal Giderimi (Sonbahar, 2007)



Şekil 6.30. Kızılırmak Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi ile Ağır Metal Giderimi (Sonbahar, 2007)



Şekil 6.31. Kurupelit Deniz Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi ile Ağır Metal Giderimi (Sonbahar, 2007)

Bu çalışma kapsamında, Orta Karadeniz kıyı şeridi ırmak ve sedimanlarında, ağır metal kirlilik seviyelerini belirleme çalışmalarından sonra, bu ağır metallerin oluşturabileceği çevresel riskler değerlendirildiğinde, kirlenmiş sedimanların iyileştirilmesi ve/veya artırılması çalışmaları yürütülerek, uygulanan ardışık ekstraksiyon yöntemi sonucunda, kirlenmiş sedimanlarda ağır metallerin her bir fazdan geri alım oranlarına bağlı olarak, toplam metal konsantrasyonunun oranıyla, örnekleme istasyonlarına göre Şekil 6.18-6.21'de Kış (S5 hariç), Şekil 6.22-6.26'da İlkbahar ve Şekil 6.27-6.31'de Sonbahar mevsiminde alınana sediman örnekleri için ağır metal giderim değişimleri görülmektedir.

Ağır metalle kirlenmiş Yeşilırmak, Kızılırmak, Mert ırmağı, Abdal ırmağı ve Kurupelit deniz sediman örneklerinden ağır metallerin iyileştirilmesi ve/veya giderilmesi için ardışık ekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır. Bu örnekler 5 faza ayrılmıştır: Değişebilir, Karbonat, Fe-Mn oksitleri, Organik ve Kalıntı fazlarıdır.

Değişebilir Faz (F1): Değişebilen metallerin fraksiyonları özel olarak adsoplanması kadar elektrostatik adsorpsiyon ile de olmaktadır. Bu fazdaki metallerin miktarları, ağır metalle kirlenmiş sediman tabakası üzerindeki su kütlesinin çevresel şartlarını göstermektedir. Değişebilen fazdaki ağır metal seviyesinin artması sonucunda, iyon değişim proseslerinden geçen metallere sediman fazında bulunan yüksek kil ve organikler adsorbent görevi yapabilmektedir. Bu fraksiyonun, sucul organizmalar için nütrient rezervuarı oluşturduğu düşünülebilir (Singh ve ark., 2005).

Değişebilen bölümlere ağır metaller, antropojenik kaynaklı olduğu kadar biyojenik kaynaklı da girmektedir. Bu fazda metaller çoğu hareketli ve sedimandaki organizmalar tarafından kolayca kullanılmaktadır. F1 fazında, Yeşilirmak, Kızılırmak, Mert ırmağı, Abdal ırmağı ve Kurupelit deniz sedimanlarıyla birleşmiş Al, Fe, Cu, Cr, Cd, Zn, Ni ve Pb (Mn ve Sr hariç) gibi metaller geri alınamamıştır. Sediman örneklerinin pH'sının 7.11-8.12 ara sında değişmesi metal çözünürlüğünü etkilemiş olabilir. Yüksek pH sedimanlar (yani alkali şartlarda), metallerin çözünürlüğü ve metallerin sedimanda kompleks oluşturma kapasitesi azalmaktadır (Förstner ve Wittman, 1983). Bütün sediman örneklerinde, metallerin değişebilir fazında, toplam metal içeriğine göre, %2-17 Sr, %1-8 Mn, %4-5 Zn ve %2-3 Ni geri alınabilmiştir. Singh ve ark. (1999)'da Damodar ırmaklarında yaptıkları çalışmada da, değişebilen fazda metal giderim oranı (Zn hariç) düşük bulunmuştur. Örnekleme istasyonlarına göre, ardışık ekstraksiyon yöntemi kullanılarak değişebilir fazda bulunan metallerin hareketliliğine göre ağır metal giderim oranları:

S1: Sr>Zn>Ni>Mn> Cr >Cu> Pb>Cd>Fe>Al

S2: Sr>Mn>Zn>Ni> Cr> Cu>Pb>Fe>Al

S3: Sr>Zn>Mn>Ni>Cr>Cu>Pb<Cd<Fe>Al

S4: Sr>Zn>Mn>Ni>Cr>Pb>Cu>Fe>Al

S5: Sr>Mn ve diğer metaller bulunamamıştır (Şekil 6.32-6.41).

Karbonat Fazı (F2): Sedimanın karbonat fazı, ağır metal konsantrasyonları önemli oranda içermekte ve ağır metal konsantrasyonları pH değişimine bağlı olarak değişmektedir (Tokatlıoğlu, 2000). Ayrıca, bu faz aynı zamanda, eğer doğal çevrede, asidik şartlar oluşursa sedimandan ağır metallerin geri salınabilirliğini belirlemektedir. Bu faz, sedimandaki değişimin çok yüksek olduğu çevrelerde, geri alınabilen metallerin

oranına göre en tehlikeli fazı oluşturmaktadır. Mn, Sr, Cd, Pb, Cr ve Ni ile karbonatın güçlü ilişkisi vardır ve yüksek pH'da karbonat mineralleri ile tekrar çökelebilmektedir (Förstner ve Wittmann, 1981).

Sedimandaki karbonat fazındaki ağır metaller, ya kalıntı veya dış kaynaklı olabilir. Çünkü, çoğu metaller doğal pH ve ORP şartlarında stabil olan karbonat formundadır. Ağır metalle kirlenmiş sedimanlarda, bu faz, litojenik olmayan ağır metallerin %50'sinden daha fazlasını içermektedir. Ancak, karbonat fazı, var olan çevrede toplam elemental konsantrasyonlarının nispeten küçük miktarlarını içermektedir. Genel değerlendirmelere (Förstner ve Wittmann, 1983; Teixeira ve ark., 2001) göre ve bu çalışmada 5 sediman örnekleme istasyonunda elde edilen sonuçlara göre F1 ve F2 ("değişebilir" ve " karbonat") fazında metallerin geri alınabilirlikleri çok düşük bulunmuştur. F2 fazında, %2-36 Mn, %6-26 Sr ve %1-10 Zn yüksek giderim verimi bulunmuştur. Sr (%44) ve Mn (%46) metalleri asitle çözünebilir (F1+F2) fazda en yüksektir. Benzer olarak, Xu ve Marcantonio (2004)'nun, Mississippi ırmağında yaptıkları çalışmada değişebilir ve karbonat fazında ~%16 Sr ve ~%32 Mn giderimi bulunmuştur. S2 istasyonunda Mn ve Sr en yüksek, S5 istasyonunda ise en düşüktür. S5 istasyonu sediman örneklerinde alkali şartların pH (8.12) mevcut olması ve KDK (5.64 meq/100g sediman)'nın düşük olması nedeniyle metallerin geri alınabilirlikleri düşük olabilir. Bu fazda, Fe ve Al toplam metal içeriğinin <%1 düşük giderim verimine sahiptir. Ayrıca Zn, karbonat fazındaki kalsiyum ile iyonik yarıçapı benzerlik göstermesi nedeniyle, karbonat fazındaki oranı da yüksektir. Karbonat fazında, Zn'nun birleşmesi çoğu çalışmada da bulunmaktadır (Singh, 1999; Keldermann ve Osman, 2007). Örnekleme istasyonlarına göre, ardışık ekstraksiyon yöntemi kullanılarak karbonat fazında bulunan metallerin hareketliliğine göre ağır metal giderim oranları:

S1: Mn>Sr<Zn>Pb>Cu>Cd>Ni>Cr>Al>Fe

S2: Mn>Sr>Zn<Cr>Cd>Pb<Cu>Ni>Fe>Al

S3: Sr<Mn>Zn>Pb>Cr>Cu<Ni>Cd>Fe>Al

S4: Sr>Mn>Zn>Pb>Cr>Cu>Cd>Ni<Fe>Al

S5: Sr>Mn>Zn>Fe>Al (Şekil 6.32-6.41).

Fe-Mn oksit fazı (F3): Bu faz, sedimanda depolanan ağır metallerin oksidasyon şartları altında indirgendiği fazdır. Teorik olarak her bir metalin bağlı olduğu demir ve mangan oksitleri içerdiği durumu temsil etmekte ve eğer sedimanlar daha indirgeyici şartlarda olursa, metaller daha fazla geri salınabilmektedir (Usero ve ark., 1998). Fakat, bu adımda ekstraksiyon seviyelerini, önceki adımda kullanılan belirteçlerin seçiciliği ve verimliliğini etkileyebilmektedir. Böylece, eğer, karbonatlar tamamen çözülemezse veya çok düşük olursa ve eğer demir ve mangan hidroksitlerinin bir kısmı çözünürse, sonuçlar çok yüksek olabilmektedir. (Singh, 2005). Bu fazda, sucul sistemlerde adsorpsiyon ve çökeltme mekanizmalarından geçen metaller birikmektedir. Bu proses, değişik örnekleme noktalarındaki minör değişikliklerle ve redoks potansiyeli ile değişmektedir.

Bütün sediman örnekleme noktalarında Fe-Mn oksit fazına bağlı metaller, toplam metal içeriğine göre, ortalama geri alım oranları, %9-46 Pb, %13-36 Zn, %3-50 Mn, %7-26 Ni, %7-22 Cu, %1-26 Cd, %1-22 Cr, %2-13 Sr olarak bulunmuştur. Özellikle, Pb giderimi, S5 istasyonunda ise en yüksek(%59), S3 istasyonunda en yüksek (%45) bulunmuştur. Yeşilırmak, Kızılırmak, Mert ırmağı, Abdal ırmağı (S2) sediman örneklerinde Pb'nun yaklaşık %45 ve Mn'in %50'ı, Fe-Mn oksidasyon fazında, %50-55'i diğer fazlarda (F1+F2+F4+F5)geri alınmıştır. S3 fazında, Pb ve Mn'nin gideriminin yüksek olmasının nedeni, bu metalin Fe ve Mn dioksit ile stabil kompleks form oluşturması olabilir (Ramous ve ark.,1994) Literatürde çoğu ırmak ve göl sediman örneklerinde yapılan çalışmalarda Pb ve Mn'nun çoğu F3 fazından geri alınmaktadır (Mingbiao ve ark, 2008; Feng ve ark., 2004; Ip ve ark., 2007; Alomary ve ark, 2007; Relic ve ark., 2005; Gao ve ark.,2008). Bu çalışmalardan, Fe-Mn oksitlerindeki kolloidler, ağır metallerin (Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Cd ve Cr gibi.) çoğunu adsorbe etmektedir. Bu, Pb, Mn, Cu, Zn, Cr, Ni, Cd ve diğer metallerin nispeten yüksek konsantrasyonlarının, Fe-Mn kolloidlerine adsorpsiyonu ile açıklanabilir. Irmak sedimanlarında ağır metallerin belirlenmesi çalışmalarında, Fe-Mn oksit fazının bu durumunun baskın olduğu görülmektedir. Örnekleme istasyonlarına göre, ardışık ekstraksiyon yöntemi kullanılarak Fe-Mn fazında bulunan metallerin hareketliliğine göre ağır metal giderim oranları:

S1: Pb>Cu>Ni>Cd>Zn>Mn>Cr>Fe>Sr>Al

S2: Pb>Mn<Cd<Cr>Ni>Fe>Zn>Cu>Sr>Al

S3: Pb>Mn>Cd>Cr>Ni>Fe>Zn>Cu>Sr>Al

S4: Pb>Zn>Ni>Cu>Cd>Cr>Fe>Mn>Sr>Al

S5: Zn>Pb>Cu>Ni>Al>Mn>Sr>Fe>Cd>Cr (Şekil 6.32-6.41).

Organik Faz (F4); Organik maddeler, ağır metaller, yaşayan organizmalar, kalıntılar ve mineral partiküllerin değişik formları ile birleşmektedir ve oksidasyon şartları altında doğal sularda, çözünebilir formda serbet hale geçebilmektedir. (Tokathoğlu, 2000). Bu faz: organik maddeye ve sülfürlere bağlı metallerin miktarlarını göstermektedir ve eğer çevresel şartlarda oksitlenme olursa, metaller geri alınabilmektedir. Bu şartlar sedimanların taranması sırasında oluşabilmektedir (Förstner, 1989).

Organik madde ve bozulma ürünleri, sucul sistemdeki ağır metallerin davranışlarında önemli rol oynamaktadır. Organik maddeler, katyon değişim, kompleksleşme mekanizmaları ile çevrede ağır metallerin dispersiyonunda ve dağılımında önemli rol oynamaktadır (Föstner ve Wittmann, 1983). Sedimandaki organik-metal türlerinin ilişkisindeki önemli üç reaksiyon gerçekleşebilir:

1. Sediman materyalleri üzerine ya adsorbe olan veya çökelebilen türler olan organik ligand ve metal iyonu arasındaki reaksiyon,
2. Biyolojik bileşikleri içeren organizmaların bir bölümünün sedimanla birleşmesi,
3. Doğal sulardaki organik ligandlar ile minerallerin çözümlü formlarının sediman üzerine adsorpsiyonu.

Bu organik fazda giderim verimi, Yeşilirmak, Kızılırmak, Mert ırmağı, Abdal ırmağı ve Kurupelit mevki deniz sedimanlarında özellikle Cu, Pb, Zn, Cr ve Ni metali içi yüksek bulunmuştur. Bütün sediman örnekleme noktalarında (S5 hariç), organik maddeye bağlı metallerin, toplam metal içeriğine göre, mevsimsel olarak ortalama geri alım oranları, %9-37 Cu, %6-14 Pb, %5-10 Ni, %4-9 Zn, %8-14 Cr olarak bulunmuştur. Organik fazda, sediman örneklerinde özellikle geri alınabilen en önemli metal Cu ve Pb'dur. Bu, Cu ve Pb-(Fe+Mn)'a bağlı formlar için yüksek stabiliteye sahip olduğu sonucu çıkarılabilir (Kelderman ve Osman, 2007). Çoğu farklı sedimanlarda yapılan çalışmalarda da benzer olarak Cu'nun, kompleks metal türleri oluşturarak okside olabilen (organik) faz ile birleştiği sonuçları bulunmuştur (Taylor ve Kesterton, 2002; Bi, 2003;

Dong ve ark., 2000; Kartal ve ark., 2006; Gao ve ark., 2008; Mingbiao ve ark., 2008; Wang ve ark., 2001). Bakır, metallerin kompleksleşmesinde doğal organik maddelerin önemli bir fraksiyonu olan humik maddelerle önemli ilişkiye sahiptir (Gao ve ark., 2008). Bu çalışmada, S1, S2, S3 ve S4 istasyonu sedimanlarında Cu'nun %47-64'si organik fazda giderilmektedir. Bu da Cu'nun litojenik kaynaklı değil, antropojenik kaynaklı olduğunun göstergesidir (Turner ve ark., 2004; L1 ve ark., 2001). Özellikle S5 istasyonunda, Mn, Cr, Cd ve Fe metalleri için giderim verimi ırmak sedimanlarına göre oldukça düşüktür. Bu sediman örnekleme istasyonunda Bölüm 6.1'de de tartışıldığı gibi KDK (5.6 meq/100 g) ve TOK (1356 mg/kg) değerleri düşüktür. Örnekleme istasyonlarına göre, Tessier (1979)'ın ardışık ekstraksiyon yöntemi kullanılarak organik fazında bulunan metallerin hareketliliğine göre ağır metal giderim oranları:

S1: Cu>Pb<Ni>Zn>Al>Cr>Sr>Mn>Cd>Fe

S2: Cu>Cr>Pb>Zn>Ni>Al>Mn>Sr>Cd>Fe

S3: Cu>Pb>Cr>Ni>Zn>Al>Mn>Sr>Fe

S4: Cu>Pb>Cr>Zn>Ni>Mn>Al>Sr>Cd>Fe

S5: Cu>Zn>Sr>Pb>Al>Ni>Mn>Cr>Fe (Şekil 6.32-6.41).

Kalıntı Fazı (F5): Kalıntıdaki katı, kristal yapıya bağlı ağır metallerin birincil ve ikincil minerallerini içermektedir (Tokathoğlu, 2000). Sedimandan metallerin ekstraksiyonla en zor ayrıldığı ve mineraller kristalleşmiş yapıları en güçlü bağlarla bağlandığı fazdır (Maiz, 2000). Kalıntı fazındaki metal konsantrasyonları, diğer üç faza göre en yüksek bulunmuştur. Çünkü sadece Tessier ardışık ekstraksiyon metodunda, silikatları tamamen çözmek için HF asit kullanılmaktadır.

Kalıntı veya litojenik faz, çoğu sucul sistemlerde metallerin en önemli taşıyıcısıdır. Sedimanın kristalleşmiş yapısındaki ağır metaller çok zor çözünür ve mineral matrikste bulunduğu düşünülebilir. Bu fazda, metallerin mutlak konsantrasyonları, antropojenik girişlerden etkilenmez. Ağır metalle kirlenmiş sedimanların, kalıntı fazında toplam metal konsantrasyonuna göre en yüksek %80-92 Al ve %74-90 Fe, en düşük ise %17-62 Mn %41-53 Pb, %40-68 Ni, ve %47-55 Cu metalleri geri alınmıştır. Aluminyum ve demir, yerkabuğunda en fazla bulunan ve kil minerallerinin kristal yapısına güçlü olarak bağlı metallerdir. Bu fazda, Al ve Fe'in geri alınabilirliğinin yüksek olması, bu elementlerin litojenik kaynaklı olduğunun bir

göstergesidir (Kelderman ve Osman, 2007; Alomary ve Belhadj, 2007). Diğer metaller ise bu fraksiyonda örnekleme alanlarındaki metallerin değişiklik göstermesi, sedimanların, partikül büyüklüğüne ve minerolojisine bağlı olarak değişim göstermektedir. Bu çalışmada, istasyonların çoğunda, toplam metallerin yaklaşık %50'sinden daha fazlası kalıntı fazından geri alınmıştır. S5 istasyonu sedimanlarında, Al, Fe, Cu, Cr, Cd, Zn, Ni, Pb, Mn ve Sr metallerinin %70-80'ninden fazlası kalıntı fazından geri alınmıştır. Bu konuda, Martin ve ark. (1998), Singh ve ark. (1999), Tokathoğlu ve ark. (2000), Riba ve ark. (2004), Caplat ve ark. (2005), Li ve ark. (2000), Sahuquillo ve ark. (2003), Gao ve ark. (2008) yaptıkları çalışmalarda benzer sonuçlar bulmuşlardır. Bu fazda, sediman örnekleme istasyonlarında, Tessier ardışık ekstraksiyon yöntemi kullanılarak, kalıntı fazında alınan metallerin, ağır metal giderim oranlarına göre:

S1: Al>Fe>Zn>Cd>Cr<Sr>Mn>Cu>Pb>Ni

S2: Fe>Al>Zn>Cd>Cr>Cu>Pb>Ni<Sr>Mn

S3: Al>Fe>Zn>Cd>Cr<Ni>Pb>Cu>Sr>Mn

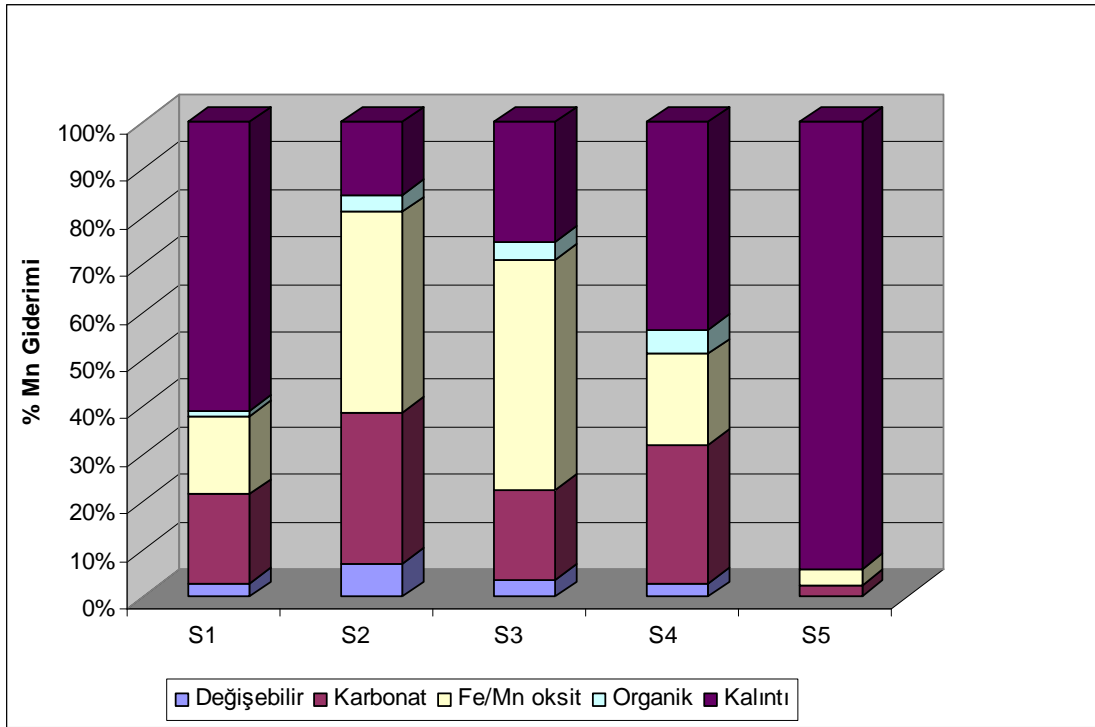
S4: Fe>Al>Cr>Cd>Zn>Cu>Ni>Pb>Mn>Sr

S5: Al>Mn>Cr>Cu>Sr>Ni>Fe>Zn>Pb>Cd (Şekil 6.32-6.41).

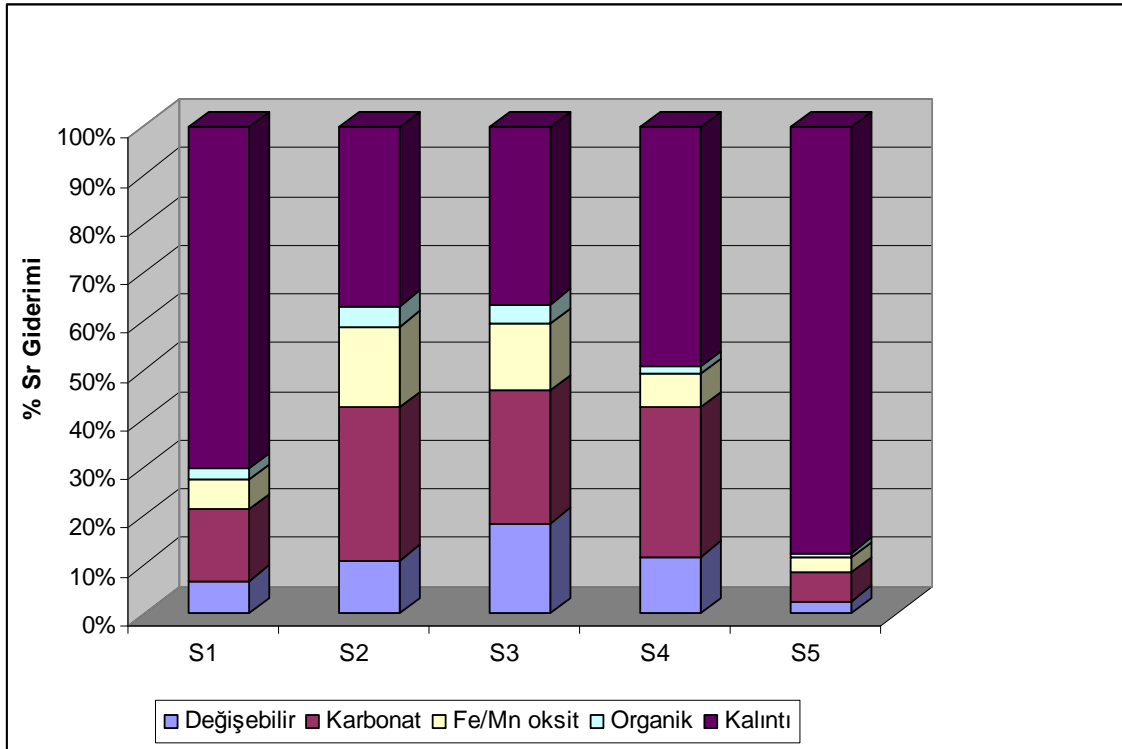
Sonuç olarak, Tessier ve ark. (1979) göre uygulanan ardışık ekstraksiyon metoduyla belirlenen F1, F2, F3, F4 ve F5 fazında, metallerin hareketliliğine bağlı olarak, toplam içeriğine göre sedimandan ağır metallerin giderimi: Kalıntı >Fe-Mn oksidasyon > organik > karbonat >değişebilir fazlar olduğu belirlenmiştir. Çizelge 6.28'de uygulanan ardışık arıtım yöntemi ile Yeşilirmak, Abdal, Kızılırmak, Mert ve Kurupelit mevki deniz sedimanlarına göre, Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn, Mn ve Sr metallerinin herbirinin, kirlenmiş sedimanlardan ortalama olarak ağır metal giderim oranları verilmiştir. Bu çalışma kapsamında belirlenen ağır metalle kirlenmiş sediman örneklerinde, toplam metal içeriğine göre, %83-127 Kızılırmak, %92-123 Mert ırmağı, % 83-112 Kurupelit deniz sedimanları, %84-106 Yeşilirmak ve %91-105 Abdal ırmağı sedimanlarından ağır metal giderimi sağlanmıştır

Çizelge 6.28. Ağır Metalle Kirlenmiş Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi ile Ortalama Ağır Metal Giderim Oranları (%)

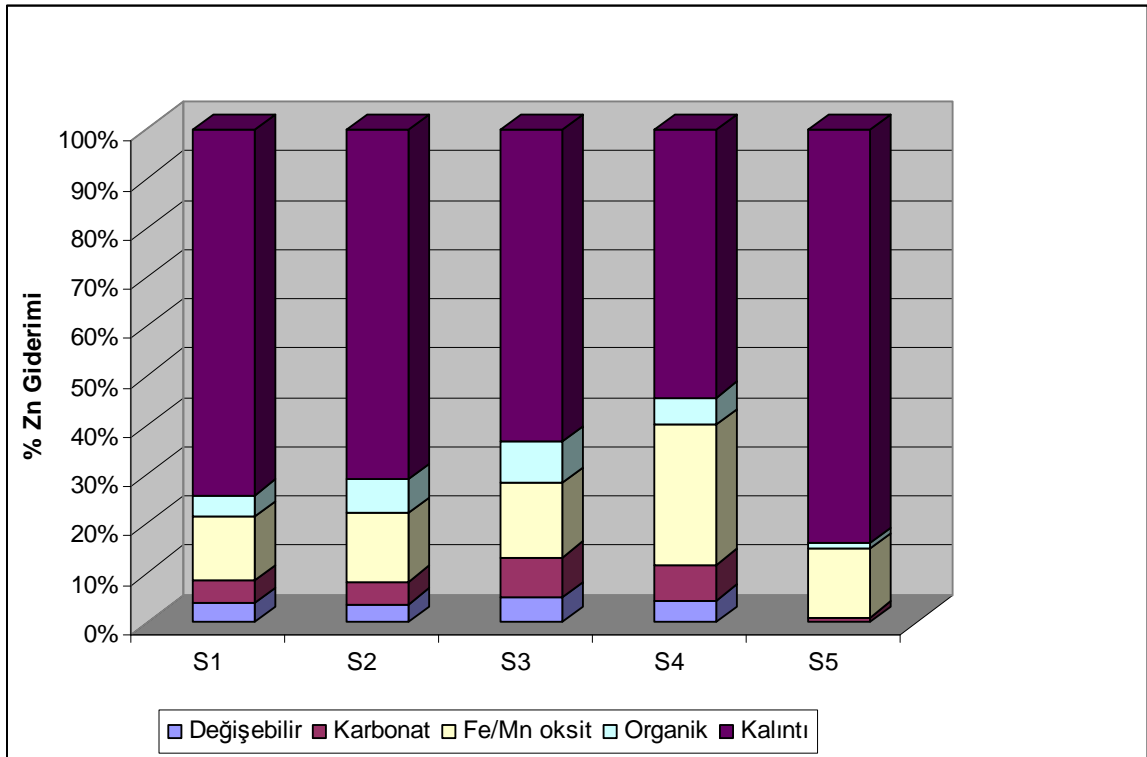
Örnekleme İstasyonları	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn	Mn	Sr
Yeşilirmak	100	94	84	88	97	106	78	106	103	96
Abdal ırmağı	91	97	94	91	104	105	75	105	114	81
Mert ırmağı	94	92	101	107	94	123	107	122	104	95
Kızılırmak	86	109	107	104	100	127	75	127	86	83
Kurupelit	112	83	93	101	89	89	102	89	102	102
Ortalama % Giderim	97	95	96	98	97	110	88	110	102	97



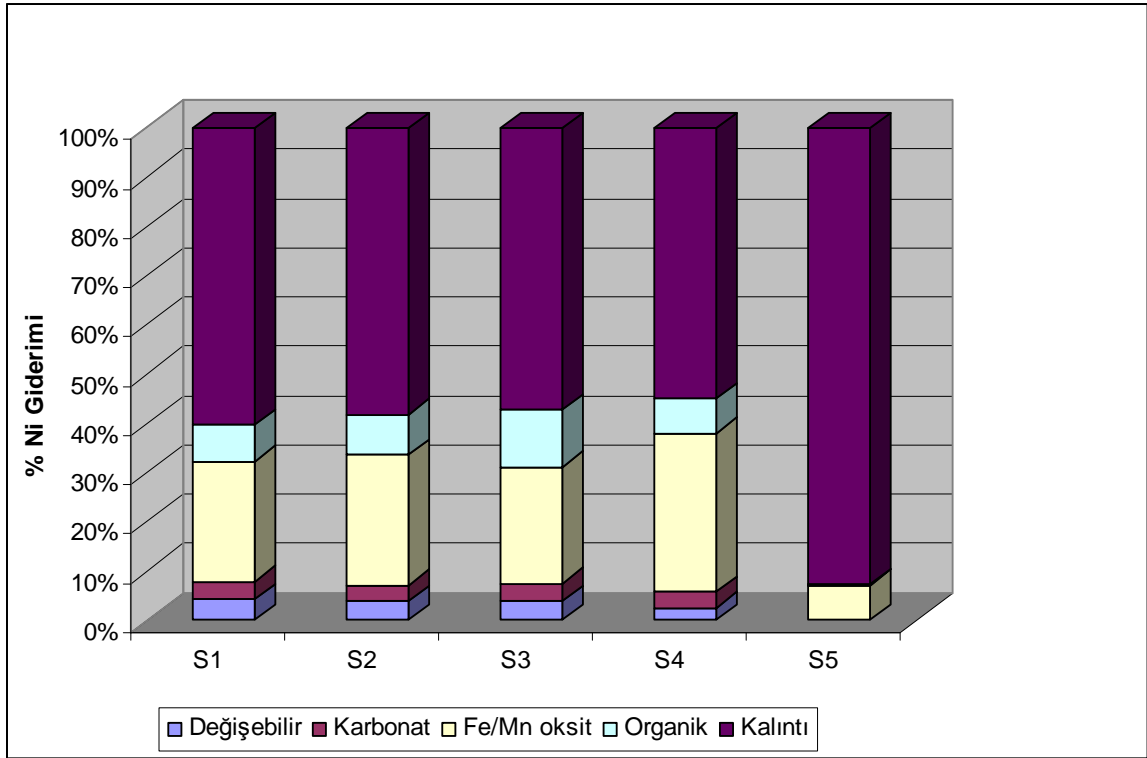
Şekil 6.32. Orta Karadeniz Irmak ve Deniz Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi ile %Mn Giderimi



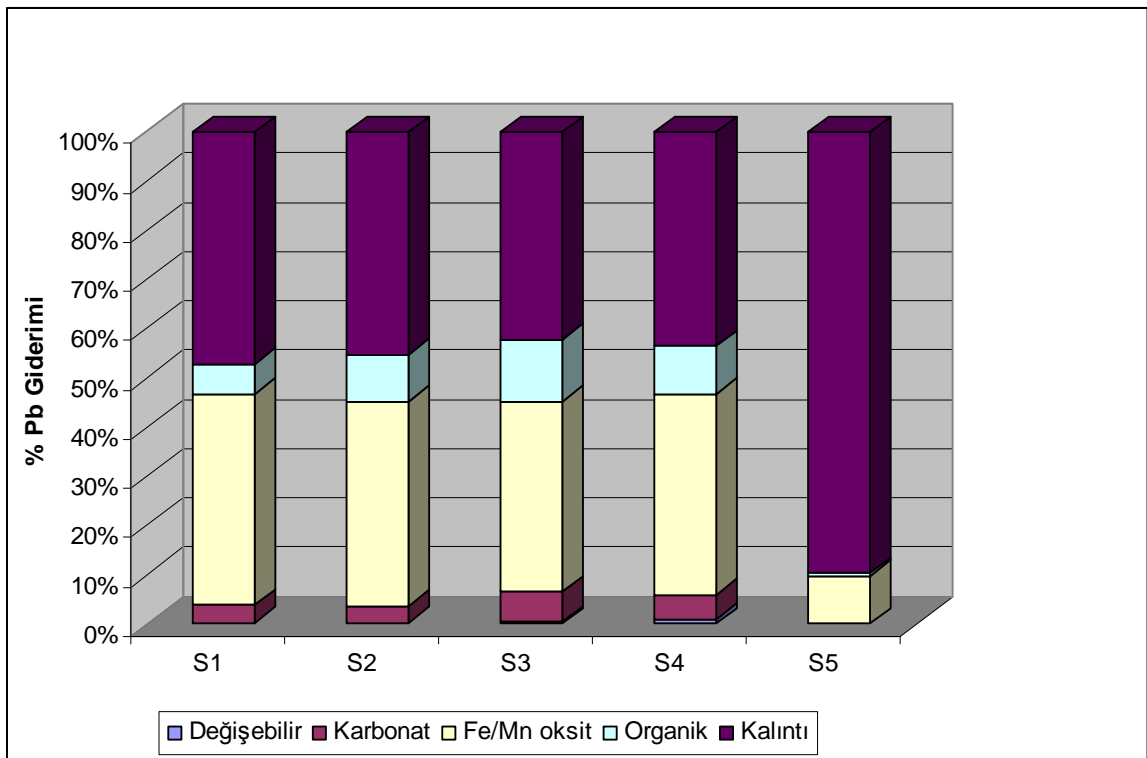
Şekil 6.33. Orta Karadeniz Irmak ve Deniz Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi ile %Sr Giderimi



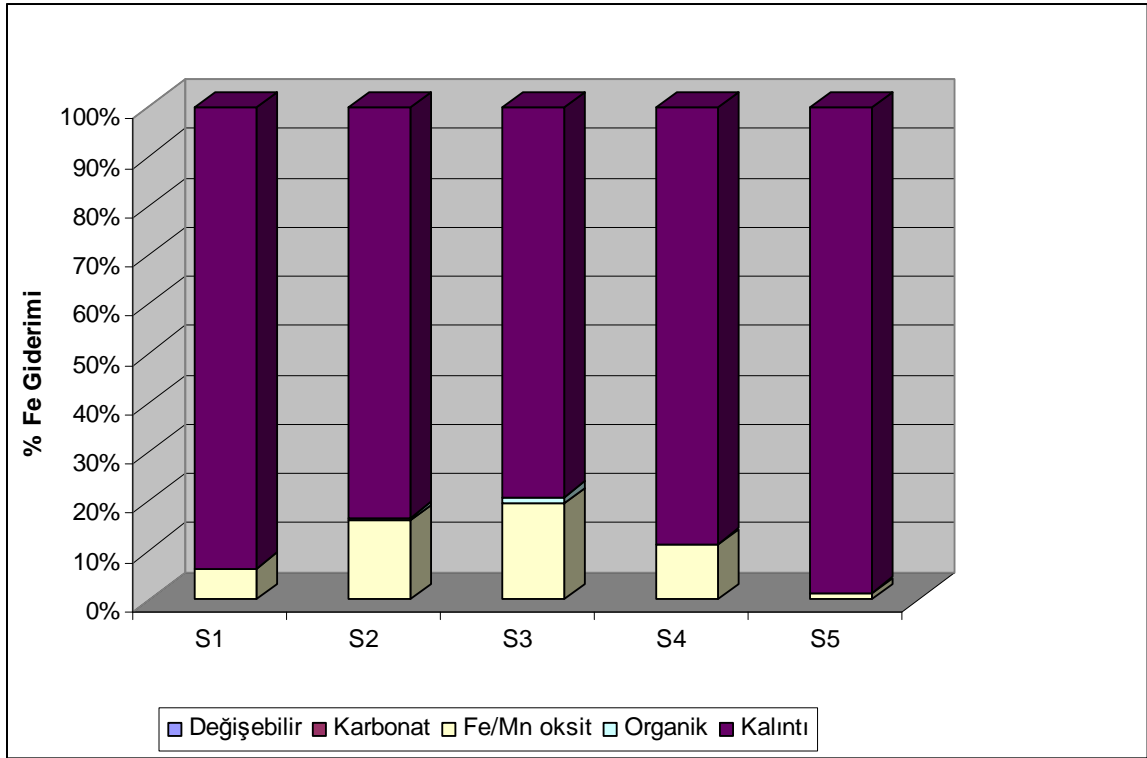
Şekil 6.34. Orta Karadeniz Irmak ve Deniz Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi ile %Zn Giderimi



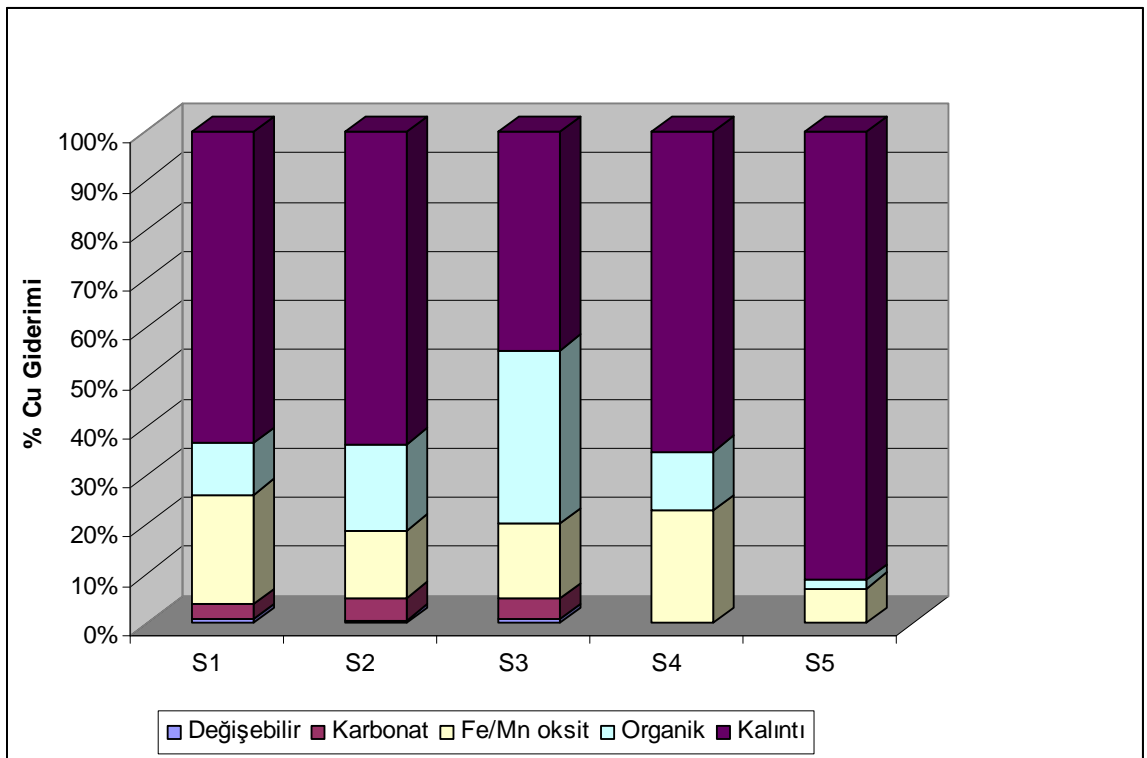
Şekil 6.35. Orta Karadeniz Irmak ve Deniz Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi ile %Ni Giderimi



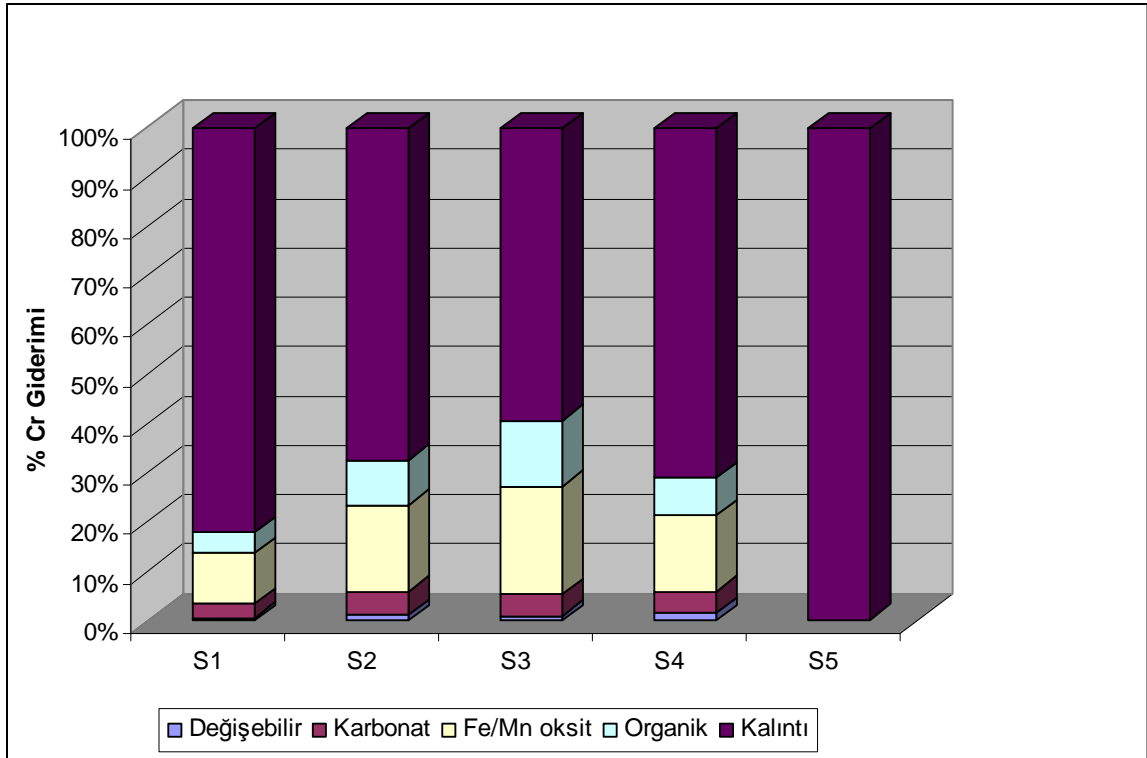
Şekil 6.36. Orta Karadeniz Irmak ve Deniz Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi ile %Pb Giderimi



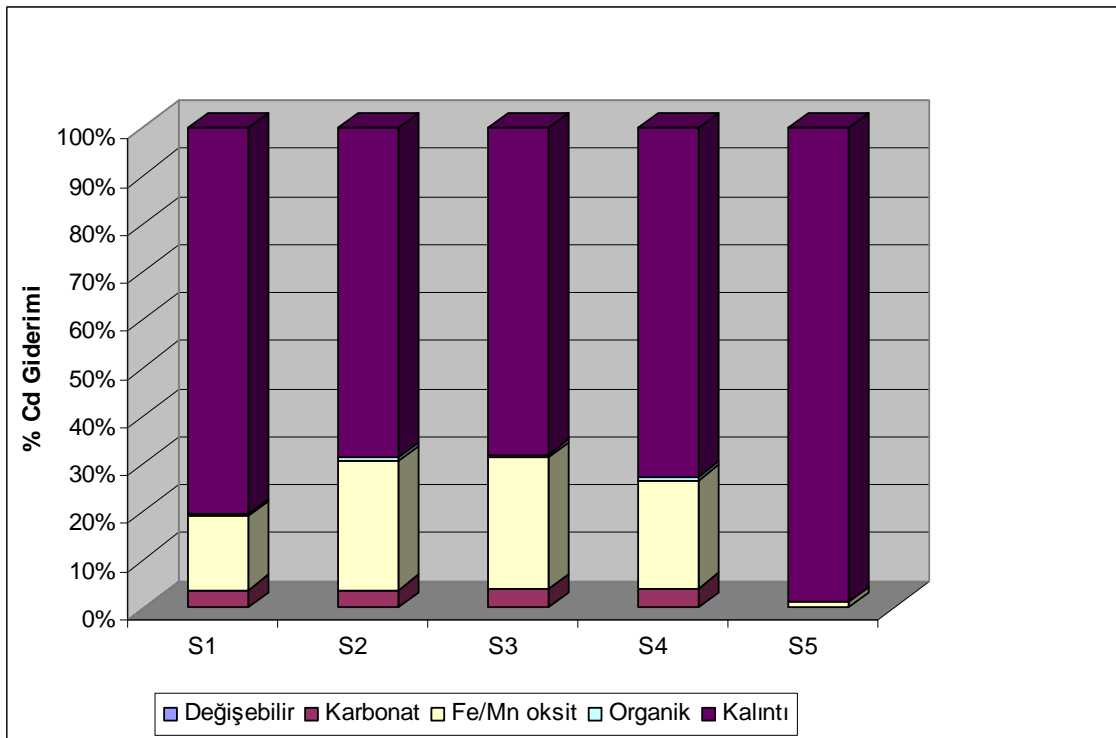
Şekil 6.37. Orta Karadeniz Irmak ve Deniz Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi ile %Fe Giderimi



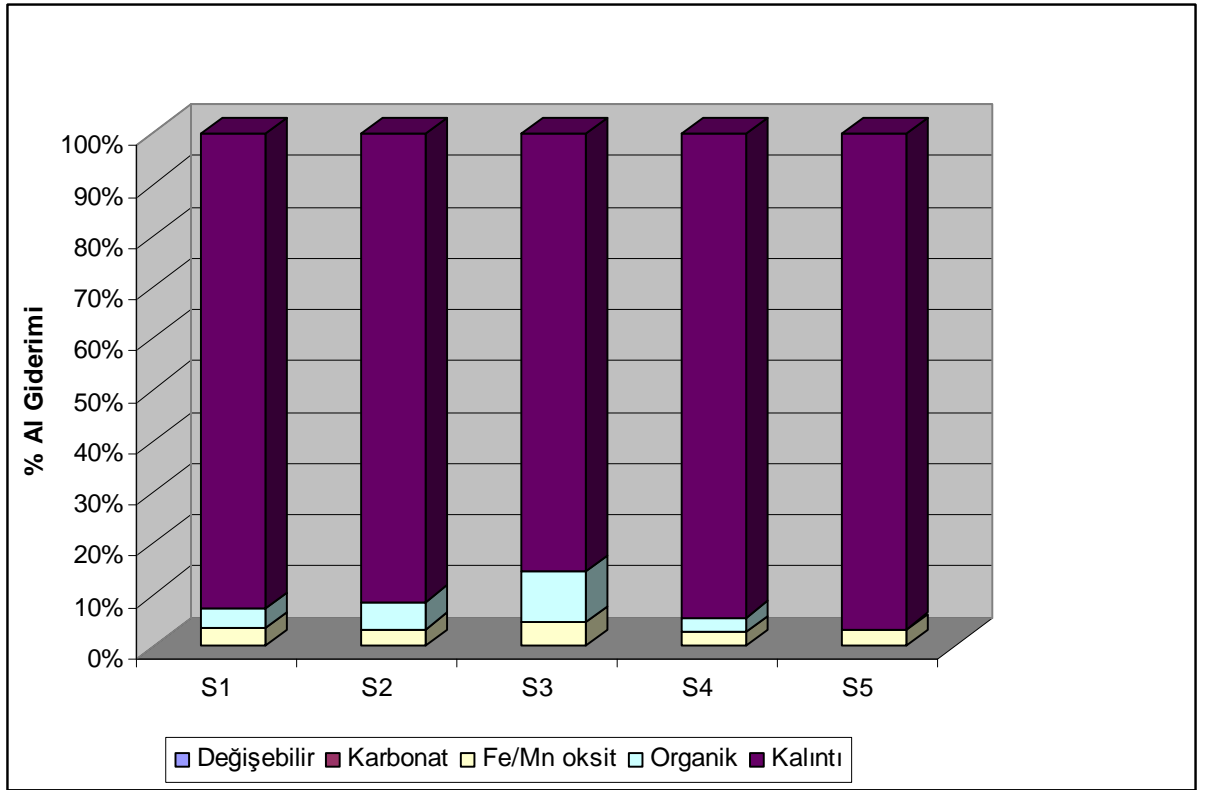
Şekil 6.38. Orta Karadeniz Irmak ve Deniz Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi ile %Cu Giderimi



Şekil 6.39. Orta Karadeniz Irmak ve Deniz Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi ile % Cr Giderimi



Şekil 6.40. Orta Karadeniz Irmak ve Deniz Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi ile %Cd Giderimi



Şekil 6.41. Orta Karadeniz Irmak ve Deniz Sediman Örneklerinde Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi ile %Al Giderimi

6.5. Potansiyel Özütleme Yöntemi Sonuçları

Doğal çevresel şartlar altında ağır metalle kirlenmiş Yeşilirmak, Abdal ırmağı, Mert ırmağı, Kızılırmak ve Kurupelit sediman örneklerinde, potansiyel özütleme yöntemi Bölüm 5.3.2’de anlatıldığı gibi (Standart Özütleme Yöntemi, pH 4 (NEN 7341, 1994) gerçekleştirilerek, sedimandan özütlenebilen metal miktarları belirlenmeye çalışılmıştır.

Sedimanlarda ağır metallerin özütlenebilmesi, sedimanların fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır (Ma ve Rao, 1997). Sedimanların mineral fazları (değişebilir faz), ağır metallerin özütleme kimyasını kontrol etmekte ve ağır metallerin sedimandan özütlenebilmesi büyük değişik sorpsiyon proseslerin kontrolünde olmaktadır (Singh ve ark., 2000).

Potansiyel özütlemenin değerlendirilmesinde, sediman yapısındaki formlarda bulunan ağır metaller açığa çıkarak, sedimandan ağır metallerin giderilmesi sağlanmaktadır ve eğer bu durum doğal çevresel şartlarda oluşursa sucul sistem için çok

riskli çevresel şartların olduğunu göstermektedir. Potansiyel metal özütlenme yönteminde sıvı/katı oranı(L/S) 100 ve sabit pH 4 seçilerek katıdan metallerin ekstrakte edilmesi sağlanmaktadır. Bu yöntemin ekstraksiyonunda, pH 4 değerinin seçilmesinin nedeni riskli çevresel şartların olduğu durumları temsil etmektedir. Ayrıca bu yöntemle, kirlenmiş sedimanların taranması ve düzenlenmesi çalışmalarında metallerin sedimandan geri salınımını belirleme ve oluşabilecek çevresel risklerin belirlenmesi ve değerlendirilme çalışmaları da yapılmaktadır.

Bu çalışma kapsamında, ağır metalle kirlenmiş Yeşilirmak, Abdal ırmağı, Mert ırmağı, Kızılırmak ve Kurupelit mevki deniz sedimanlarından Kış, İlkbahar ve Sonbahar mevsimlerinde alınan sediman örneklerinde, potansiyel özütlenme yöntemi ile toplam metal sonuçlarına göre, sedimandan geri alınabilen metallerin konsantrasyonları belirlenerek, sonuçlar Çizelge 6.29'da verilmiştir. Ağır metalle kirlenmiş sediman örneklerinde potansiyel özütlenme yöntemiyle Cu (9.00-222.22 mg/kg) ve Ni (12.87-176.00 mg/kg)'un geri alınabilirliği Al (4.70-415mg/kg) ve Fe (11.80-92.80 mg/kg)'e göre daha yüksek bulunmuştur. Bunun nedeni, Al ve Fe yer kabuğunun doğal yapısında çok fazla bulunan ve doğal sediman tabakasında özellikle kalıntı fazına bağlı olduğu için, bu metallerin hareketliliği Cu ve Ni'e göre daha düşük olması giderim verimini etkilemektedir.

Yeşilirmak, Abdal, Kızılırmak, Mert ve Kurupelit mevki deniz sedimanlarından ağır metallerin iyileştirilmesi için, uygulanan potansiyel özütlenme yöntemi ile Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn, Mn ve Sr metallerinin herbirinin, kirlenmiş sedimanlardan ortalama olarak ağır metal giderim konsantrasyonları Çizelge 6.30'da verilmiştir. Bu çalışma kapsamında belirlenen ağır metalle kirlenmiş sediman örneklerinde, toplam metal içeriğine göre, S1 istasyonunda ortalama, %51 Ni %48 Cu, %20 Pb, %17 Cd ve Cr, %18 Zn, %4 Sr, %1 Mn, ve <%1 Al ve Fe; S2 istasyonunda %56 Ni %51 Cu, %26 Cd, %23 Cr, %21 Mn, %19 Zn, %18 Pb, %11 Sr, ve <%1 Al ve Fe; S3 istasyonunda, %52 Cu, %29 Pb %27, %28 Zn, %28 Cd, %25 Ni, %18 Cr, %31 Mn, %21 Sr, ve <%1 Al ve Fe; S4 istasyonunda %47 Cu, %37 Ni, %25 Pb %23, %25 Zn, %21 Cd ve Cr %21, %21 Sr ve %7 Mn, S5 istasyonunda, %45 Cu, %30 Ni, %22 Cr, %21 Pb, %17 Cd, %13 Sr, %4 Mn ve <%1 Al ve Fe olarak bulunmuştur (Şekil 6.42-6.44). Bu çalışma istasyonlarındaki sedimanlarda Al ve Fe giderim veriminin düşük olmasının nedeni, en fazla yer kabuğunda ve sedimanların kalıntı fazında bulunmaları nedeniyle hareketlilikleri diğer metallere göre daha azdır (Yuan ve ark., 2004). Çünkü, Al ve Fe

ancak sedimanın kalıntı fazından güçlü asit sindirim ile geri alınabilmektedir (Sahuquillo, 2003).

Potansiyel özütlenme testlerinde pH'a bağlı olarak, sedimanın redoks potansiyeli, tamponlama kapasitesi, kimyasal yapısı, su fazı kompozisyonu/iyonik uzunluğu, toplam kompozisyonu, çözülmüş organik karbon içeriği (ÇOK) ve sıcaklık gibi faktörler metallerin geri salınımını etkilemektedir (Van Der Sloot, 2004). Bu nedenle, ayrıca bu çalışmada, kirlenmiş sedimanların iyileştirilmesi için kullanılan potansiyel özütlenme yöntemi (pH 4), İlkbahar mevsiminde alınan sediman örnekleri seçilerek, pH değişimine bağlı olarak, ağır metal giderim verimi araştırılmıştır. Yeşilirmak, Abdal, Kızılırmak, Mert ve Kurupelit mevki deniz sedimanlarından özütlenme yöntemini farklı pH'larda deneme çalışmaları yapılmış, Şekil 6.45'de Yeşilirmak, Şekil 6.46'da Abdal ırmağı, Şekil 6.47'de Mert ırmağı, Şekil 6.48'de Kızılırmak ve Şekil 6.49'da ise Kurupelit mevki deniz sediman örneklerinin pH 4, pH 5, pH 7, pH 10, pH 11.5 da özütlenebilen Al, Mn, Sr, Fe ve Cu miktarları ile potansiyel özütlenme sonucu elde edilen metal konsantrasyonları ve toplam metal içeriklerinin karşılaştırılması görülmektedir. pH 5'de Mn (34.60-246.00 mg/kg), Sr (31.00-82.00 mg/kg), Fe (42.00-57.00 mg/kg), Cu (1.68-3.72 mg/kg) ve Al (22.00-59.20 mg/kg), pH 7'de, Mn (3.30-17.80 mg/kg), Sr (14.60-16.50 mg/kg), Fe (45.00-78.00 mg/kg) ve Al 32.10-59.50 mg/kg), pH 10'da Al (69.10-293.5 mg/kg) ve Fe (31.50-218.00 mg/kg), pH 11.5'de ise Al (118.00-493.00 mg/kg), Fe (17.70-82.00 mg/kg), Cu (1.175-4.938 mg/kg) ve Mn (0.90-5.40 mg/kg) metalleri farklı konsantrasyonlarda geri alınabilmektedir. Bu çalışma sonucunda, ağır metalle kirlenmiş sedimanlarda, farklı pH'larda potansiyel özütlenme yöntemi uygulanması sonucunda Al, Fe, Sr, Mn ve Cu metallerinin giderim verimini etkilediği söylenebilir. Bu çalışma sonucunda, örnekleme istasyonlarından alınan sedimanlarda potansiyel özütlenme yöntemi uygulamasında pH değeri artıkça ağır metal giderim oranının her bir metalin özelliğine bağlı olarak değiştiği söylenebilir (Şekil6.45-6.49). Doğal sedimanlarda veya kirlenmiş sedimanların tarama alanlarında, metallerin çözünürlülüğü, sedimanların iç fazlarında veya sedimanların oksidasyonu ile değişen, desorpsiyon veya çözünme proseslerinde direk pH ile ilişkilidir (Tack ve ark., 1996).

Bu çalışma kapsamında, Potansiyel Özütlenme Yöntemine (NEN 7341, 1994) metoduyla belirlenen, metallerin hareketliliğine bağlı olarak, toplam içeriğine göre sedimandan ağır metallerin giderimi: Cu>Ni>Cd>Cr>Zn>Mn>Sr>Al>Fe olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmaya benzer olarak Singh ve ark. (2000) Belçika'da Lys ırmağı

sedimanlarında ve taranmış sedimanların boşaltıldığı Geuzen bölgesinde, potansiyel özütme yöntemiyle, hem kirlenmiş sedimanlardan ağır metal giderimi hem de tarama sonucu ağır metallerin çevrede oluşturabileceği riskleri değerlendirmek için yaptıkları çalışma sonucunda, Cd, Ni, Mn, Zn ve Cu (toplam metal içeriğine göre %19-81) metalleri ile As, Sr, Al ve Fe (toplam metal içeriğine göre %1-18) metalleri ile karşılaştırıldığında da potansiyel olarak özütlenilme oranı nispeten daha yüksek bulmuşlardır. Oksik veya orta indirgen asidik çevrelerde As, Al ve Fe daha az çözünmekte ve nispeten kil mineralleri üzerine güçlü olarak bağlıdırlar (Lievens, 1991).

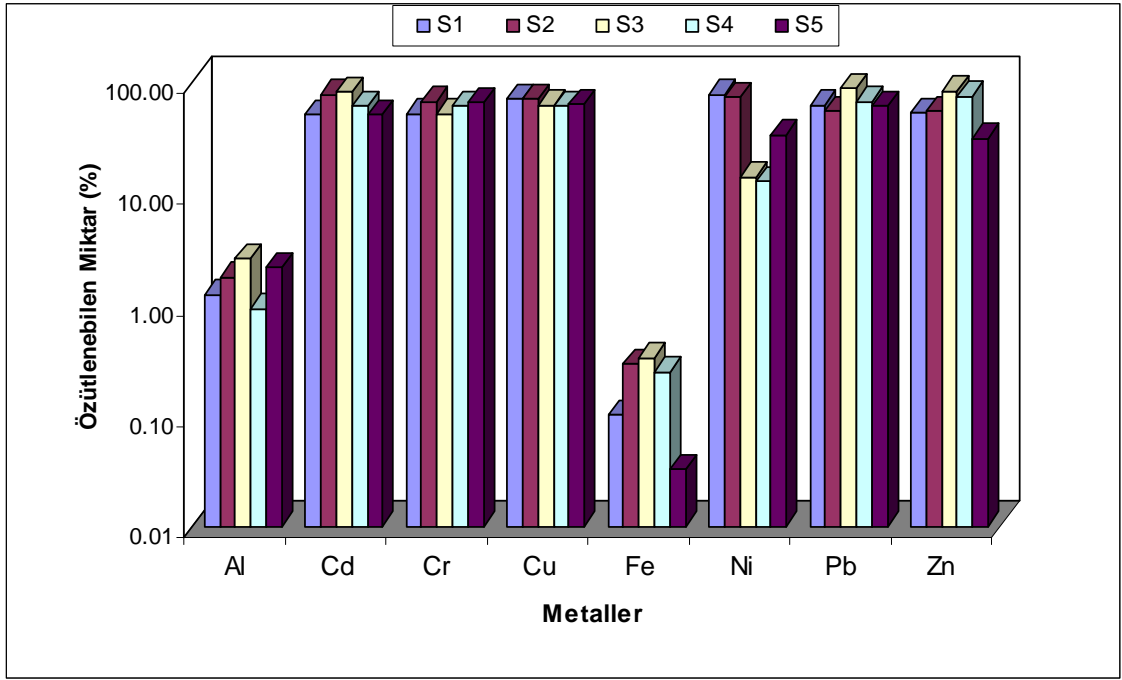
Sonuç olarak, ağır metalle kirlenmiş Yeşilirmak, Abdal, Kızılırmak, Mert ve Kurupelit mevki deniz sedimanlarında uygulanan potansiyel özütme yöntemi ile hem ağır metallerin iyileştirilmesi hem de doğal ortamlarında bulunan sedimanlarda metallerin serbestlik derecelerine bağlı olarak oluşturabilecekleri çevresel risklerin belirlenme ve değerlendirmesi çalışmaları da yürütülmeye çalışılmıştır.

Çizelge 6.29. Sedimanda Potansiyel Özütleme Yöntemi ile Geri Alınabilen Metal Miktarları (mg/kg kuru ağırlık)

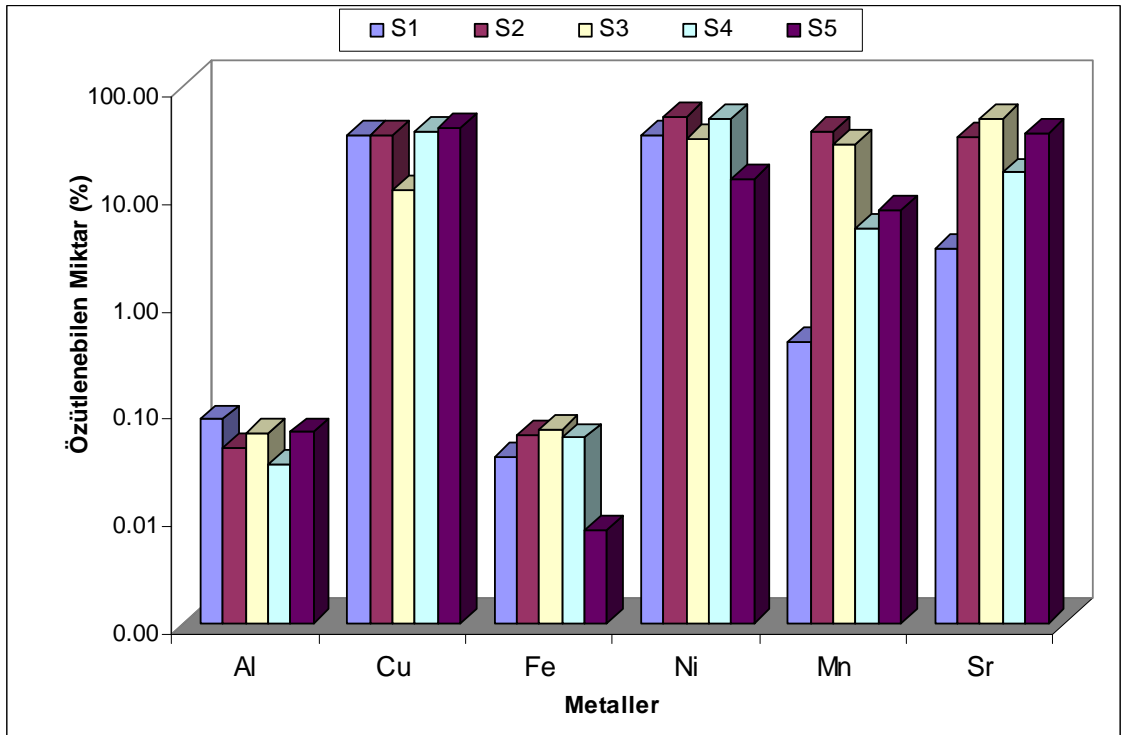
Örnekleme İstasyonları	Al	Cu	Ni	Fe	Mn	Sr	Pb	Zn	Cr	Cd	Σ Özütlenebilen Metaller
Kış (2007)											
S1	370.00±0.10	187.00±0.20	167.00±0.30	79.76±0.35	NA	NA	44.40±	41.10±0.21	91.00±0.29	14.50±0.22	994.76
S2	389.00±0.12	200.00±0.22	176.00±0.40	85.00±0.42	NA	NA	48.20±	43.20±0.24	96.00±0.20	16.50±0.23	1053.9
S3	415.00±0.70	120.00±0.32	18.50±0.10	89.90±0.50	NA	NA	51.80±	44.90±0.10	45.00±0.86	18.60±0.10	860.70
S4	409.00±0.50	110.00±0.10	18.10±0.11	89.40±0.2	NA	NA	51.40±	34.80±0.30	50.00±0.75	12.30±0.09	753.20
S5	428.00±0.40	222.20±0.23	90.00±0.25	92.80±0.33	NA	NA	54.00±	46.20±0.44	105.0±0.70	19.80±0.18	858.00
İlkbahar (2007)											
S1	28.40±0.38	20.00±0.35	34.00±0.44	40.40±0.46	5.90±0.08	11.40±0.23	<0.0420	<0.0018	<0.0071	<0.0027	140.15
S2	11.70±0.08	14.89±0.28	44.00±0.45	18.50±0.20	401.50±8.00	132.00±6.70	<0.0420	<0.0018	<0.0071	<0.0027	622.644
S3	9.90±0.07	21.31±0.32	21.86±0.35	20.40±0.35	139.50±5.00	124.50±5.30	<0.0420	<0.0018	<0.0071	<0.0027	337.524
S4	12.40±0.056	12.00±0.12	56.00±0.5	21.80±0.20	37.60±0.42	53.40±0.90	<0.0420	<0.0018	<0.0071	<0.0027	181.263
S5	11.30±0.09	23.00±0.22	25.96±0.09	21.60±0.30	236.50±4.60	61.10±0.75	<0.0420	<0.0018	<0.0071	<0.0027	356.523
Sonbahar (2007)											
S1	23.70±0.28	25.00±0.17	32.00±0.04	33.70±0.08	30.70±0.12	18.36±0.08	<0.0420	<0.0018	<0.0071	<0.0027	163.510
S2	7.10±0.07	23.00±0.23	24.00±0.08	22.00±0.09	280.70±12.50	110.00±8.75	<0.0420	<0.0018	<0.0071	<0.0027	466.854
S3	32.10±0.35	76.50±0.90	12.87±0.11	33.20±0.24	188.50±9.50	134.50±9.23	<0.0420	<0.0018	<0.0071	<0.0027	477.731
S4	18.80±0.09	20.96±0.18	65.00±0.80	25.00±0.12	156.00±10.50	119.50±7.45	<0.0420	<0.0018	<0.0071	<0.0027	385.314
S5	4.70±0.01	9.00±0.07	70.00±0.72	11.80±0.05	142.50±9.45	45.90±0.95	<0.0420	0.0018	<0.0071	<0.0027	274.963

Çizelge 6.30. Sedimanda Potansiyel Özütleme Yöntemi ile Ortalama Geri Alınabilen Metal Konsantrasyonları (mg/kg kuru ağırlık)

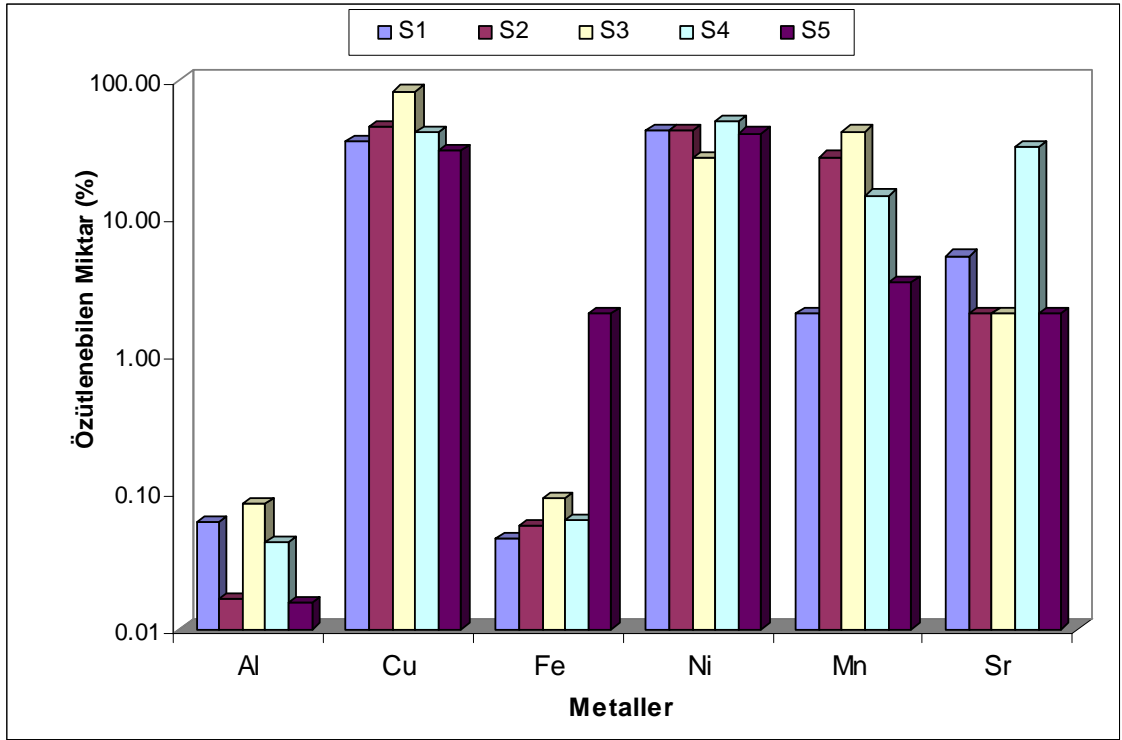
Metaller	S1	S2	S3	S4	S5
Al	140.70	135.93	152.333	146.733	148.00
Cu	77.33	79.30	72.60	7.389	7.407
Ni	77.67	81.33	6.79167	49.0383	61.99
Fe	51.29	41.833	17.75	46.37	42.067
Mn	18.30	227.4	164	96.8	189.5
Sr	14.88	121.00	129.5	86.45	53.50
Pb	14.83	16.0947	17.2947	17.1613	18.028
Zn	13.70	14.401	14.9679	14.9345	15.401
Cr	30.3381	32.0047	34.0048	33.672	35.005
Cd	4.84	5.5018	6.202	6.102	6.602
ΣÖzütlenebilen Metaller	443.869	754.799	656.485	501.00	577.495



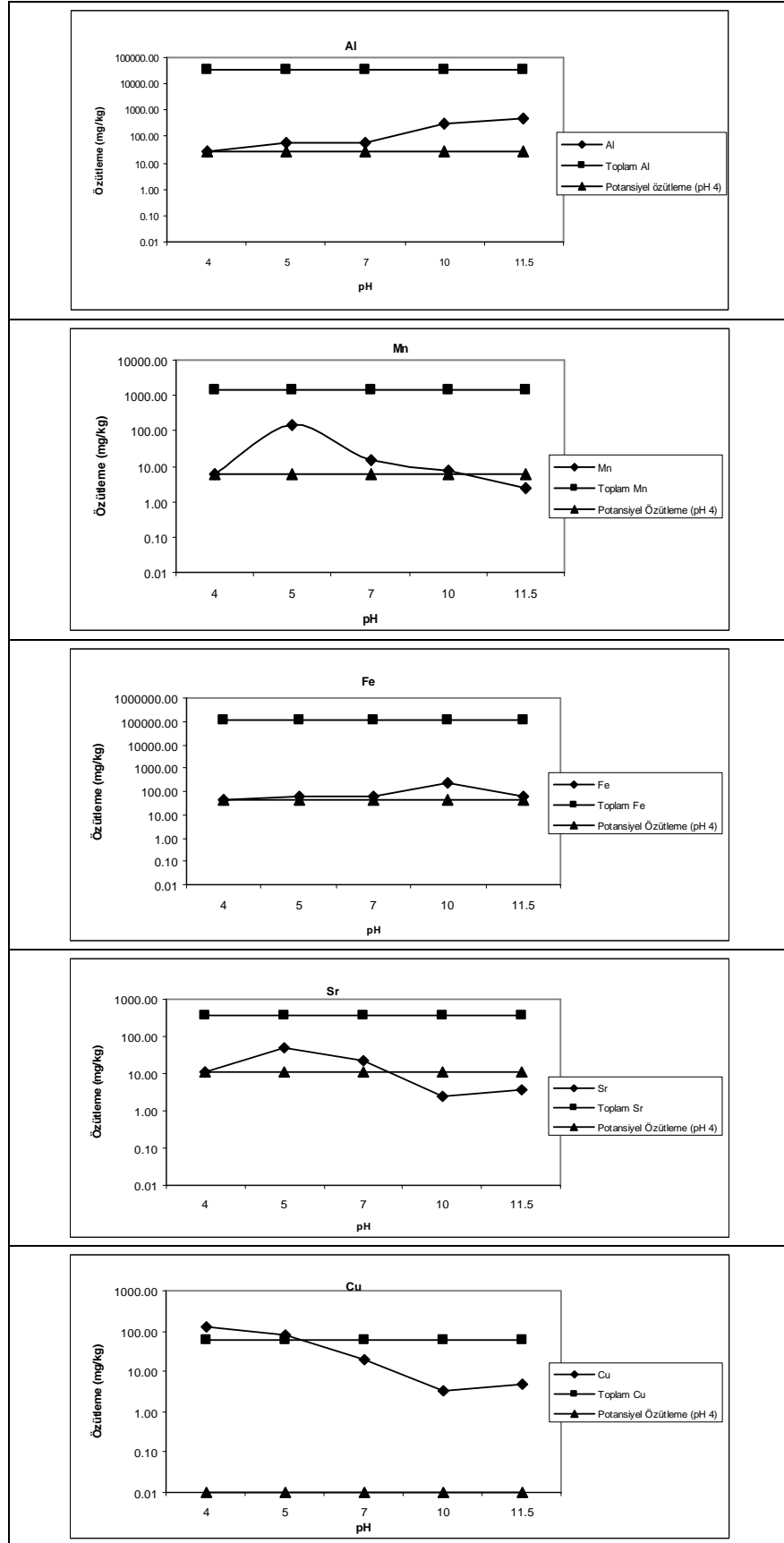
Şekil 6.42. Sediman Örneklerinde Potansiyel Olarak Özütlenebilen % Metal Giderimi (Kış, 2007)



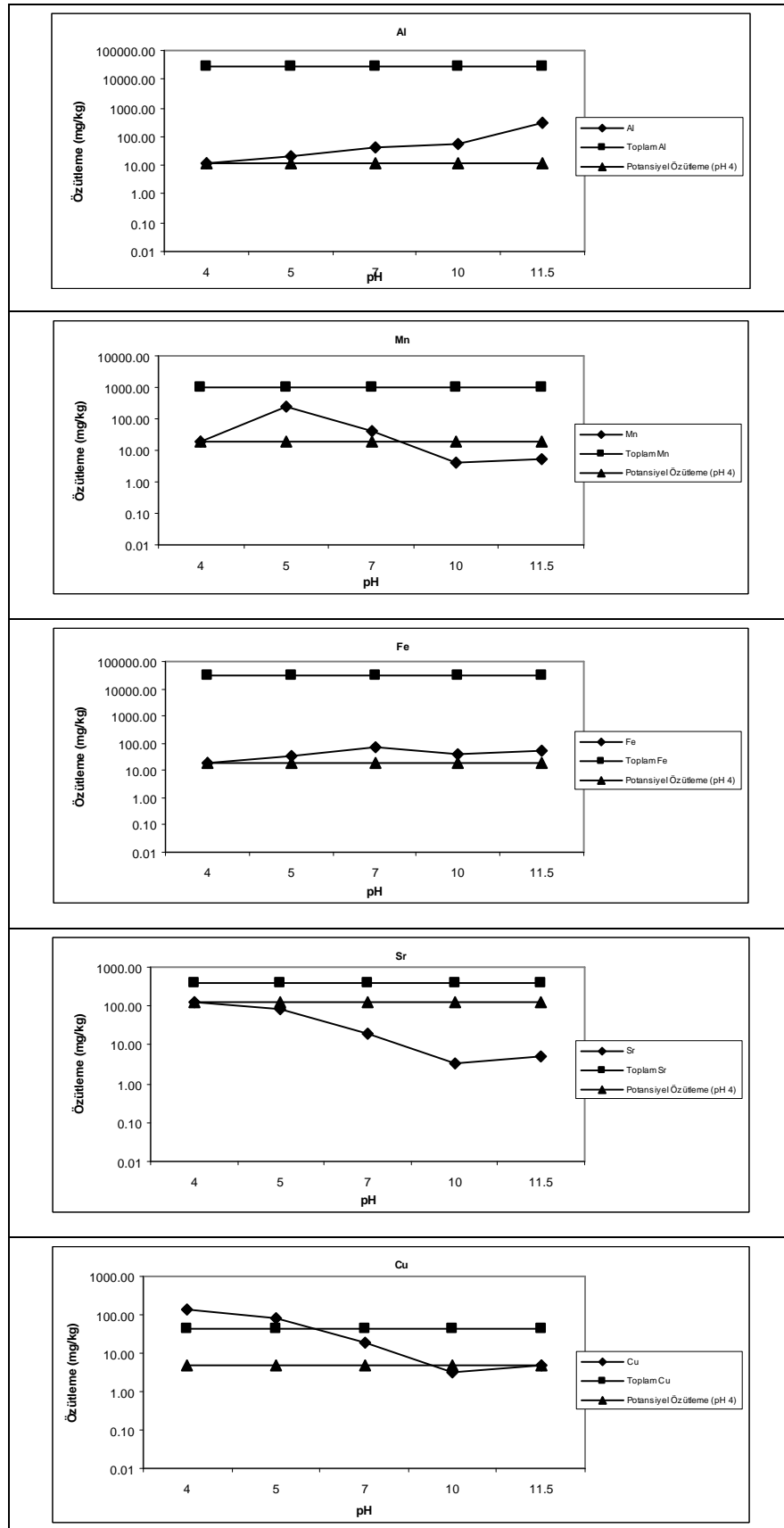
Şekil 6.43. Sediman Örneklerinde Potansiyel Olarak Özütlenebilen % Metal Giderimi (İlkbahar, 2007)



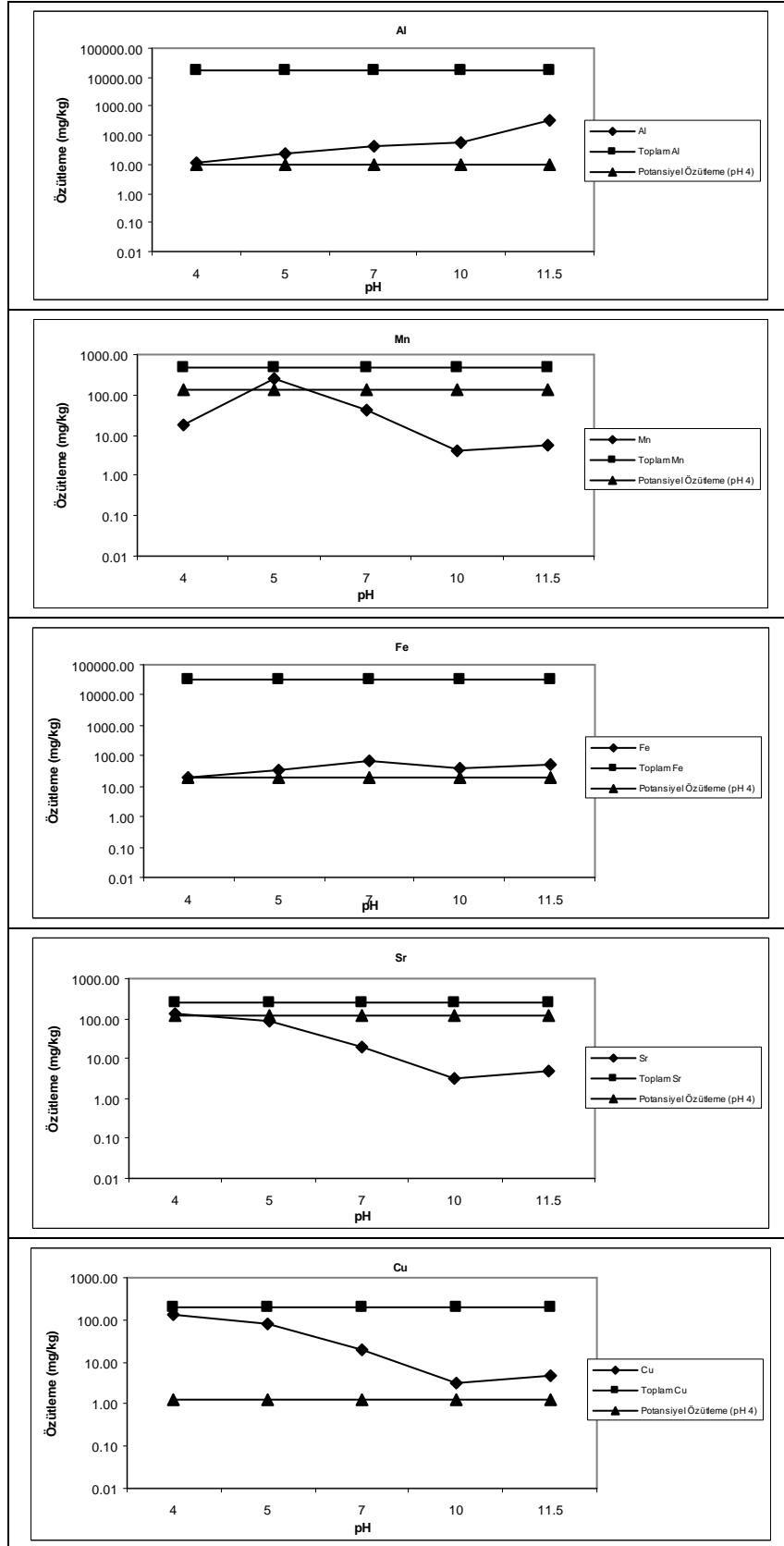
Şekil.6.44. Sediman Örneklerinde Potansiyel Olarak Özütlenilen % Metal Giderimi (Sonbahar, 2007)



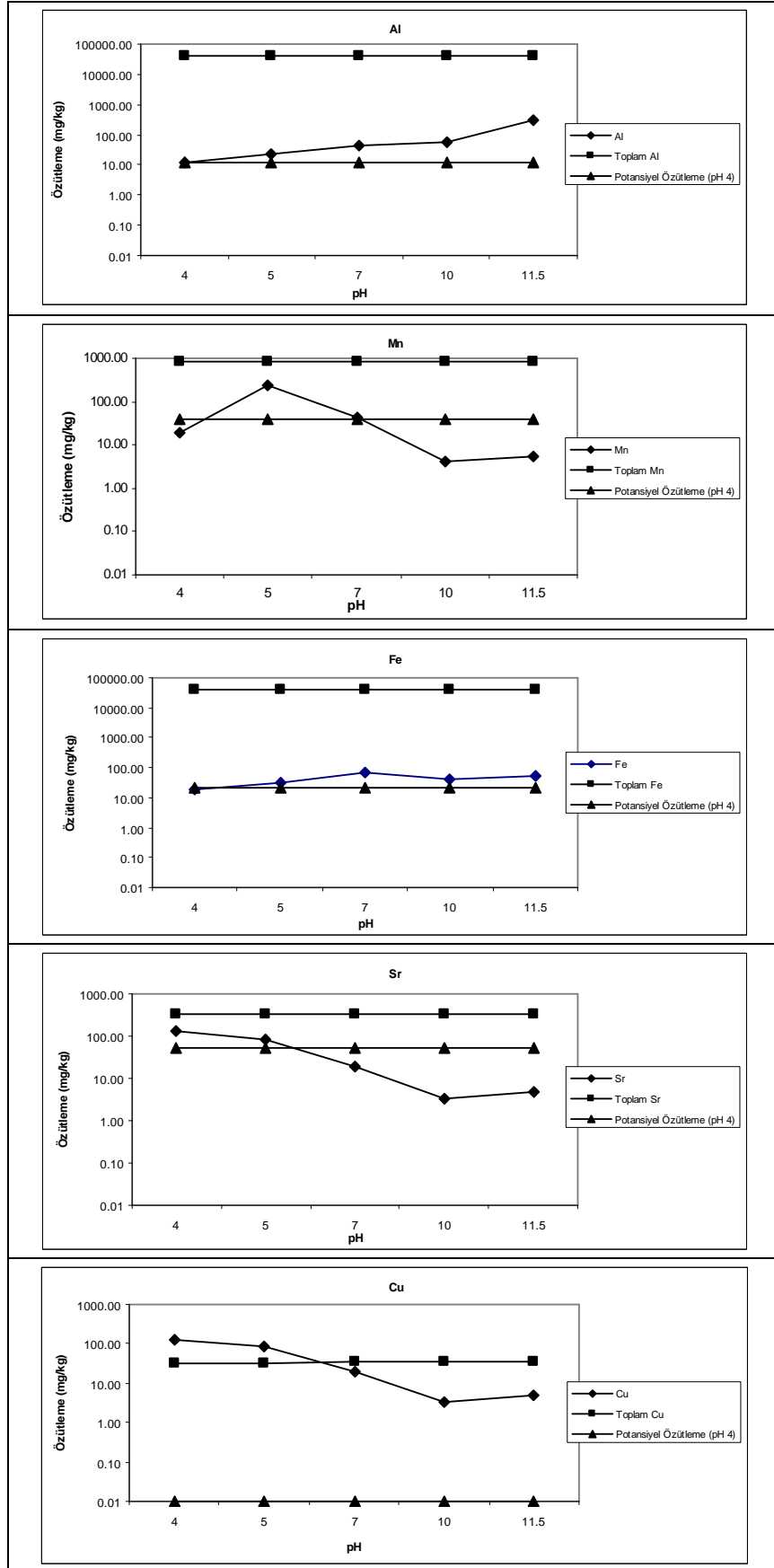
Şekil 6.45. Yeşilırmak Sediman Örneklerinde Özütlenebilen Metal Konsantrasyonları (İlkbahar, 2007)



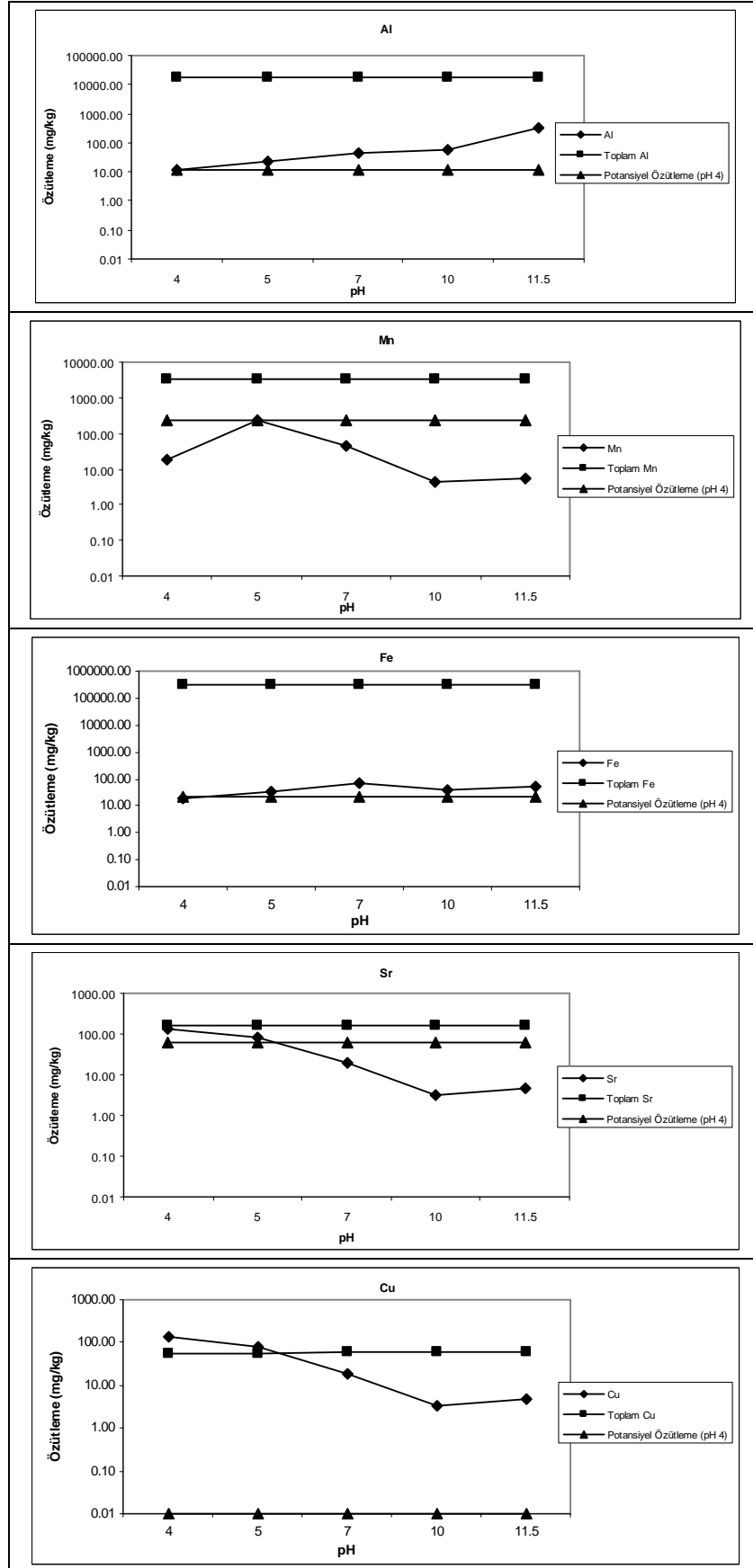
Şekil 6.46. Abdal Sediman Örneklerinde Özütlenebilir Metal Konsantrasyonları (İlkbahar, 2007)



Şekil 6.47. Mert Sediman Örneklerinde Özütlenebilen Metal Konsantrasyonları (İlkbahar, 2007)



Şekil 6.48. Kızırmak Sediman Örneklerinde Özütlenebilen Metal Konsantrasyonları (İlkbahar, 2007)



Şekil 6.49. Kurupelit Sediman Örneklerinde Özütlenebilen Metal Konsantrasyonları (İlkbahar, 2007)

6.6. Katı Yıkama/Ekstraksiyon Yöntemi Sonuçları

Sediman bağlı ağır metaller şelatlı reaktiflerle, desorpsiyon veya çözünme ile sıvı faza geçirilerek ortamdan uzaklaştırılmaktadır (Cesaro, 2006). Sedimanların yıkanması, sediman içindeki kirleticilerin bir yıkama çözültisi ilave edilerek ortamdan uzaklaştırılması prensibine dayanmaktadır. Katı yıkama/ekstraksiyon yöntemi ile topraktan ağır metallerin bu yöntemle giderilmesiyle ilgili birçok bilgi ve çalışma mevcut iken (Lin ve ark., 2001; Chaiyarakasa ve Sriwiriyanuhap, 2004; Dermont ve ark., 2008; Palma ve ark., 2005; Makino ve ark., 2006; Lim ve ark., 2005; Mulligan, 2005; Abumaizar ve Smith, 1999; Meers ve ark., 2007), sediman yıkama arıtımı ile ilgili çok az bilgi ve çalışma (Bordas ve Boureg, 1998; Hakstege, 2004; Cesaro, 2006) mevcuttur. Bu nedenle bu çalışma kapsamında, ağır metalle kirlenmiş sedimanlardan laboratuarda kesikli ve sürekli sistemde kolon çalışması, yıkama çözültisi olarak 0.1 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (indirgeyici reaktif) ve 0.01 M Na_2EDTA (şelatlı reaktif) karışımı (1:1) kullanılarak, ağır metal giderim çalışmaları yapılmıştır. Etilendiamintetraasetik asit (EDTA, nispeten $\log K=17.8$ ve 18.3) gibi, şelatlı reaktiflerin çoğu ağır metallerle kompleks oluşturarak toprak ve sedimandan ağır metallerin giderilmesi için oldukça etkili ve yaygın olarak kullanılanmaktadır, fakat bunlar pahalı reaktiflerdir (Chaiyarakasa ve Sriwiriyanuhap, 2003; Polettini ve ark., 2007). Sodyummetabisülfid ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) ise pahalı olmayan ve kirlenmiş atık, toprak ve sedimanların farklı metal arıtımında indirgeyici bir reaktif olarak kullanılmaktadır.

Ağır metalle kirlenmiş Yeşilirmak, Kızılırmak, Mert, Abdal ve Kurupelit sediman örneklerinde, Bölüm 3.6'da verildiği gibi katı yıkama/ekstraksiyon yöntemi çalışmaları yürütülerek, ağır metallerin sedimanlardan giderimi sağlanmaya çalışılmıştır. Kirlenmiş sediman örneklerinde ağır metal kirliliğini gidermek için, Chaiyarakasa ve Sriwiriyanuhap'a göre (2003; 2004), alınan sediman örneklerinde yıkama yöntemi gerçekleştirilmiştir. Yıkama çözültisinin hacmi ile sediman örneğinin ağırlık oranı sıvı/katı1:10'dur. Tüm ağır metal ölçümleri (Al, Fe, Cu, Cr, Cd, Zn, Ni, Pb, Mn ve Sr metalleri) 3 kez tekrarlanarak ortalama değerleri ve standart sapma değerleri hesaplanmıştır. Katı yıkama/ekstraksiyon sonrası sediman örneklerinde ağır metal analizleri ölçümü ICP-OES cihazı ile yapılmıştır.

Yeşilirmak, Abdal, Kızılırmak, Mert ve Kurupelit mevki deniz sedimanlarından ağır metallerin iyileştirilmesi için, uygulanan Katı yıkama ekstraksiyon yöntemi ile mevsimsel olarak alınan sediman örneklerinde Al, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn ve Mn metallerinin

giderim konsantrasyonları Çizelge 6.31’de ve kirlenmiş sedimanlardan ortalama olarak ağır metal giderim konsantrasyonları ise Çizelge 6.32’de verilmiştir. Ayrıca katı yıkama ve ekstraksiyon yöntemi ile her bir örnekleme noktası için toplam ekstrakte olabilen metal miktarları da belirlenmiştir (Çizelge 6.31-Çizelge 6.32). Bütün sediman örnekleme noktalarından ortalama olarak katı yıkama/ekstraksiyon yöntemi ile 12.083-27.157 mg/kg Al, 33.963-141.927 mg/kg Cu, 207.533-894.333 mg/kg Fe, 27.970-82.157 mg/kg Ni, 0.848-18.200 mg/kg Pb, 102.647-140.110 mg/kg Zn ve 96.633-428.567 mg/kg Mn giderimi sağlanmıştır. Bu örnekleme istasyonlarında toplam ekstrakte edilen metal konsantrasyonlarına göre: Mert ırmağı> Abdal> Kızılırmak> Kurupelit> Yeşilirmak’tır. Özellikle Mert ırmağı (S3) örnekleme istasyonunda, ekstrakte olabilen madde miktarı, diğer örnekleme noktalarına göre yüksektir. Bunun nedeni, S3 sediman örnekleme istasyonunda, Bölüm 6.1’de de tartışıldığı gibi TOK miktarının yüksek olması ve bu sedimanların ince taneli kil minerallerinden oluşması olabilir. Ağır metaller, yüksek organik maddelerle daha etkili adsorpsiyon olur veya daha düşük hidrodinamik şartların olduğu durumlarda ince taneli sedimanlar organik madde ile birleşerek aynı zamanda birikme eğilimi göstermektedir (Davidson ve ark, 2004).

Çizelge 6.31. Sedimanda Katı Yıkama/Ekstraksiyon Yöntemi ile Geri Alınabilen Metaller (mg/kg kuru ağırlık)

Örnekleme İstasyonları	Al	Cu	Ni	Fe	Mn	Pb	Zn	ΣEkstrakte Olabilen Metaller
Kış (2007)								
S1	27.44±0.24	86.21±0.10	31.93±1.20	201.40±3.10	223.40±3.40	<0.0246	20.57±0.40	590.95
S2	10.51±0.15	111.12±0.70	58.00±2.40	276.00±1.00	429.90±4.40	<0.0246	42.66±0.24	928.19
S3	16.81±0.25	113.97±0.60	28.00±1.60	555.1±5.40	82.50±1.00	<0.0246	76.97±0.50	873.35
S4	12.87±0.13	64.77±0.50	105.00±1.50	120.2±1.40	124.10±1.00	<0.0246	16.00±0.40	442.94
S5	7.74±0.12	180.00±2.00	128.00±1.30	93.4±0.80	143.50±0.80	<0.0246	66.00±0.66	618.64
İlkbahar (2007)								
S1	39.63±0.75	23.02±0.60	30.62±0.97	226.8±1.50	178.10±1.30	0.143±0.044	242.44±1.50	740.753
S2	27.47±0.31	8.62±0.05	38.00±0.45	324.9±1.80	323.30±1.40	8.62±0.087	343.78±1.40	1066.316
S3	17.77±0.35	35.63±0.23	26.11±0.12	1394±6.00	94.60±0.40	18.11±0.55	251.34±1.70	1837.56
S4	13.41±0.17	9.46±0.06	42.00±0.23	124.2±1.10	146.20±1.30	0.246±0.087	342.26±1.80	677.776
S5	36.10±0.34	21.16±0.20	72.67±1.20	234.2±1.90	183.00±1.30	2.46±0.09	213.98±1.90	763.57
Sonbahar (2007)								
S1	14.40±0.143	28.77±0.30	21.36±0.45	194.40±1.20	246.70±1.90	5.36±0.16	44.93±0.77	555.92
S2	5.10±0.04	14.17±0.08	18.80±0.23	503.70±3.50	532.50±2.70	1.45±0.09	33.89±0.65	1109.61
S3	13.37±0.36	27.47±0.23	13.60±0.25	733.90±4.40	112.80±0.80	18.29±0.55	42.42±0.24	961.85
S4	9.97±0.01	27.66±0.10	45.55±0.52	198.80±2.20	554.00±2.00	3.43±0.13	22.71±0.36	862.12
S5	8.68±0.29	11.58±0.40	45.80±0.65	97.00±1.90	120.60±0.60	2.46±0.16	56.00±0.53	342.12

Çizelge 6.32. Sedimanda Katı Yıkama/Ekstraksiyon Yöntemi ile Ortalama Geri Alınabilen Metal Metal Konsantrasyonları (mg/kg kuru ağırlık)

Metaller	S1	S2	S3	S4	S5
Al	27.157	14.360	15.983	12.083	17.507
Cu	46.000	44.637	59.023	33.963	141.927
Fe	207.533	368.200	894.333	147.733	141.533
Ni	27.970	38.267	22.570	64.183	82.157
Pb	2.7515	0.848	18.200	1.838	2.460
Zn	102.647	140.110	123.577	126.99	111.993
Mn	216.067	428.567	96.633	274.767	149.033
ΣEkstrakte Olabilen Metaller	556.155	1034.988	1230.32	661.558	646.61

Bu çalışma kapsamında toplam metal içeriğine göre, Şekil 6.50'de Kış mevsiminde, Şekil 6.51'de İlkbahar, Şekil 6.52'de Sonbahar mevsimlerinde alınan sediman örneklerinde, toplam metal içeriğine göre, katı yıkama/ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen sonuçlarla, sedimandan ağır metallerin giderim oranlarına bağlı olarak değişimleri görülmektedir. Bu çalışmada, sediman örneklerinde S1 istasyonunda toplam metal içeriğine göre ortalama %44 Cu, %30 Zn, %29 Ni, % 27 Pb, % 18 Fe, %17 Mn ve %1 Al; S2 istasyonunda, %40 Ni, % 37 Zn, % 24 Pb, %42 Mn, %36 Cu, <% 1 Al ve Fe giderimi bulunmuştur. Sediman örneklerinin toplam metal içeriklerine göre, S3 örnekleme istasyonunda ise % 40 Zn, %35 Pb ve Cu, %29 Ni, %21 Mn, %2 Fe ve %1 Al; S4 örnekleme istasyonunda ise %40 Cu, % 42 Ni, % 28 Mn, % 24 Zn, %18 Pb ve <%1 Al ve Fe giderimi; S5 istasyonunda, %43 Cu, % 37 Ni, %22 Zn ve %7 Pb giderimi bulunmuştur (Şekil 6.53). Buna göre, ağır metalle kirlenmiş bu beş sediman örnekleme istasyonlarından alınan sediman örneklerinde, katı yıkama/ekstraksiyon yöntemi uygulanarak, metallerin hareketliliklerine ve toplam metal içeriğine göre metal giderimi: Cu> Ni> Zn>Pb >Mn >Fe >Al olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara benzer olarak, Sahuquillo ve ark. (2003)'ü ağır metalle kirlenmiş sediman örneklerinde katı yıkama/ekstraksiyon yönteminde EDTA kullanarak, sedimandan en yüksek giderimi Cu (%20-55)~ Pb (%10-50), Zn (%15-40) ve Ni (1%-20) metaller için bulmuştur. Genel olarak, Cu, Ni, Pb ve Zn metalleri sedimanın değişebilir, karbonat, Fe-Mn oksit ve organik fazına bağlı olduğu için; çoğu orta ekstraktantlar, asidik veya kompleksleşme

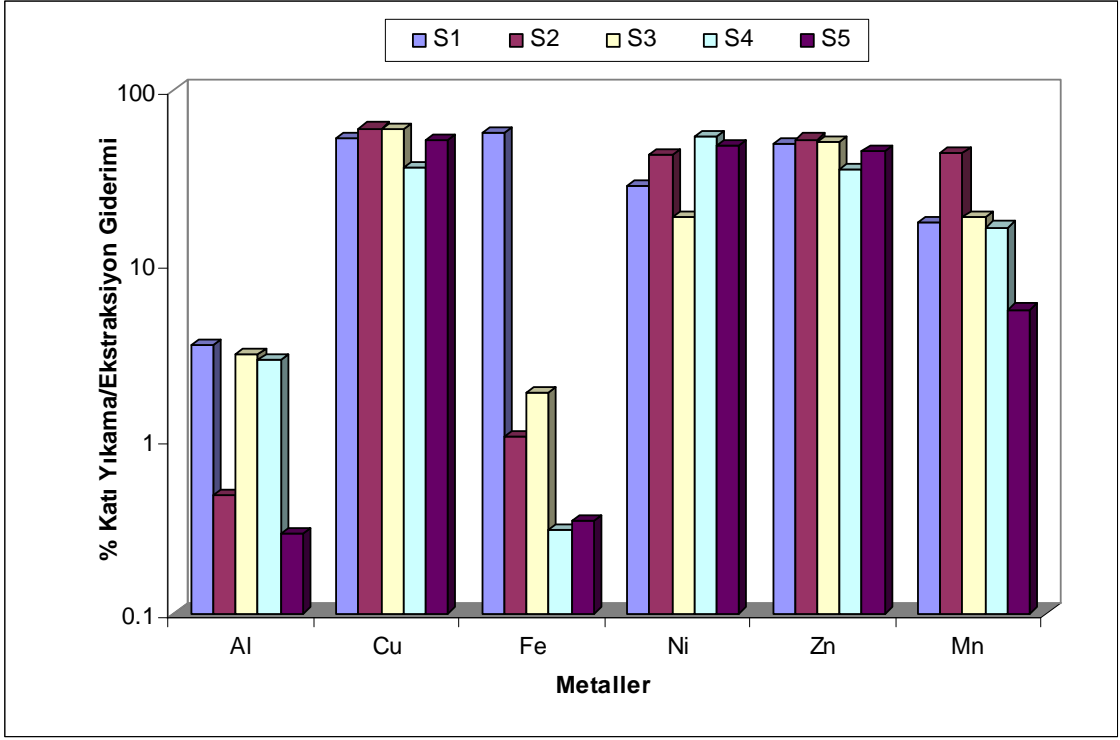
şartları altında ekstraksiyon ve nispeten indirgenme prosesleri ile geri alınabilmektedir (Abumaizar ve Smith, 1999; Poletini ve Rolle, 2007; Sahuquillo ve ark., 2003.).

Bu sonuçlara göre, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (indirgeyici reaktif), Cu, Pb, Zn ve Mn gibi metallerin sedimana bağlı formlarını zayıflatarak çözünebilir forma dönüştürerek, suya geçmesini sağlamaktadır. Bu metaller böylece Na_2EDTA (şelat) ile kolaylıkla kompleks oluşturabilmektedir. Pozitif yüklü bu katyonlar ve elektronlarla çevrili ligandlar arasında reaksiyon oluşarak kompleks form oluşturmaktadırlar (Abumaizar ve Khan, 1996). Bu kompleks bileşikler suda çözünebilir formdadır ve sedimanda sıvıya geçen bu metaller geri alınabilmektedir. Bu mekanizma:

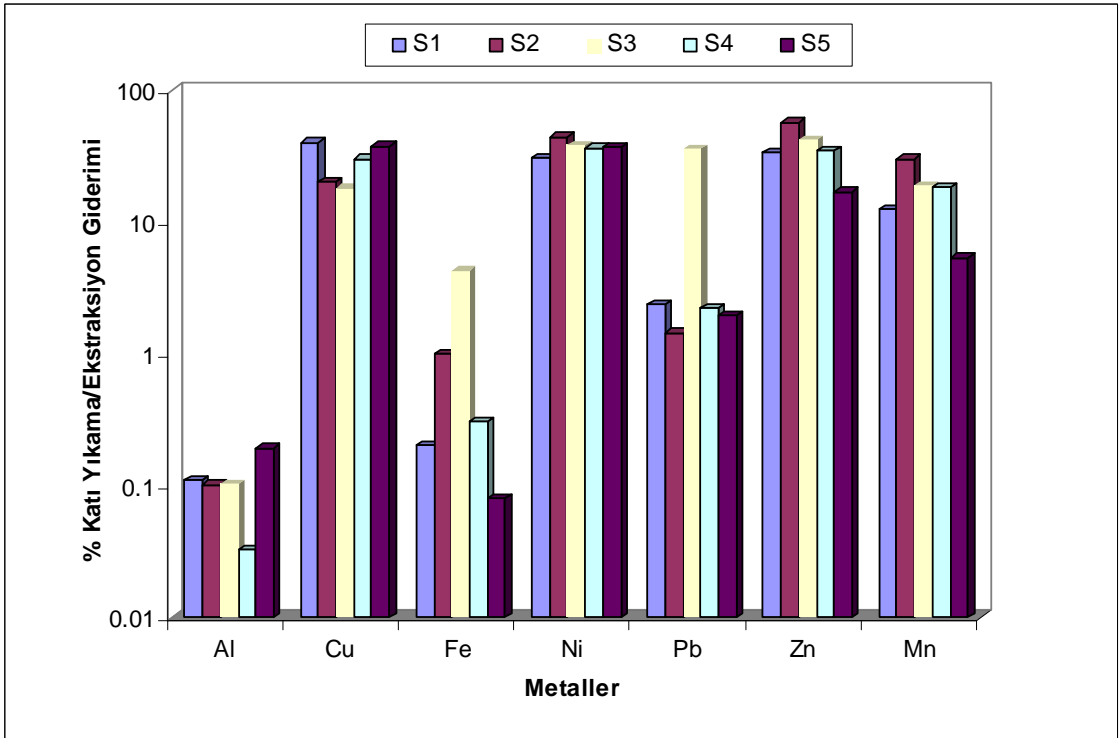


Me, metal katyonu; L: ligand anyonu'dur. Bu katı yıkama/ekstraksiyon prosesinde, kompleksleşme reaksiyonları; (1) metal hidroksitleri ve karbonatları formunda, (2) sediman yüzeyinde kompleksleşme ve sediman partiküllerine bağlı çökelme şeklinde olmaktadır (Zhang ve ark., 2007). Kirlenmiş doğal sedimanlarda veya laboratuarda oluşturulan suni şartlarda yapılan çalışmalarda da, metallerin doğal ortamdan geri salınımında veya ağır metallerin giderimi çalışmalarında yüksek hareketliliğe sahip anyonik EDTA kompleksleri oluşturularak metal iyonlarının taşınımı sağlanarak sedimandan ağır metal giderimi sağlanmıştır (Bordas ve Bourag, 1998; Abumaizer ve Smith, 1999; Sahuquillo ve ark., 2002; Cesora ve ark., 2006; Zang ve ark., 2007; Dermont ve ark., 2008).

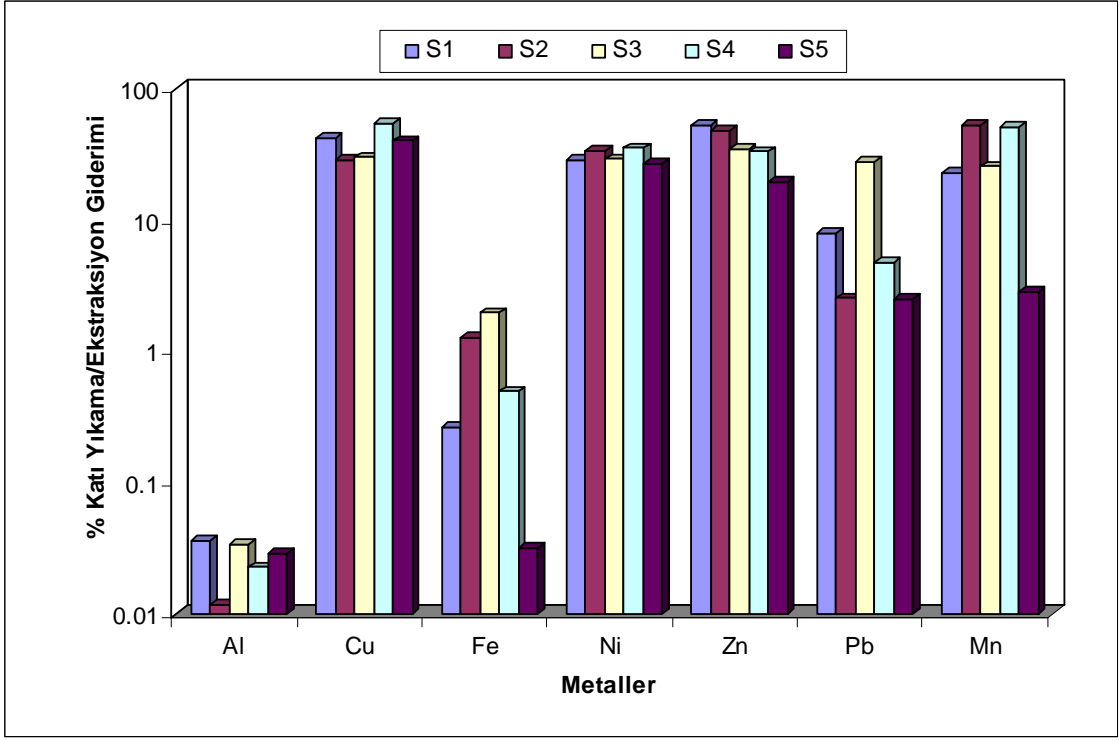
Sonuç olarak, ağır metalle kirlenmiş Yeşilirmak, Abdal, Kızılırmak, Mert ve Kurupelit mevki deniz sedimanlarında uygulanan katı yıkama/ekstraksiyon yöntemi ile toplam metal içeriğine göre, ağır metallerin giderimi sağlanmaya çalışılmıştır. Ayrıca bu çalışma ile doğal sediman ortamlarında veya sediman tarama çalışmaları sonucunda, ağır metallerin sedimandan geri salınabilmesine karşı, kompleksleştirme reaktifleri kullanılarak, çözünebilir metallerin oluşturabileceği davranışları ve toksik etkiyi belirleyerek modifiye etmek mümkün olabilir.



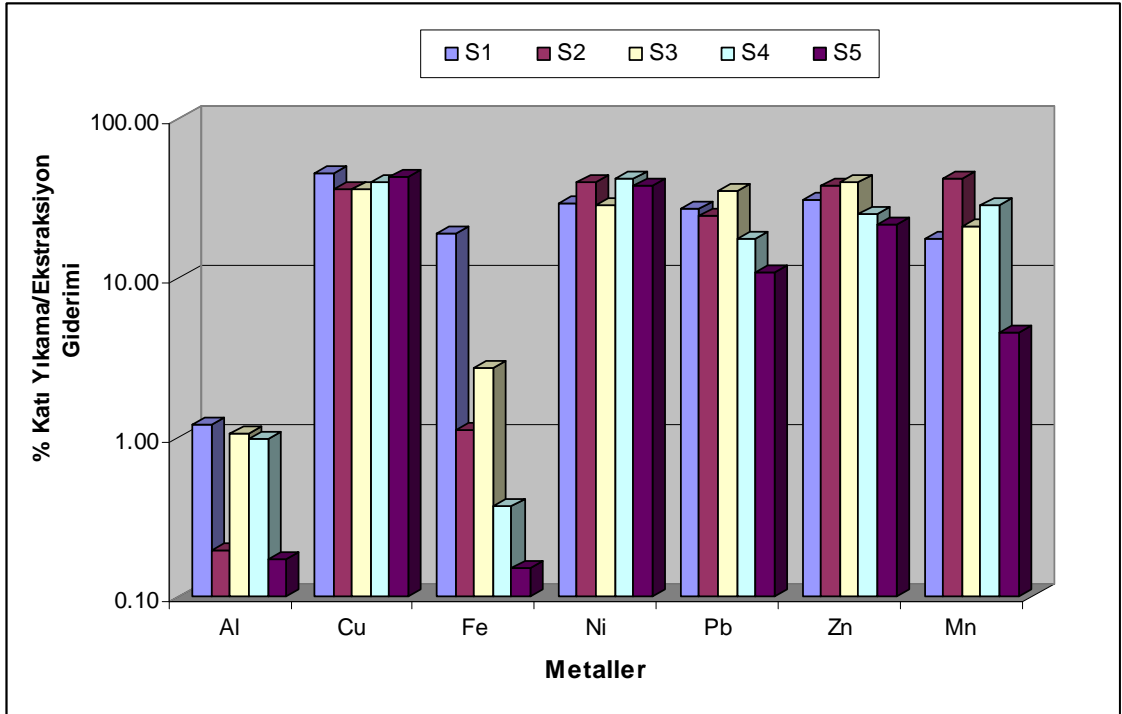
Şekil 6.50. Sediman Örneklerinde % Katı Yıkama/Ekstraksiyon Giderimi (Kış, 2007)



Şekil 6.51. Sediman Örneklerinde % Katı Yıkama/Ekstraksiyon Giderimi (İlkbahar,2007)



Şekil 6.52. Sediman Örneklerinde % Katı Yıkama/Ekstraksiyon Giderimi (Sonbahar, 2007)



Şekil 6.53. Sediman Örneklerinde Ortalama % Katı Yıkama/Ekstraksiyon Giderimi

6.7. Sedimanda Sürekli Sistem (Kolon) Çalışmaları Analiz Sonuçları

Sediman/toprak yıkama yöntemi, kalıntıdaki kirlenme seviyelerine bağlı olarak, kirleticilerin geri alınmasında veya düzenlenmesinde konsantrasyon kirleticileri için uygulanan farklı fiziksel ve kimyasal iyileştirme prosesleridir. Kirlenmiş sedimanlarda kimyasal yıkama/ekstraksiyon yöntemi ile sediman partikülüne bağlı kirleticileri ayırmada kullanılmaktadır. Bu çalışma kapsamında, İlkbahar mevsiminde (Mayıs, 2007) alınan Kızılırmak, Yeşilirmak, Mert ırmağı, Abdal ırmağı ve Kurupelit mevki denizi kirlenmiş sediman örneklerinde, Bölüm 5.3.3'de anlatıldığı gibi kesikli olarak katı yıkama/ekstraksiyon yöntemi ile ağır metal kirliliğini giderme çalışmaları yapılmıştır ve sonuçları Bölüm 6.6'da verilerek tartışılmıştır. Kirlenmiş sedimanlardan ağır metalleri gidermek için sürekli bir sistemde bu yöntemin uygulanabilirliğinin araştırılması düşünülerek, sürekli sistemde kolon (Şekil 5.12) deneme çalışmaları, Bölüm 5.6'da anlatıldığı gibi gerçekleştirilmiştir.

Kızılırmak, Yeşilirmak, Mert ırmağı, Abdal ırmağı ve Kurupelit mevki denizi kirlenmiş sediman örnekleri, sabit sıcaklık ve sabit akış hızında, sedimanla doldurulmuş kolondan 0.1 M Na₂S₂O₅ (indirgeyici reaktif) ve 0.01 M Na₂EDTA (şelatlı reaktif) karışımı toplam 275 ml yıkama çözeltisi (25, 75, 125, 175, 225, 275 ml) geçirilerek, 6 alt örnek alınarak Al, Fe, Cu, Cr, Cd, Zn, Ni, Pb, Mn ve Sr gibi metallerin sedimandan giderim verimleri incelenmiştir.

Bu çalışma kapsamında, Şekil 6.54'de S1 istasyonunda, Şekil 6.55'de S2 istasyonunda, Şekil 6.56'da S3 istasyonunda, Şekil 6.57'de S4 istasyonunda, Şekil 6.58'de S5 istasyonunda alınan sediman örneklerinde, sürekli sistemde kolon çalışması ile elde edilen sonuçlara göre sedimandan ağır metallerin giderim oranlarına bağlı olarak değişimleri görülmektedir. Ağır metalle kirlenmiş sediman örneklerinde, sürekli sistemde kümülatif toplam olarak, S1 örnekleme istasyonunda %98 Cu, %91 Mn, , %47 Ni, %17 Zn; S2 istasyonunda %88 Cu, %84 Mn, , %64 Ni, %47 Zn ve %45 Fe; S3 istasyonunda %81 Mn, %72 Cu, %20 Zn ve %13 Fe , S4 örnekleme istasyonunda ise %87 Mn, %75 Cu, %59 Ni, %13 Zn ve %12 Fe ve S5 istasyonunda ise %31 Mn, %25 Cu, %5 Zn ve %<1 Fe ve bütün sediman örneklerinde < %1 Al (S1 ve S5 hariç) giderimi bulunmuştur. Bütün örnekleme istasyonlarından alınan sediman örneklerinde sürekli sistemde kolon çalışması sonucunda en fazla Mn, Cu, Ni, (S3 ve S5 hariç), Zn ve Fe giderimi sağlanmıştır. Buna göre, ağır metalle kirlenmiş bu beş sediman örnekleme istasyonlarından alınan sediman örneklerinde, sürekli sistemde katı

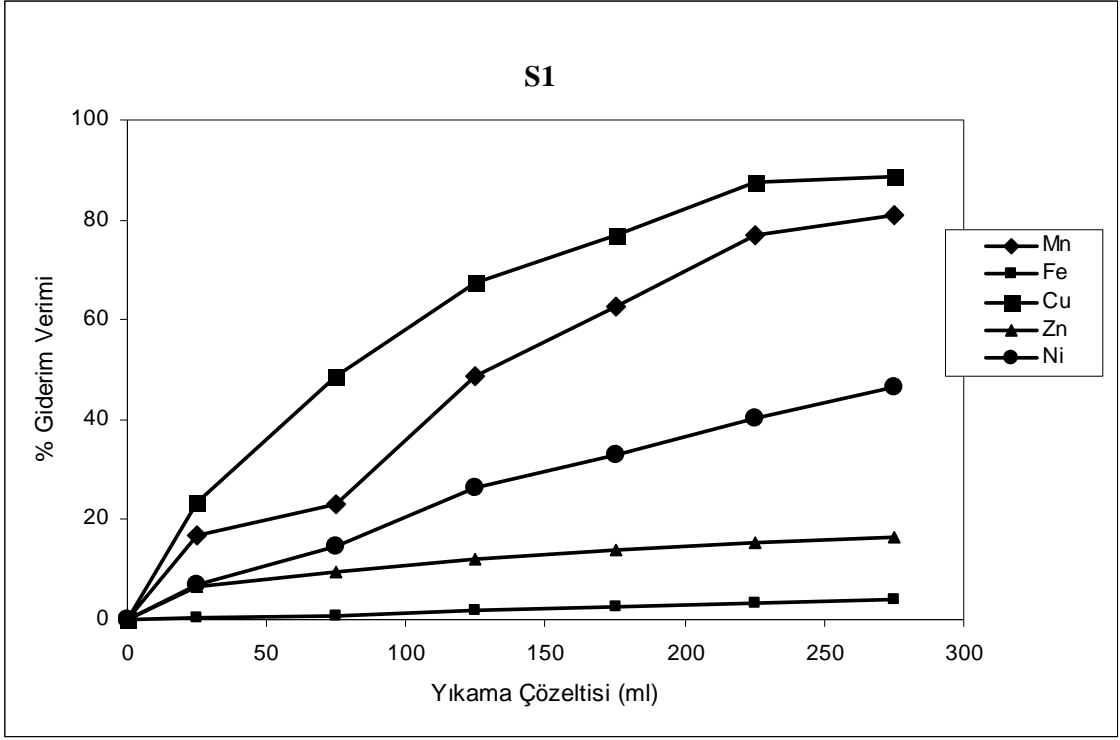
yıkama/ekstraksiyon yöntemi uygulanarak, ağır metallerin giderim oranları, toplam metal içeriğine ve Na₂EDTA ile kompleks oluşturma etkisine göre: Mn >Cu> Ni> Zn>Fe >Al olarak bulunmuştur. Kurupelit deniz sediman örneğinde uygulanan katı yıkama/ekstraksiyon yöntemi ile kesikli sistemde Cu, Mn, Ni, Zn ve Pb giderim verimi, sürekli sistemde kolon çalışmasından daha yüksek bulunmuştur. Bunun nedeni, Kurupelit sediman örneklerinin mineralojik yapısında kum fraksiyonlarının yüksek olmasına bağlı olarak, kesikli sistemde, kirlenmiş sedimandan ağır metallerin desorpsiyonunda, yıkama çözeltisinin sediman ile temas süresine ve çalkalama hızına bağlı olarak, sürekli sisteme göre daha fazla metal giderimi olmuştur.

Ağır metalle kirlenmiş 5 örnekleme istasyonundan alınan sediman örneklerinden metallerin giderim verimleri, kolondan geçirilen yıkama çözeltisinin miktarına bağlı olarak değişiklik göstermiştir (Şekil 6.54-6.58). Ayrıca ağır metalle kirlenmiş sedimanlardan kirleticilerin desorpsiyonu ve çözünerek sıvıya geçmesi, sedimanın pH, KDK, partikül büyüklüğü, doğal organik maddeler ve diğer organik kirleticilerin varlığına bağlı olarak da değişiklik göstermektedir (Chaiyaraksa ve Sriwiriyanuphap, 2003). Şekil 6.54-6.58’de görüldüğü gibi dolgulu kolondan geçirilen yıkama çözeltisinin miktarı arttıkça, metallerin serbestlik derecelerine bağlı olarak, sedimandan desorbe olabilen metallerin giderimi zamanla azalmaktadır. Buna benzer olarak, Poletini ve Calcagnoli (2009)’in ağır metalle kirlenmiş ırmak sedimanlarında Etilendiamin tetraasetik asit (EDTA), Etilendiamin süksinik asit (EDDS), Sitrik asit (CIT) ve Nitriлотriasetik asit (NTA) gibi şelatlı reaktifler kullanılarak, sedimandan metallerin giderim çalışmalarında, şelatlı reaktifler ile hareketli metallerin fraksiyonlarının ekstrakte edilmesi nedeniyle, şelat dozu girişinin artmasıyla metal ekstraksiyon kapasitesinin azaldığı görülmüştür. Çünkü, katı yıkama/ekstraksiyon arıtım prosesinde, sedimanın katı marksine bağlı, kalıntı fraksiyonunda bulunan metallerin şelat ekstraksiyonu ile giderilmesi oldukça güçtür (Andrade ve ark., 2007).

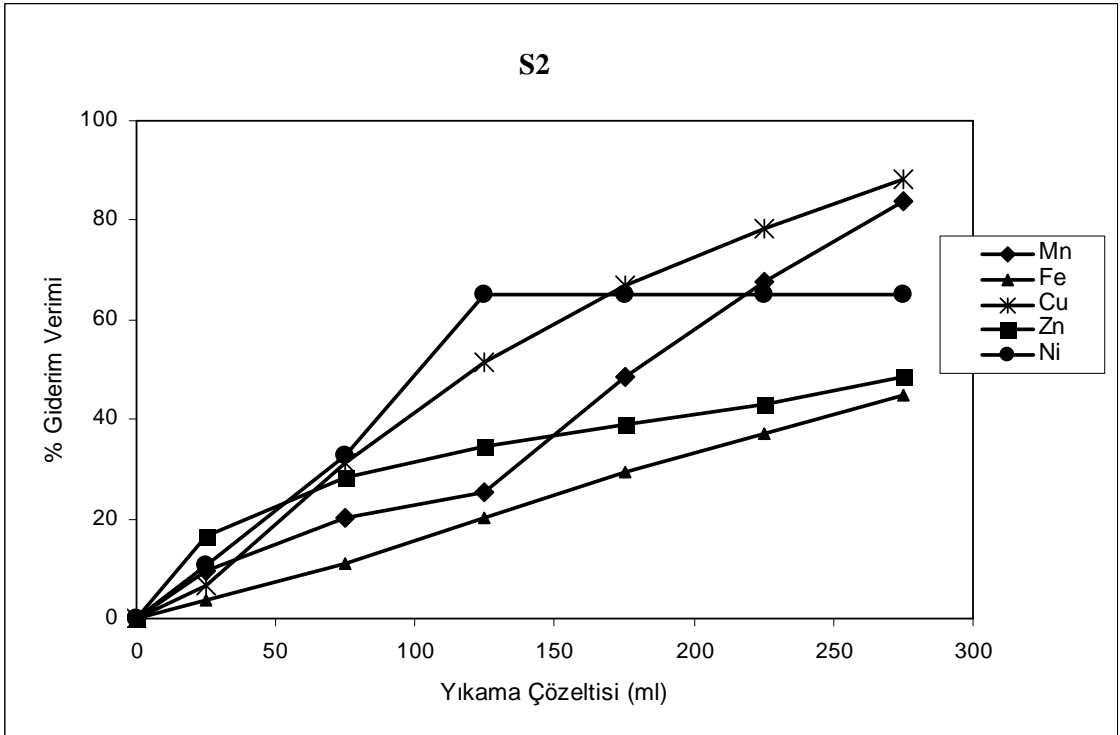
Ağır metalle kirlenmiş Yeşilırmak, Abdal ırmağı, Mert ırmağı, Kızılırmak ve Kurupelit deniz sediman örneklerinde, sedimanla doldurulmuş kolondan 0-200 ml yıkama çözeltisi (0.1 M Na₂S₂O₅ ve 0.01 M Na₂EDTA) geçirildiğinde Mn ve Fe (S5 hariç), 0-125 ml Ni (S3, S4 ve S5 hariç), 0-225 ml Cu ve Zn metalleri için en yüksek giderim verimi bulunmuştur. Bütün sediman örnekleme noktalarında Al metalinin kesikli olarak katı yıkama/ekstraksiyon yöntemi uygulanmasına benzer olarak sürekli sistemde de giderim verimi oldukça düşüktür ve yıkama çözeltisinin miktarına bağlı

olarak metallerin giderim oranı değişmemiştir. Bunun nedeni, Al metali yerkabuğunun doğal yapısında oldukça yüksek miktarda bulunmakla birlikte, sediman silikat fazına bağlı olması nedeniyle şelatlı reaktiflerle kompleks oluşturarak, sediman ortamından ekstrakte edilmesi oldukça güçtür (Polettini ve Calcanoli, 2009).

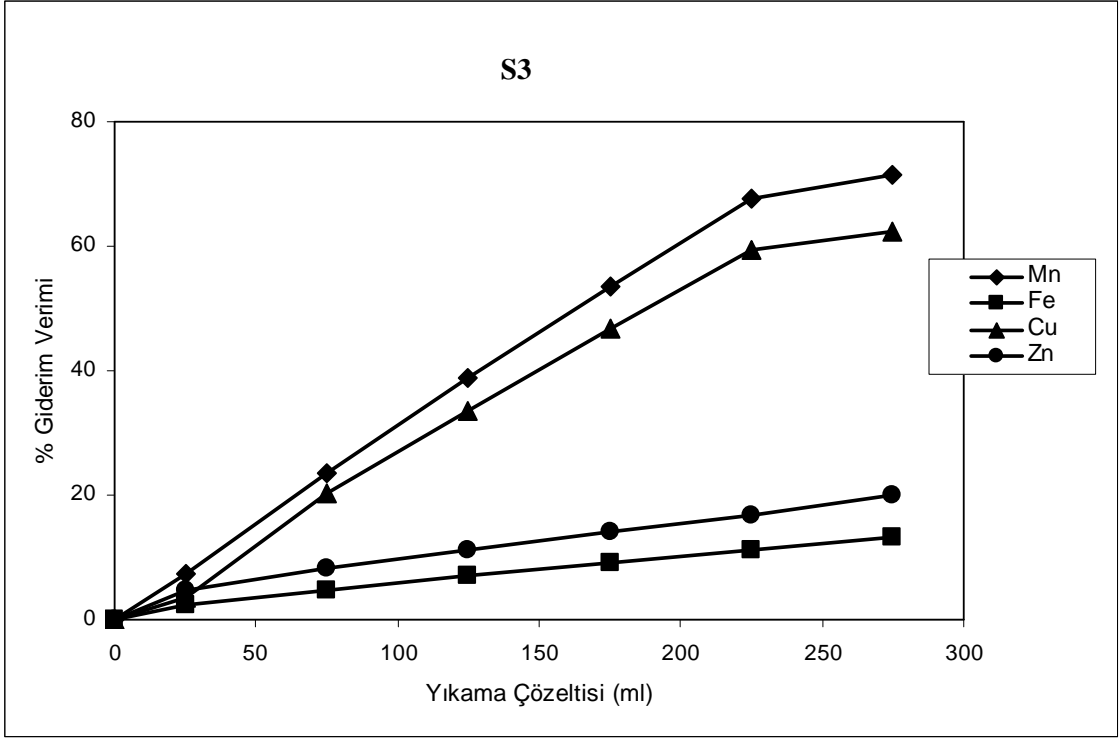
Sedimandan ve topraktan ağır metallerin yıkama/ekstrakte edilerek giderilmesinde çoğu araştırmalarda farklı ekstraksiyon asit ve şelatlı reaktifleri kullanılmaktadır. Çizelge 6.33'de kesikli ve sürekli sistemde yıkama çözeltileri kullanılarak yapılan çalışmalar karşılaştırılmalı olarak görölmektedir. Katı yıkama/ekstraksiyon yöntemi ile ağır metal giderim çalışmalarını farklı şelatlı ve ekstraksiyon reaktifleri kullanılarak, daha çok toprakta yapılmaktadır ve çok az çalışmada sediman örneklerinde uygulanmıştır. Genel olarak, sediman/toprakta ağır metallerin giderim oranları, yıkama çözeltilisinin kompozisyonuna, sediman/toprağın fiziksel, kimyasal ve mineralojik özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. Şelatlı reaktif kullanımı, sedimandan metallerin giderimi için oldukça etkilidir, fakat metalle kirlenmiş sediman ve toprakların iyileştirilmesinde, şelatlı reaktif olarak EDTA'nın kullanımının maliyeti artırmaktadır (Chaiyaraksa ve Sriwiriyanuphap, 2004; Abumaizar ve Smith, 1999) . Bu nedenle bu çalışma kapsamında, ağır metalle kirlenmiş atıkların giderilmesinde de kullanılan, $Na_2S_2O_5$ indirgeyici reaktif olarak kullanılmış ve Na_2EDTA ile karışık yıkama çözeltisi olarak kullanımı hem maliyeti düşürmekte hem de optimum çalışma koşullarında potansiyel olarak, sedimandan ağır metal giderim çalışmalarının değerlendirilmesi sağlanmıştır.



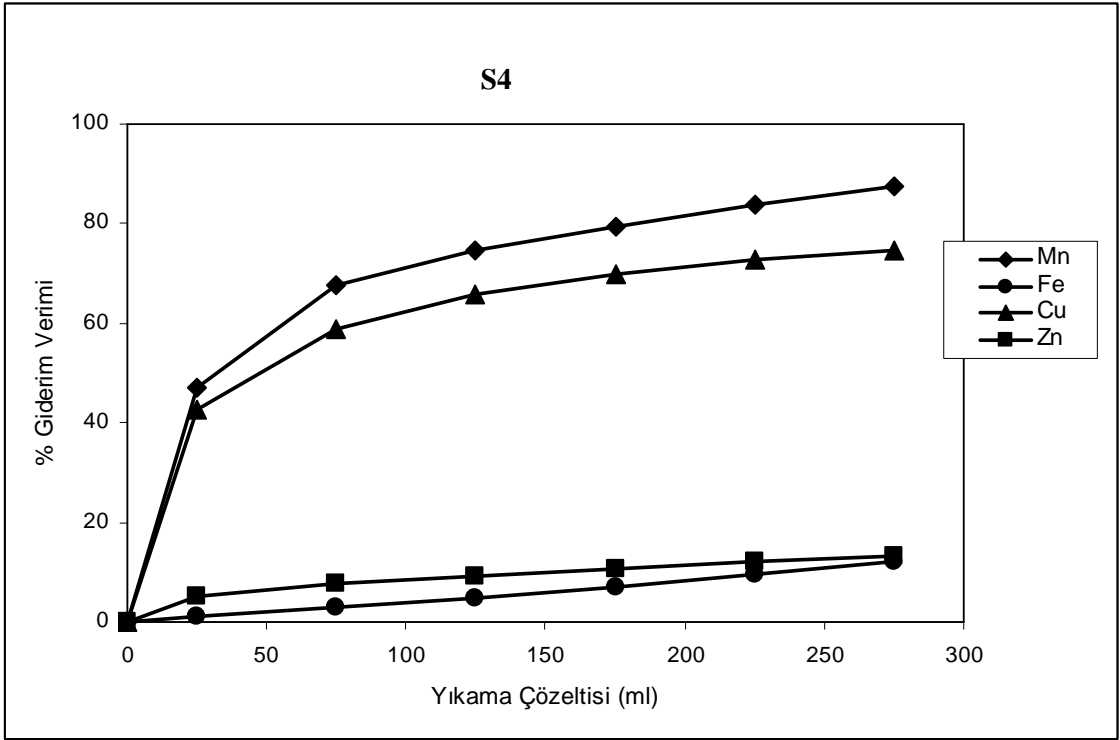
Şekil 6.54. Yeşilirmak Sediman Örneklerinde Sürekli Sistemde Katı Yıkama Giderimi



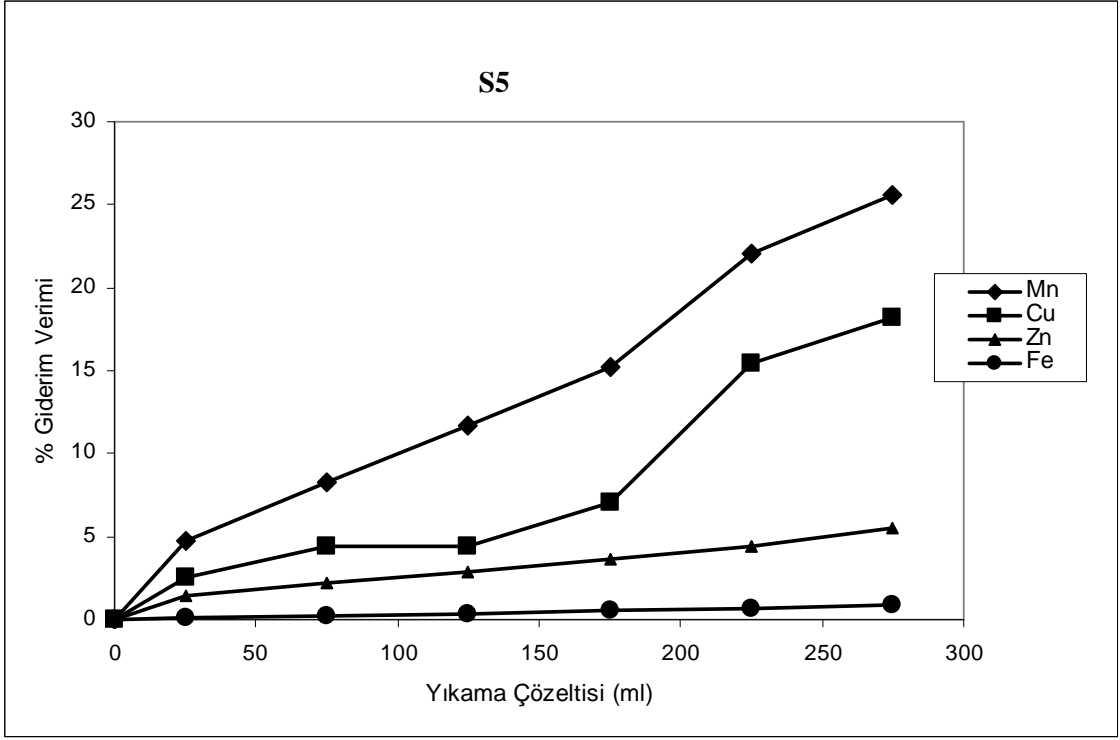
Şekil 6.55. Abdal ırmağı Sediman Örneklerinde Sürekli Sistemde Katı Yıkama Giderimi



Şekil 6.56. Mert Irmağı Sediman Örneklerinde Sürekli Sistemde Katı Yıkama Giderimi



Şekil 6.57. Kızılırmak Sediman Örneklerinde Sürekli Sistemde Katı Yıkama Giderimi



Şekil 6.58.Kurupelit Deniz Sediman Örneklerinde Sürekli Sistemde Katı Yıkama Giderimi

Sonuç olarak, kirlenmiş sedimanlardan ağır metallerin giderilmesi için tek bir yıkama/ekstraksiyon çözeltisi olarak sürekli sistemde $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ve Na_2EDTA karışımı kullanılarak sedimanda mevcut olan bütün ağır metallerin kompleks oluşturarak, sedimandan giderilmesi mümkün değildir. Sedimanın değişebilen fazları ve metal kirleticileri arasındaki ilişkiye bağlı olarak, farklı ekstraksiyon çözeltileri kullanılarak ardışık şelatlı yıkama adımları gerçekleştirilerek, ağır metalle kirlenmiş sedimanlardan daha fazla metal giderimi sağlanabilir. Kirlenmiş sedimanların iyileştirilmesi çalışmalarında ayrıca risk değerlendirilmesi yapılırken, farklı çevresel şartlardaki kirlenmiş sedimanlardaki metal kirleticilerinin hareketliliğine bağlı olarak, ardışık yıkama (şelatlı) proseslerinin sürekli sistemde uygulanabilirliğinin göz önüne alınması gerekmektedir.

Çizelge 6.33. Ağır Metaller için Katı Yıkama/Ekstraksiyon Yöntemi Uygulama Araştırmaları

Katı	Yıkama /Ekstraksiyon metodu	Çözeltiler	Metal	Konsantrasyon (mg/kg)	Giderim (%)	Referans
Suni kirletilmiş	Kolon	Na ₂ S ₂ O ₅	Pb	204	61	Abumaizer ve Khan (1996)
			Zn	79	94	
Suni kirletilmiş	Kolon	HCl	Pb	500-600	85	Reed ve ark.(1996)
		EDTA			100	
		CaCl ₂			78	
Kirlenmiş toprak	Kesikli	EDTA, NTA ve indirgeyici ajan olarak sitrik asit ilavesi: sodyum borahidrit, Na ₂ S ₂ O ₅	Pb	21560	99	Peters ve ark. (1989)
Sediman	Kesikli	Na ₂ EDTA	Cu	970	55	Jianzjen ve Klarup (1994)
			Zn	2500	32	
Suni kirletilmiş toprak	Kesikli	Na ₂ S ₂ O ₅ ve Na ₂ EDTA	Cd	500	67-97	Chaiyaraksa ve Sriwiriyanuphap (2004)
Suni kirletilmiş toprak	Kolon	Na ₂ S ₂ O ₅ ve Na ₂ EDTA	Cd	500	23-36	Chaiyaraksa ve Sriwiriyanuphap (2003)
Kirlenmiş toprak	Kesikli	Na ₃ -EDDS	Cu	28-111	13-23	Meers ve ark. (2008)
			Ni	4.4-49	3-8	
			Zn	275-1150	5-9	
Taranmış kirli sediman	Kesikli	EDTA	Cu	400	29-85	Pollettini ve ark. (2007)
		EDDS	Pb	500	31-80	
		NTA	Zn	2500	16-22	
		EDTA	Cd	20	64-69	
Taranmış kirli sediman	Kesikli	EDTA	Cr	217	9.5	Pollettini ve ark. (2009)
		CIT	Cu	148	10	
		EDDS	Pb	238	22.8	
		NTA	Zn	268	22.7	

6.8. Sedimanlarda Ağır Metal Kirliliğinin Zenginleştirme Faktörlerine Göre Değerlendirilmesi

Sedimanlardaki antropojenik etkilerin belirlenmesi için ortak yaklaşım, geçmişteki kirlenmemiş seviyelerdeki metal konsantrasyonları ile normalize edilmiş zenginleştirme faktörü (SEF)'nün bulunması yönündedir (Salomons ve Förstner, 1984). SEF, çamur/kum oranlarındaki değişikliklere bağlı olarak, değişen metal miktarlarını azaltmak için ve büyük jeografik alanlarda, jeokimyasal değişimleri belirlemek için de belirlenmektedir (Abraham ve Parker, 2007).

SEF metodu, Fe, Al, Mn ve Ti gibi bir referans metali ile ölçülen ağır metal içeriğinin normalleştirilmesidir (Ravichandran, 1995; Liu ve ark., 2005; Sutherland 2000). Fe veya Al, kil içeriği için bir "gösterge" olarak rol oynadığı düşünülmekte ve sedimanlarda ağır metal kirliliğinin zenginleşmesinin de bir göstergesidir (Ghrefat ve Yusuf, 2006) Bu çalışma kapsamında Bölüm 4.2'de anlatıldığı gibi, Yeşilirmak, Abdal, Mert, Kızılırmak ve Kurupelit sediman örneklerinde 8 metal için zenginleştirme değerleri bulunmuştur (Çizelge 6.34). Kirlenmiş sediman örneklerinde normalizasyon elementi olarak Al seçilmiş ve Çizelge 6.10'da verilen yer kabuğundaki referans değerleri, Taylor ve McLennan, (1985; 1995)'a alınarak elementlerin yer kabuğundaki ortalama değerlerine göre zenginleştirme faktörleri Denklem 4.8 ile hesaplanmıştır. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, Sutherland'ın (2000) ve Birth (2003)'in önerdiği göre SEF değerlerine göre sınıflandırılarak, ağır metal kirlilik seviyeleri belirlenmiştir.

Bu çalışma kapsamında, Al referans element olarak kullanılarak zenginleştirme faktörlerine göre Yeşilirmak, Abdal, Mert, Kızılırmak ve Kurupelit sedimanlarında yapılan kalite sınıflandırmasına göre: S1 ve S2 örnekleme istasyonunda, Cr, Cu, Ni, Pb ve Zn kirliliği açısından önemli bir zenginleşme ve önemli kirlilik durumu (SEF 5-20), Cd metali için ise oldukça zenginleşmiş, ağır kirlilik durumu (SEF>40) oluşmuştur. S3 ve S4 istasyonunda ise Cr, Ni, Pb ve Zn kirliliği açısından önemli bir zenginleşme ve önemli derecede ağır metal kirliliği (SEF 5-20), Cu metali açısından ise çok yüksek zenginleşmenin ve çok güçlü kirlenmenin olduğu (SEF>40) belirlenmiştir. Bütün sediman örnekleme istasyonlarında Mn ve Sr kirliliği açısından orta zenginleşme ve orta kirlilik (SEF 2-5) seviyesinde bulunmuştur. Ağır metalle zenginleşmiş alanların çoğu kum (>%90 kuvarz), nispeten düşük miktarda kil ve ikincil mineralleri içermektedir (Liaghati ve ark., 2003). Normalizasyon elementi olarak Al kullanılarak birçok çalışma yapılmış ve benzer sonuçlar bulunmuştur (Liu ve ark., 2005; Abraham ve Parker, 2007;

Reinmann ve Caritat, 2005; Yongming ve ark., 2006; Idris, 2008; Reinmann ve Caritat, 2005, Loska ve Wiechula, 2003; Rieumont ve ark., 2005).

Sonuç olarak bu çalışmada, Orta Karadeniz kıyı şeridi deniz ve ırmak sedimanları, zenginleştirme faktörlerine göre; Kurupelit> Mert >Yeşilırmak> Abdal> Kızılırmak sedimanları nispeten önemli derecede “kirlenmiş” (SEF 20-40) olarak bulunmuştur. Diğer örnekleme istasyonlarına göre, özellikle Kurupelit deniz sedimanı, SEF faktörüne göre Cr, Cd, Ni ve Zn metalleri açısından, “ağır kirlenmiş” sediman olarak bulunmuştur.

Sedimanda metal kirliliğinin ölçümünün diğer bir göstergesi de jeoakümülyasyon indeksidir. Sedimanda metallerin geçmişteki değerleri veya yerkabuğundaki konsantrasyonlarının zenginleştirilmesi tahmin edilerek jeoakümülyasyon indeksi (I_{geo}) hesaplanmaktadır (Muller, 1969). Bu metotta hesaplanan indekslerin numerik değerlerine göre sedimanlar yedi sınıfa ayrılarak, metal kirliliğinin derecesi belirlenmektedir. Bu çalışmada, Bölüm 4.2’de anlatıldığı gibi, Yeşilırmak, Abdal, Mert, Kızılırmak ve Kurupelit sediman örneklerinde 10 metal için zenginleştirme değerleri bulunmuştur (Çizelge 6.35). Bu beş sediman örnekleme istasyonuna göre Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn, Mn ve Sr metallerinin kirlilik seviyeleri belirlenerek, Denklem 4.2’ye göre hesaplanarak, sediman kalite sınıflandırılması yapılmıştır. Bu sediman örneklerinde I_{geo} ’i bulunurken, her bir metalin yerkabuğundaki ortalama değerleri Taylor ve McLennan, (1985; 1995)’a göre alınmıştır.

Çizelge 6.34. Orta Karadeniz Kıyı Şeridi Irmak ve Deniz Sedmanları İçin Zenginleştirme Faktörleri (SEF)

Örnekleme İstasyonları	Metaller	Sediman Zenginleştirme Faktörü (SEF)					Sediman Kalitesi
		SEF<2	SEF 2-5	SEF 5-20	SEF 20-40	SEF>40	
S1	Cd					57.54	Önemli zenginleşme, önemli kirlilik belirtileri
	Cr			15.03			
	Cu			11.88			
	Ni			14.71			
	Pb			5.50			
	Zn			9.40			
	Mn		4.74				
	Sr		2.33				
S2	Cd				34.50		Önemli zenginleşme, önemli kirlilik belirtileri
	Cr			6.58			
	Cu			13.18			
	Ni			16.58			
	Pb			7.06			
	Zn			9.20			
	Mn		4.55				
	Sr		2.80				
S3	Cd					46.42	Yüksek zenginleşme, önemli kirlilik belirtileri
	Cr			8.24			
	Cu				21.37		
	Ni			13.65			
	Pb			9.72			
	Zn			12.08			
	Mn		3.72				
	Sr		2.55				
S4	Cd				25.35		Orta-önemli zenginleşme, orta kirlilik
	Cr			9.39			
	Cu		6.51				
	Ni			11.93			
	Pb			4.93			
	Zn			9.53			
	Mn	2.91					
	Sr		1.88				
S5	Cd					260.04	Oldukça zenginleşme, ağır kirlilik
	Cr					771.65	
	Cu		5.61				
	Ni				30.10		
	Pb			18.35			
	Zn				35.70		
	Mn			21.03			
	Sr		1.79				

Bu çalışma kapsamında, Yeşilırmak, Abdal, Mert, Kızılırmak ve Kurupelit deniz sedimanlarında bütün örnekleme noktalarında Cd metali miktarlarına göre “ağır kirlenmiş (3-4 I_{geo})”, Ni, Zn ve Cr’a göre “ağır kirlilikte orta kirlenmiş (1-3 I_{geo})”, Cu seviyelerine göre ise “orta kirlenmiş (1-2 I_{geo})” olarak bulunmuştur. Bu beş örnekleme noktalarında, Al, Fe, Mn ve Sr’un jeoakümülyasyon indeks değerleri negatif bulunarak, bu metaller açısından sedimanlar “kirlenmemiş (<1 I_{geo})” bulunmuştur. Çizelge 6.35’de de verildiği gibi I_{geo} indeksinin negatif olmasının sebebi, I_{geo} eşitliğindeki geçmişteki değişken faktörler (1.5) ve bazı metallerin yerkabuğundaki mevcut seviyelerinin düşük olması nedeniyle olabilmektedir (Abraham and Parker, 2007). Bu sonuçlara benzer olarak, Ghrefat ve Yusuf (2006)’un, Al-Arab barajı sedimanlarında yaptıkları çalışmaya göre de Mn, Cu ve Fe’in I_{geo} değerleri negatif bulunmuştur ve bu metaller açısından sedimanlar kirlenmemiş olarak bulunmuştur.

Jeoakümülyasyon faktörü, logaritmik bir fonksiyon olarak hesaplandığı için, metallerin diğer zenginleştirme indekslerine (Ek-H) ile karşılaştırılması uygun olmamaktadır. Jeoakümülyasyon faktörüne göre, Kurupelit sedimanları “oldukça kirlenmiş”, Yeşilırmak, Mert Kızılırmak ve Abdal ırmağı sedimanları ise “fazla kirlenmiş” olarak belirlenmiştir.

Çizelge 6.35. Orta Karadeniz Kıyı Şeridi Irmak ve Deniz Sedimanları İçin Jeoakümülyasyon İndeksi (I_{geo})

Örnekleme İstasyonları	Jeoakümülyasyon İndeksi (I_{geo})					I_{geo} Sınıfı	Sediman Kalitesi
	S1	S2	S3	S4	S5		
Al	-1.77	-1.98	-2.32	-1.48	-2.31	0	kirlenmemiş sedimanlar
Cd	4.07	3.13	3.22	3.18	5.72	3-6	ağır kirlenmiş- oldukça kirlenmiş
Cr	2.14	0.74	0.72	1.75	7.28	1-7	orta kirlenmiş- çok kirlenmiş
Cu	1.80	1.74	2.10	1.22	0.18	1-2	orta kirlenmiş
Fe	0.75	-10.61	-0.70	0.42	-0.81	<1	kirlenmemiş
Ni	2.11	2.08	1.45	2.10	2.60	1-3	orta- fazla kirlenmiş
Pb	0.69	0.85	0.96	0.82	1.89	0-1	kirlenmemiş-orta kirlenmiş
Zn	1.46	1.23	1.27	1.77	2.85	0-3	kirlenmemiş-güçlü kirlenmiş
Mn	0.47	0.21	-0.43	0.06	2.09	0-2	kirlenmemiş- orta kirlenmiş
Sr	-0.55	-0.49	-0.97	-0.57	-1.46	0	kirlenmemiş

6.9. Sedimanlarda Ağır Metal Kirliliğinin Sediman Kalite Talimatlarına Göre Değerlendirilmesi

Sediman kalite talimatlar (kriteri vs.), çoğu çevresel şartların düzenlenmesinde ve yasal düzenleme programlarında belirlenmesi ve geliştirilmesi gerekmektedir. Sediman kalite talimatları (SQG), sedimanlardaki kirletici durumları, taranmış sedimanların düzenlenmesi, evsel ve endüstriyel atıklarla kirlenmiş alanların temizlenmesi, kirletici girişleri, kirleticilerin sucul ekosistemde dağılımı, ekolojik veya insan risklerinin belirlenmesi, canlı dokusundaki kirlenme, kirlenmiş alanların derecesi ve sedimanların yararlı kullanılabilmesini belirlemede kullanılmaktadır. Bu talimatlar, sediman kalitesinin yorumlanması ve sediman tanımlayıcılarının belirlenmesine yardımcı olmak için tasarlanmaktadır. Ayrıca sedimana bağlanmış kimyasalların durumu ve sucul organizmaların yüksek etki derecelerini de belirlemektedir (Burton, 2002; Macdonald ve ark., 2000)

Bu çalışmada, Yeşilirmak, Abdal, Mert, Kızılırmak ve Kurupelit deniz sediman örneklerinde ortalama toplam metal konsantrasyonları, temiz referans sediman örneği ve yer kabuğundaki referans değerleri ile karşılaştırarak, Bölüm 4’de tartışıldığı gibi SQG talimatlarına göre, kirlenmiş sedimanlardaki ağır metallerin potansiyel ekolojik etkileri ve çevresel risklerinin belirlenmesi ve değerlendirilmesi çalışmaları yürütülmüştür. Çizelge 6.36’da, ağır metalle kirlenmiş 5 sediman örnekleme istasyonundaki ağır metal kirlilik konsantrasyonları ve ekotoksikolojik içeriklerinin belirlenebilmesi için SQG’na göre Eşik Etki Seviyeleri (TEC) ve Olası Etki Seviyeleri (PEC) verilmiştir. Bunlara göre, özellikle bütün örnekleme istasyonlarında Cd ve Ni metal seviyeleri, PEC konsantrasyonlarını aşmıştır ve muhtemelen toksik seviyelerde, Cr konsantrasyonları ise, S1 ve S5 örnekleme istasyonlarında PEC değerlerinin üzerinde ve toksik seviyelerde bulunmuştur. Özellikle Kurupelit deniz sedimanları örnekleme istasyonunda Pb ve Zn seviyeleri PEC değerinin üzerinde ve çevresel açıdan bu sedimanlar risk oluşturmaktadır. Sediman örneklerinde Zn (S5 hariç) ve Cu (S4 ve S5 hariç) konsantrasyonları TEC değerinin üzerinde ve bu sedimanlar için Zn ve Cu metal kirliliği toksik seviyelerde olmadığı belirlenmiştir. Rieumont ve ark. (2005)’de, Kuba’da Almendares ırmağında yaptıkları çalışmada ağır metal kirliliğinin belirleyerek, PEC değeri ile Cr (150 mg/kg) metali karşılaştırıldığında, bu sedimanlar çevresel açıdan riskli bulunmuştur. Sonuç olarak, Yeşilirmak, Abdal, Mert, Kızılırmak ve Kurupelit

deniz sediman örneklerinin tümünde ortalama toplam metal konsantrasyonları yüksek seviyelerdedir ve bu alanlar muhtemelen çevresel açıdan risk taşımaktadır.

Çizelge 6.36. Orta Karadeniz Kıyı Şeridi Deniz ve Irmak Sedimanlarında Ağır Metaller Konsantrasyonları ve Sediman Kalite Talimatları (mg/kg)

Örnekleme İstasyonları	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn	Mn	Sr
Yeşilirmak	35288	24.750	230.833	130.333	88250	129.167	48.307	293.000	1247	358.000
Abdal Irmağı	30675	12.900	87.833	125.667	33636	126.500	53.897	249.167	1041	373.250
Mert Irmağı	24153	13.667	86.667	160.500	32350	82.000	58.412	257.667	668.750	267.750
Kızılırmak	43236	13.357	176.667	87.500	39180	128.333	53.023	363.933	939.500	353.750
Kurupelit	24372	77.250	81.87	42.500	30038	182.500	111.250	768.250	3825	190.250
TEC	-	0.99	43.4	31.6	-	22.7	35.8	121	-	-
PEC	-	4.98	111	149	-	48.6	128	459	-	-

TEC: Eşik Etki Seviyeleri (MacDonald, 2000; Burton, 2002)

PEC: Olası Etki Seviyeleri (MacDonald, 2000; Burton, 2002)

6.10. Verilerin Kalite Doğruluğu ve Kontrolü

Bütün analizlerde kullanılan ayraçlar, analitik saflık derecesinde kullanılmıştır ve çözeltilerin hazırlanması ve yıkanması için en az $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ kalitesinde ultrasaf su kullanılmıştır. Kullanılan tüm cam ve plastik malzemeler %10'luk HNO_3 ile yıkanmıştır

Bu çalışma kapsamında, verilerin kalite kontrolü, kör örneklerin ölçümleri ve doğal örneklerin 3 kez ölçümü yapılarak belirlenmiştir. ICP-OES cihazında her bir elementin duyarlılık sınırları, kör örneklerin üç kez ölçümü ile belirlenmiştir. Duyarlılık sınır değerleri (D_L):

$$D_L = 3S_B/b \quad (6.2)$$

denklemleri ile hesaplanmıştır. S_B =kör çözeltilerin standart sapması; b =kalibrasyon eğrisinin eğimi'dir (Tokatlıoğlu ve ark., 2000). Çizelge 6.37'de ICP-OES cihazının, ağır metallerin ölçülen spektral çizgilerindeki instrumental duyarlılık sınırları ve Çizelge 6.38'de ise ağır metallerin uygulanan metoduna göre Denklem 6.2'ye göre hesaplanmış, duyarlılık sınır değerleri verilmiştir. Özellikle ardışık ekstraksiyon yönteminin değişebilir (F1) ve karbonat fazında (F2) Al, Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb konsantrasyonları, katı yıkama/ekstraksiyon yönteminin bütün ekstraktlarında Cd ve Cr, potansiyel özütleme yönteminde ise Pb, Zn ve Cr (kış örnekleri hariç) metallerinin konsantrasyonları duyarlılık sınır değerlerinin altında bulunmuştur. Ağır metallerin ölçümü, metallerin standart çözeltilerin kalibrasyon eğrilerine göre hesaplanmıştır.

Metaller için ICP-OES cihazının instrumental duyarlılık sınır değerlerini dolı ICP-OES cihazındaki instrumental metal ölçümleri için, Al, Fe, Zn, Cu, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb, Sr gibi metalleri içeren ICM-AM-5 karışık standart çözeltisi ($100 \mu\text{g/l} \pm \%0.5$ stok çözelti; %5'lik HCl asit içerisinde) kullanılmıştır. Standart çözeltiler, kirlenmiş sediman örneklerinde bulunan toplam ağır metallerin konsantrasyonlarına ve uygulanan iyileştirme ve/veya arıtım yöntemine bağlı olarak farklı konsantrasyonlarda hazırlanarak ICP-OES'de kalibrasyon ölçümleri yapılmış ve bu çalışma kapsamında uygulanan, sedimanda toplam metal ölçümleri, kirlenmiş sedimanlardan ağır metallerin giderilmesi için uygulanan ardışık ekstraksiyon yöntemi (F1, F2, F3, F4 ve F5 fazı), potansiyel özütleme ve katı yıkama/ekstraksiyon yöntemleri sonucunda, ağır metallerin ölçümü için elde edilen regresyon eşitlikleri EK-I'da verilmiştir.

Çizelge 6.37. ICPE Cihazının Duyarlılık Sınırları ve Spektral Çizgileri

Metaller	λ/nm	IDL/mg L⁻¹
Al	396.153	0.0280
Fe	238.204	0.0046
Cr	267.716	0.0071
Cu	327.393	0.0097
Ni	231.604	0.0150
Pb	220.353	0.0420
Cd	226.502	0.0034
Cd	228.802	0.0027
Zn	213.857	0.0018
Mn	257.610	0.0014
Sr	460.733	0.0680

IDL: Instrumental Duyarlılık Sınırları

Çizelge 6.38. Ağır metal Ölçümleri İçin Uygulanan Metodun Duyarlılık Sınırları ve Spektral Çizgileri

Metaller	λ (nm)	MDL 3s kör (mg L⁻¹)
Al	396.153	0.0033
Fe	238.204	0.0024
Cr	267.716	0.0013
Cu	327.393	0.0014
Ni	231.604	0.0058
Pb	220.353	0.0246
Cd	228.802	0.0019
Zn	213.857	0.0016
Mn	257.610	0.0002
Sr	460.733	0.0680

MDL: Metodun duyarlılık sınırları

ICP-OES cihazın kalite kontrolü ve doğruluğu, sertifikalı referans materyali: Irmak Sediman Çözeltisi B (CRM-RS-B) ve sertifikalı referans materyali: Haliç Sediman Çözeltisi (CRM-ES) kullanılarak kontrol edilmiştir. Çizelge 6.39’da CRM-RS-B ırmak sediman çözeltisinin sertifika ve ICP-OES’de ölçülen değeri, Çizelge 6.40’da CRM-ES haliç sediman çözeltisinin sertifika değeri ve ICP-OES’de ölçülen değerleri görülmektedir.

Çizelge 6.39. Sertifikalı Referans Materyali: Irmak Sediman Çözeltisi B (CRM-RS-B; River Sediment Solution-B)

Element (λ nm)	Sertifika değeri (mg L^{-1})	Ölçülen değer (mg L^{-1})
Al 396.153	600	603.50±4.0
Fe 238.204	400	415.60±4.7
Cr 267.716	15.0	14.94±0.07
Cu 327.393	1.0	1.077±0.005
Ni 231.604	0.50	0.535±0.015
Pb 220.353	2.0	2.074±0.111
Cd 228.802	0.03	0.0368±0.0052
Zn 213.857	5.0	5.08±0.06
Mn 257.610	6.0	5.96±0.02

Çizelge 6.40. Sertifikalı Referans Materyali: Haliç Sediman Çözeltisi (CRM-ES, Estuarine Sediment Solution)

Element (λ nm)	Sertifika değeri (mg L^{-1})	Ölçülen değer (mg L^{-1})
Al 396.153	700	703.9±6.3
Fe 238.204	350	354.0±1.7
Cr 267.716	0.80	0.81±0.01
Cu 327.393	0.20	0.177±0.003
Ni 231.604	0.30	0.295±0.032
Pb 220.353	0.30	0.318±0.022
Cd 228.802	0.03	0.0368±0.0052
Zn 213.857	1.5	1.51±0.02
Mn 257.610	4.0	4.077±0.002

Bu çalışma kapsamında, kirlenmiş sedimanlardan, ağır metal gideriminde kullanacak olan, ardışık ekstraksiyon yöntemi ve toplam metal analizlerinin kalite kontrolünü ve kalite doğruluğunu tespit etmek BCR-701 (Institute for Reference Materials and Measurement, IRMM; Europe Commission Joint Research Centre) sediman referans materyali temin edilmiştir. Referans standardı değerleri belirlenirken, ölçümler % 90-95 güven aralığında 3 kez tekrarlanarak ortalama değerleri alınmıştır. Bu analitik doğruluğu, %5 ile %10 relatif standart sapma arasında değişmektedir.

BCR-701 materyali, göl ortamından, grab sediman örnek alıcısı ile alınan yaş sedimanların, 2 mm'lik eleklerden geçirilerek, sabit hava sıcaklığında kurutulmasıyla elde edilmektedir. Kurutulan sedimanlar (% 3.5 nem içeriği), 90 µm'lik eleklerden geçirilmektedir. <90 µm 'lik fraksiyonu, bir PVC içinde karıştırılarak homojen hale getirilerek koyu renkli şişelere doldurularak elde edilmektedir (Quevauviller, 2002).

BCR, Standartlar, Ölçümler ve Test Programı, nispeten toprak ve sedimanda ekstrakte olabilen ağır metallerin belirlenmesi için tek ve ardışık ekstraksiyon adımlarını içeren bir programdır. BCR-701, temiz su sediman referans materyali, çalışmaların stabilitesi, homojenliği ve analitik çalışmalarda bazı ağır metallerin, ardışık ekstraksiyon yöntemi (BCR-3 adım) ile sertifikalı değerlerini belirlemek için Çizelge 6.41'de verilen yönteme göre uygulanmıştır.

BCR tekniği 3 adımlı fraksiyonları ile takip edilmektedir:

- (1) **Değişebilir Faz:** zayıf adsorbe edilen zayıf metaller, karbonata bağlı ve iyon-değişim prosesleri ile geri salınmaktadır.
- (2) **Demir ve Mn Oksitlerine Bağlı Faz:** "Azaltılabilir fraksiyon" olarak adlandırılmaktadır, çünkü bu metaller, sediman fraksiyonlarında azaltıldığı zaman salınmaktadır.
- (3) **Organik Maddeye Bağlı Faz:** "Okside olabilen fraksiyon" olarak adlandırılmaktadır, çünkü bu metaller, sediman fraksiyonları okside edildiği zaman geri salınmaktadır.

Bütün adımlarda Cd, Cr, Cu, Ni, Pb ve Zn metallerinin ekstrakte olabilen içeriklerinin (kütle fraksiyonları: kuru ağırlık olarak mg kg⁻¹) sertifika değerleri belirlenmektedir (Çizelge 6.42). Ardışık ekstraksiyon yönteminden sonra kalıntı elde edilir ve sedimandaki altı elementin kral suyu (*aqua regia*) ekstrakte olabilen içerik değerleridir (European Commission, 2001). BCR-701 referans materyalinin sertifika değerleri, toplam metal analizi (kral suyu; 1:3 HNO₃:HCl) ile dört adımda ekstrakte

edilen ($\Sigma 3$ adım+kral suyu kalıntı analizi) toplam metal miktarı karşılaştırılarak bulunmuştur (Çizelge 6.43).

Çizelge 6.41. Sedimanlarda Ağır Metal Fraksiyonları BCR-3 Adımlı Ardışık Ekstraksiyonu (Barcelo ve Petrovic, 2007)

Adım	Fazlar	Yöntem
BCR-3		
F1	Asitle çözünebilen	40 ml 0.11 M CH ₃ COOH, 25 °C'de 16 sa. Çalkalama
F2	Azaltılabilen fraksiyon	40 ml 0.1 M NH ₂ OH.HCl (HNO ₃ ile pH 2'ye ayarlanır), 25 °C'de 16 sa. Çalkalama
F3	Okside olabilen fraksiyon	10 ml %30 (w/v) H ₂ O ₂ , 25 °C, 1 sa. 50 ml 1 M NH ₄ OAc (HNO ₃ ile pH 2'ye ayarlanır), 25 °C'de 16 sa. Çalkalama

^a A Sediman örneklerinin (kuru ağırlık) 1.00 g'ı ekstrakte edildi.

Bu çalışma kapsamında, BCR 701sertifikalı referans materyali ile toplam metal ve ardışık ekstraksiyon verilerinin kalite kontrolü ve doğruluğu için, BCR-3 adımlı (F1, F2, F3 ve kalıntı) ardışık ekstraksiyon yöntemi uygulanmış ve sertifika değerleri ile karşılaştırılarak yöntemin doğruluğu analiz edilmiştir. Ayrıca, ağır metalle kirlenmiş Yeşilirmak, Abdal, Mert, Kızılırmak ve Kurupelit sediman örneklerinde toplam metal analiz yönteminin hassasiyetini ve doğruluğunu belirlemek için, BCR 701 referans materyali ısıtıcı üzerinde Tessier (1979)'a göre HF-HClO₄ ve kral suyu (1:3 HNO₃:HCl) ile toplam metal sindirimi ve HF-HClO₄ asitleri kullanılarak mikrodalgada (Anton Paar, Multiwave 3000 marka) toplam metal sindirimi yapılarak sonuçlar karşılaştırılmıştır (Çizelge 6.43). Bu çalışmada kapsamında kullanılan BCR 701 sertifikalı referans materyali bir çok çalışmada da kullanılarak benzer sonuçlar bulunmuştur (Capeans ve ark., 2005; Quevauviler, 2002; Fedotov ve ark., 2005; Pueyo ve ark., 2003). BCR 701 referans materyalinin, ısıtıcı üzerinde HF-HClO₄ ve mikrodalga sindirimi (HF-HClO₄) yapılarak elde edilen toplam metal sonuçları birbirine çok yakın olması, beş örnekleme istasyonundan alınan sediman örneklerinde yapılan toplam metal analiz sonuçlarına göre geri alım verimi yüksek bulunmuştur. Kral suyu ile yapılan birçok çalışmada (Liaghati ve ark., 2003; Tokathoğlu ve ark., 2000; Ngiam ve Lim, 2001), sedimanda toplam metal analizlerinde HF asit kullanılmadığı için sedimanın silikat fazına bağlı

metalleri açığa çıkarmadığından, ağır metal ölçüm sonuçları diğer uygulanan yöntemlere göre düşük bulunmuştur.

Çizelge 6.42. BCR-701 Referans Materyalinin Ölçülen Değerleri (IRMM, 2001)

ARDIŞIK EKSTRAKSİYON YÖNTEMİYLE SEDİMANDA EKSTRAKTE OLABİLEN İZ ELEMENTLER			
Element	Kütle fraksiyonu (mg kg ⁻¹ ekstrakte olabilen kütle fraksiyonları)		Kabul edilen verileri sayısı (p)
	Sertifika Değeri ¹⁾	Belirlenemeyen ²⁾	
Adım 1: Cd	7.34	0.35	14
Cr	2.26	0.16	14
Cu	49.3	1.7	14
Ni	15.4	0.9	13
Pb	3.18	0.21	14
Zn	205	6	14
Adım 2: Cd	3.77	0.28	14
Cr	45.7	2.0	12
Cu	124	3	14
Ni	26.6	1.3	12
Pb	126	3	11
Zn	114	5	12
Adım 3: Cd	0.27	0.06	13
Cr	143	7	12
Cu	55.2	4.0	13
Ni	15.3	0.9	13
Pb	9.3	2.0	12
Zn	45.7	4.0	11

¹⁾ Her biri farklı laboratuvarlarda ve/veya farklı metotlarla belirlenen, p kadar verinin ortalaması anlamına gelmektedir.

²⁾ 1'de belirlenen değerler %95 güven aralığının yarı-genişliğidir. Referans materyallerde ardışık ekstraksiyon yöntemi kullanıldığı zaman, sertifikada belirlenen değerler dikkate alınmalıdır.

Çizelge 6.43. BCR 701 Sertifikalı Referans Materyali Kullanılarak Toplam Metal ve Ardışık Ekstraksiyon Verilerinin Kalite Kontrolü ve Doğruluğu

	F1 (Asit ile Çözünebilir Faz)		F2 (İndirgenebilir Faz)		F3 (Oksitlenebilir Faz)		Kalıntı Fazı (Kral suyu)		Σ3adım +kalıntı	Toplam sindirim (Kral suyu)	Toplam Sindirim (HF-HClO₄)	Mikrodalga Sindirim (HF-HClO₄)
	Sertifika Değeri ^a	Belirlenen Değer ^b	Sertifika Değeri ^a	Belirlenen Değer ^b	Sertifika Değeri ^a	Belirlenen Değer ^b	Sertifika Değeri	Belirlenen Değer ^b				
Al		219.600± 2.48		345.60± 2.04		303.900±1.68		3196.000± 26	4065.10	10925.000±155	48010.000± 200	43625.41±350.45
Cd	7.34± 0.4	7.240± 0.04	3.77± 0.30	2.20± 0.04	0.27± 0.06	0.780±0.06	0.125±0.075	<0.0019	10.22	5.700± 0.05	10.950± 0.150	11.84±1.02
Cr	2.26± 0.15	2.480± 0.04	45.7± 2.00	42.52± 0.4	143.00±	137.280±1.14		0.800± 0.05	183.08	100.550± 0.85	197.850± 0.55	269.36±3.22
Cu	49.3± 1.7	46.920± 0.8	124± 3.00	115.16± 2.0	55.20± 7.00	47.980±1.44	38.5±11.20	34.55±0.10	244.61	134.000± 1.40	260.250± 2.85	272.83±1.44
Fe		67.560± 1.80		1498.80± 12.40		137.880± 0.54		224.000± 1	1928.24	9970.000± 35	30750.000± 285	38771.43±189.33
Mn		174.880± 1.08		64.00±0.48		23.700±0.30		1.450± 0.10	264.03	269.150± 2.15	546.500± 4.00	788.22±2.69
Ni	15.4± 0.9	12.560± 0.16	26.6±1.30	27.40± 0.4	15.30± 0.9	15.720±0.12	41.4±0.4	44.800± 0.5	100.48	47.350± 1.30	97.300± 0.50	111.71±2.70
Pb	3.18± 0.2	2.200± 0.40	126±3.00	113.72±5.6	9.30± 2.00	8.760±0.42	11.0±5.20	<0.0246	124.70	51.250± 1.25	134.150± 6.35	139.30±2.43
Zn	205± 6.0	192.960± 0.52	114±5.00	105.76± 0.44	45.70± 4.00	36.120±0.18	94.6±1.22	53.200± 0.85	388.04	226.450± 2.30	387.750± 0.90	469.26±1.02

(a) BCR 701 sertifikalı referans materyali değerleri

(b) Belirlenen dört ölçüm sonucunun ortalama değer ± standart sapma sonuçları

6.11. Çok Değişkenli İstatiksel Analizler

Bu çalışma kapsamında, analitik verilerin ve analizlerin doğruluğunu değerlendirmek için, Temel Bileşen Analizi (PCA, Principle Component Analysis) ve Gruplandırma Analizi (CA, Cluster Analysis) kullanılmıştır. Kirletilmiş sediman örneklerinin fizikokimyasal karakteristikleri ile (pH, redoks potansiyeli, elektriksel iletkenlik ve toplam organik karbon) analiz edilen ağır metaller (Al, Fe, Cu, Cr, Cd, Zn, Ni, Pb, Mn ve Sr metaller) arasındaki ilişki incelenmiştir. PCA ve CA, çevresel örneklerde en yaygın kullanılan çok değişkenli istatistik metodudur. Pearson korelasyon katsayısı, r , iki kantitatif değişken arasındaki liner ilişkinin uzunluğunu ölçmektedir. PCA, verilerin azaltılmasında kullanılmakta ve belirlenen değişkenler arasında ilişkilerin analizinde az sayıda temsili faktörü ortaya çıkartmaktadır. Matematikte PCA, korelasyon matrisi veya ortak değişkenin değişmesine dayanmaktadır (Yongming, et. al., 2006).

Bileşen analizi (CA) tekniği, gruplandırılmış veriler arasında ya benzerlik veya mesafeyi ölçerek karşılaştırarak sınıflandırma yapmaktadır. CA analizinde hedefler, benzer bileşenleri gruplandırmaktır (Frias et al., 2003).

Bu çalışmada, PCA ve CA araştırılan kirletici kaynakları (Al, Fe, Cu, Cr, Cd, Zn, Ni, Pb, Mn ve Sr metalleri) için ve/veya örneklerin değişkenler arasındaki gizli ilişkilerini açıklamak için kullanılmıştır. Varimax rotasyon ile PCA (faktör analizi) yapılarak, metallerin ortak orjinini belirtmek için ve toplam metal HF-HClO₄'in veri matrisi (20 çalışma x10 metal) ile sedimanın fizikokimyasal karakteristikleri (20 çalışma x 7 özellik) için uygulanmıştır. Hiyerarşik bileşen analizinde (CA), bağlantı tipi olarak Ward's metodu ve mesafe metodu bilgisayar programı SPSS 13.0 sürümü kullanılarak yapılmıştır.

Yeşilirmak, Abdal, Mert, Kızılırmak ve Kurupelit deniz sedimanlarında ağır metaller ve fizikokimyasal karakteristikleri arasındaki ilişkiyi araştırmak için, Pearson korelasyon katsayıları hesaplanmıştır (Çizelge 6.44).Bütün metaller arasında nispeten pozitif ilişki (Al hariç) vardır fakat bu metallerin bazıları %95 ve/veya daha yüksek güven aralığında önemlidir. Krom-Cd, Fe-Cd ve Mn-Cd ve Mn-Fe %99 güven aralığında yüksek korelasyona (≥ 0.873) sahiptir. Kadmiyum, Cr, Fe ve Mn metallerinin önemli pozitif korelasyona sahip olması, ortak kaynaklı olabileceğini göstermektedir. Mn ve Fe jeolojik kaynaklı olmasına rağmen, Fe ile birleşerek oluşmakta ve sedimanın Fe-Mn fazına bağlı olarak bulunmaktadır. Ayrıca, %99 güven aralığında, Sr-Cd, Sr-Fe ve Sr

Mn önemli pozitif korelasyon (≥ 0.715) ve Pb-Cd, Pb-Cr, Fe-Pb, Ni-Pb ve Mn-Ni ile iyi korelasyon (≥ 0.483) oluşturmuştur. Alüminyum ile bütün metaller, %95 güven aralığında negatif korelasyon (Sr hariç) oluşturduğu belirlenmiştir. Bunun nedeni, alüminyum yer kabuğunda bol miktarda bulunan, doğal kaynaklı normalizasyon elementi olmasıdır (Ip ve ark., 2007). Bakır elementi, Ni hariç diğer metaller ile fizikokimyasal parametreler ile hiçbir korelasyon oluşturmamıştır. Ayrıca sedimanın fizikokimyasal karakteristiklerinden elektriksel iletkenlik (Ec) ile Cd, Cr ve Sr metalleri yüksek korelasyon (≥ 0.650), Fe ve Pb metalleri ile orta korelasyon (≥ 0.499) oluşturmuştur. Katyon değişim kapasitesi ise, Cd, Cr, Fe ve Ni ile negatif orta korelasyon (≥ -0.499) oluşturmasına rağmen, Mn ile pozitif yüksek ilişkili olduğu belirlenmiştir. Zeta potansiyeli ise, Ec ve pH ile iyi korelasyon (≥ 0.715) oluşturmuştur.

Sediman örneklerinde PCA'da, Pearson korelasyon matrisinden özdeğerler ve öz vektörlerin ekstraksiyonu ile her bir metalin % varyans değerleri, SPSS 13.0 sürümü kullanılarak Varimax dönüştürme metodu kullanılarak bulunmuştur (Çizelge 6.45). PCA analizinde, 5 temel bileşen (PC), toplam varyansın ~%91'i ile belirlenmiştir. Kumülatif varyansın belirlenmesinde ise önemli olan bu beş özdeğer, %7 varyans ile açıklanmaktadır. Belirlenen bu 5 faktör yükleri, Çizelge 6.46'da verildiği gibi Varimax dönüştürme metodu ile değerlendirilerek ekstrakte edilmiştir. PCA sonuçları, sediman örneklerini gruplandırarak sayı değerlerin ayırmaktadır. Şekil 6.59'da çok önemli olan bileşenler düşünülerek, ilk üç PC bileşenin sayı grafikleri gösterilmektedir. PC1 faktörü, Cd, Cr, Fe, Mn ve Pb çok yüksek pozitif yüklere sahip ve toplam varyansın ~%35 ile orijinal varyansın en büyük oranına sahiptir. PC2 faktörü ise ORP ile pH, toplam varyansın arasında ~%16.04'ü ile açıklanmış ve yüksek negatif yüklerle ayrılmaktadır. Sedimanda ORP'ler arttığı zaman, organik bileşiklerin parçalanma oranı ve metal sülfidlerinin oksidasyon oranı artmaya başlar ve pH değeri düşmeye başlamaktadır (Kelderman ve Osman, 2007). PC3 faktörü ise Cu ve % su içeriği orta pozitif, Zn ile yüksek negatif yükler oluşturarak, toplam varyansın %14.77 ile açıklanmıştır. PC4 faktörü ise, Al (-0.90) ve TOK (0.60) yüksek negatif yük değeri ve toplam varyansın %14.11 ile açıklanmıştır. Alüminyum yer kabuğunda çok yüksek miktarlarda bulunan, sedimanlarda zenginleşmeyen ve sedimanın daha çok silikat fazında olduğu için organik madde miktarı ile korelasyonu düşük metaldir. Buna benzer olarak Ip ve ark. (2007), Doğu Çin deniz sediman örneklerinde PCA istatistiksel analiz uygulayarak Al için

benzer sonuçları bulmuşlardır. PC5 faktörü ise Zeta potansiyeli ile Ni metali pozitif yük değeri yüksek, toplam varyansın %11.38 ile belirlenmiştir.

Sediman örneklerinin sınıflandırılması için, PCA (sayı grafiği) ve CA (dendrom) analizleri ile sediman örneklerinin toplu değişkenlerinin integrasyonu yapılarak, veriler arasındaki ilişkiye göre gruplandırılmaktadır. Bileşen analizi (PCA) ve hiyerarşik gruplandırma analizleri (CA), sediman kalitesinin belirlenmesindeki önemli kirleticileri belirlemek ve çoğunu kaynaklarına göre sınıflandırmak ve onları tanımlamak için, sediman kalite izleme ve değerlendirme çalışmalarında verilerin kontrolü ve değerlendirilmesi için yapılması gereken istatistiksel analizlerdir.

Bu çalışma kapsamında, hiyerarşik gruplandırma analizlerinden önce, değişkenler, z-değerlerinin ortalaması ile standadize edilmiş ve daha sonra değişkenlerin benzerliklerin belirlenmesi için öklit mesafeleri hesaplanmıştır. Sonuç olarak, hierarşik gruplandırma analizleri, Ward's metodu uygulanarak, değişkenler gruplandırılarak (17 değişken ve 20 örnek), veri değerleri standardize edilerek yapılmıştır. Genel olarak, CA'de, değişkenler küçük gruplara ayrılma eğiliminde olmasına rağmen, değişkenlerin gruplandırmasında çok verimli olarak kabul edilmektedir (Yongming ve ark., 2006). Sediman örneklerinin fizikokimyasal karakterisitikleri ve toplam metal verileri için uygulanan CA sonuçları, dendogram diyagramı olarak Şekil 6.60'da görüldüğü gibi, değişkenler 2 büyük alt gruba ayrılmıştır: (1) Cd, Cu, Al, Ec ve ORP, (2) Mn, Pb, Zn, Ni, Sr, Cr, Fe ve KDK, ZP, TOK, pH ve su içeriği (WC). Hiyerarşik gruplandırma analizinde (CA), Cr, Fe, Mn ve Pb öklit mesafelerine göre diğer elementlerden farklı PCA'de Cd ile bu metaller yüksek korelasyona sahiptir. Alüminyum, PCA analizde diğer elementleri ile zayıf korelasyona sahip olmasına rağmen, CA'de Cu ile güçlü korelasyona sahiptir. Bu çalışmaya benzer olarak çoğu çalışmada, kirlenmiş sedimanlarda, ağır metaller arasındaki ilişkiyi belirlemek ve kaynaklarına göre gruplandırma yapmak için PCA ve PC analizleri kullanılmıştır (Sainz ve Ruiz, 2006; Yongming ve ark., 2006; Tokatlıoğlu ve Kartal, 2006; Abbas ve ark., 2008).

Çizelge 6.44. Sediman Kalite Parametreleri ve Ağır Metal Konsantrasyonları İçin Pearson Korelasyon Katsayıları

	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn	Mn	Sr	ORP	Ec	pH	% Su içeriği	KDK	TOK	Zeta Pot.
Al	1.000																
Cd	-0.399	1.000															
Cr	-0.240	0.909**	1.000														
Cu	-0.467*	-0.040	-0.344	1.000													
Fe	-0.337	0.908**	0.792**	0.010	1.000												
Ni	0.483*	0.549*	0.274	0.617**	0.576**	1.000											
Pb	-0.296	0.642**	0.569*	0.299	0.566*	0.565*	1.000										
Zn	-0.218	0.377	0.412	-0.323	0.320	0.012	-0.189	1.000									
Mn	-0.303	0.873**	0.778**	0.027	0.980**	0.615**	0.580*	0.230	1.000								
Sr	0.501*	0.694**	-0.622*	-0.116	0.778**	-0.285	0.552*	-0.285	0.715**	1.000							
ORP	0.160	-0.226	-0.147	-0.308	-0.356	-0.407	-0.228	-0.129	-0.318	0.464	1.000						
Ec	-0.424	0.663**	0.650**	-0.045	0.499*	0.120	0.538*	0.345	0.436	0.839**	-0.297	1.000					
pH	-0.177	0.235	0.144	0.265	0.400	0.409	0.257	0.075	0.357	-0.468	0.967**	0.363	1.000				
% Su içeriği	0.302	-0.359	-0.521*	0.001	-0.276	-0.340	0.120	-0.259	-0.263	0.300	0.364	-0.049	-0.327	1.000			
KDK	-0.088	-0.574*	-0.574*	-0.082	-0.557*	-0.499*	-0.446	-0.293	0.613**	0.405	0.333	0.030	-0.225	0.164	1.000		
TOK	-0.236	-0.420	-0.369	0.326	-0.481*	-0.319	-0.048	-0.214	-0.502*	-0.113	-0.158	0.300	0.133	0.184	0.500*	1.000	
Zeta Pot.	0.112	-0.207	-0.403	0.147	-0.249	0.122	-0.134	0.044	-0.233	0.391	0.452*	0.575**	0.508*	0.179	-0.128	-0.366	1.000

**p<0.01

*p<0.05

Çizelge 6.45. Temel Bileşen Analiz Sonuçları (PCA, n=68)

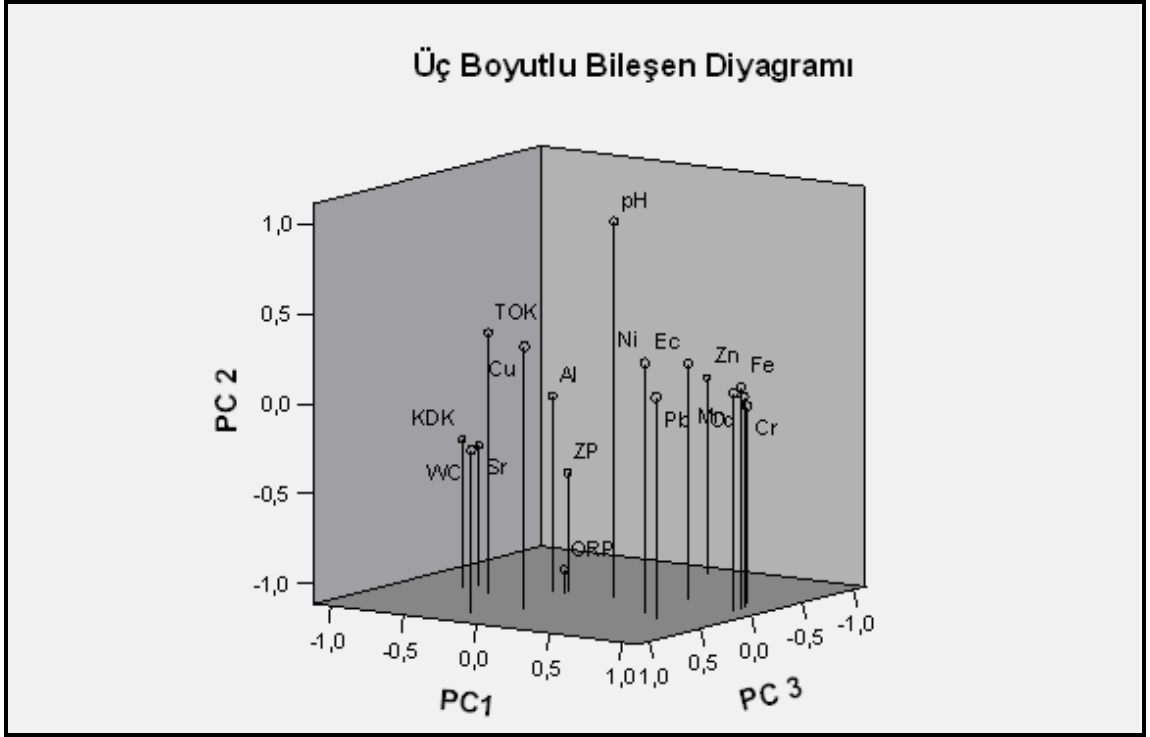
Bileşenler	İçsel Özdeğerleri			Alanlara Ayrılmış Yüklerin Toplam Ekstraksiyonu			Alanlara Ayrılmış Yüklerin Rotasyonu		
	Toplam	% Varyans	% Kümülatif	Toplam	% Varyans	% Kümülatif	Toplam	% Varyans	% Kümülatif
1	6.872	40.424	40.424	6.872	40.424	40.424	5.901	34.712	34.712
2	3.095	18.205	58.629	3.095	18.205	58.629	2.726	16.035	50.747
3	2.605	15.322	73.952	2.605	15.322	73.952	2.511	14.769	65.516
4	1.681	9.889	83.840	1.681	9.889	83.840	2.399	14.109	79.625
5	1.214	7.141	90.982	1.214	7.141	90.982	1.931	11.357	90.982
6	0.509	2.996	93.977						
7	0.440	2.591	96.569						
8	0.271	1.594	98.163						
9	0.147	0.866	99.029						
10	0.088	0.517	99.545						
11	0.039	0.232	99.777						
12	0.025	0.149	99.927						
13	0.012	0.072	99.999						
14	0.000	0.001	100.000						
15	2.44x10 ⁻¹⁶	1.44x10 ⁻¹⁵	100.000						
16	5.77x10 ⁻⁷	3.39x10 ⁻¹⁶	100.000						
17	-2.66x10 ⁻¹⁶	-1.57x10 ⁻¹⁵	100.000						

Ekstraksiyon metodu: Temel Bileşen Analizi (PCA)
Döndürme Metodu: Kaiser Normalizasyonu ile Varimax

Çizelge 6.46. Sediman Kalite Parametreleri ve Ağır Metal Konsantrasyonlarının Varimax Metodu ile Dönüştürülmüş PC Yükleri

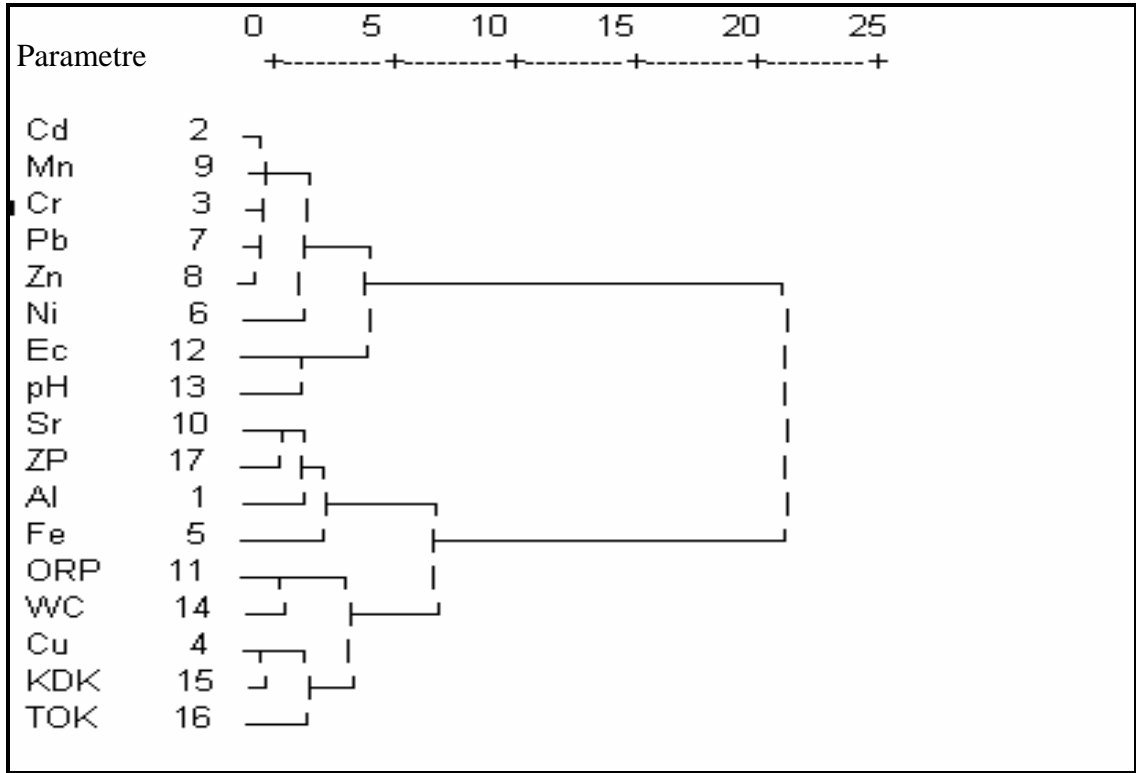
Metaller	Temel Bileşen				
	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
Al	-0.234	-0.024	0.029	-0.905	-0.208
Cd	0.921	0.054	-0.201	0.200	0.014
Cr	0.871	-0.016	-0.301	0.076	-0.291
Cu	-0.039	0.350	0.583	0.424	0.554
Fe	0.928	0.112	-0.160	0.114	0.094
Ni	0.555	0.270	0.252	0.165	0.671
Pb	0.747	0.123	0.414	0.204	-0.034
Zn	0.157	-0.022	-0.928	0.193	0.120
Mn	0.941	0.096	-0.072	0.048	0.104
Sr	-0.666	-0.328	0.131	-0.476	0.191
ORP	-0.134	-0.974	0.058	-0.086	0.064
Ec	0.515	0.192	-0.231	0.680	-0.319
pH	0.157	0.976	-0.015	0.087	-0.030
%Su içeriği	-0.223	-0.207	0.841	0.066	0.253
KDK	-0.724	-0.289	0.217	0.380	-0.253
TOK	-0.497	0.337	0.286	0.600	-0.394
Zeta Potansiyeli	-0.161	-0.450	-0.016	-0.143	0.765
% Toplam Varyans	34.71	16.04	14.77	14.11	11.38

Ekstraksiyon metodu: Temel Bileşen Analizi (PCA)
Döndürme Metodu: Kaiser Normalizasyonu ile Varimax



Şekil 6.59.Orta Karadeniz Kıyı Şeridi Deniz ve Irmak Sediman Örneklerinin PCA Sayı Grafiği

Bu çalışmada, çok değişkenli istatistiksel analizlerin uygulanması, sedimanın fizikokimyasal parametreleri ve toplam metal analizlerinin konsantrasyonlarının değerlendirilmesi ve Orta Karadeniz kıyı şeridi deniz ve ırmak sedimanlarında ağır metallerin kaynaklarını belirlemede etkili olmaktadır. Bütün sediman örnekleme noktalarında ağır metal konsantrasyonları, yer kabuğundaki referans değerleri ve Abdal ırmağı temiz sediman referans örneğine göre değerlendirilerek, kaynaklarına göre iki büyük ana sınıfa ayrılmıştır: doğal ve antropojenik. PCA ve CA analizleri ile yapılarak, sedimanın fizikokimyasal parametreleri ve ağır metal konsantrasyonları arasında çift korelasyon analizi gerçekleştirilerek, ağır metallerin farklı kaynakları belirlenmeye çalışılmıştır. Bu çalışmada ağır metaller, bazı alt gruplara ayrılarak, 3 ana kaynağa ayrılmıştır. Alüminyum, yer kabuğunun doğal bileşeninde mevcut olan ve sedimanın silikat fazına bağlı metaldir. Kurşun, Zn ve Cr endüstriyel kaynaklı, Ni, Cu ve Cd metalleri ise evsel endüstriyel kaynaklı olarak sediman örneklerine bağlanmıştır.



Şekil 6.60. Sediman Örneklerinde Ward's Metodu ile Hiyerarşik Gruplandırma Analizlerinin Dendogramı

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Kirlenmiş sedimanlar, çevreye veya insan sağlığına yüksek seviyede etkisi olabilen, zehirli veya tehlikeli materyalleri içeren ve suyun dibinde biriken toprak, kum, organik madde ve diğer minerallerdir. Bu kirlenmiş alanlar, ekotoksikolojik etkileri olabilen önemli kirlilik kaynaklarıdır. Kirlenmiş sedimanlar; ırmaklar, nehirler, göller, limanlar, rezervuarlar, okyanus kenarları veya diğer su kütlelerinde olabilir. Bazı kirleticiler hem antropojenik veya insan kaynaklı hem de doğal kaynaklı, (çoğu metaller ve bazı organik bileşikler vs) olabilir. Kirlenmiş sedimanlar, çevresel problem olarak gün geçtikçe önem kazanmaktadır

Sucul sedimanlarda ağır metal kirliliği, endüstriyel alanlarda ve yerleşimin olduğu yerlerde çok önemli bir çevresel problemdir. Metallerin kaynakları, evsel ve endüstriyel atıklar, atmosfer, yağışlar, erozyon, tarımsal kaynaklar, katı atıklar ve litosferdir. Ağır metaller farklı yollarla çevreye girebilir, biyolojik olarak parçalanmaz ve dayanıklılık gösterirler. Metaller, sucul çevreye doğal ve antropojenik kaynaklarla girmektedir. Metaller, yeraltı sularına sızarak, veya göl ve ırmaklarla yağışlarla gelerek katı maddeye adsorbe olabilmektedir.

Ağır metaller, sedimandan kimyasal ve biyolojik prosesler ile su kolonuna geri salınabilmektedir. Sedimandaki metal kirleticilerinin birikimi, etrafındaki alanlar ciddi çevresel problem oluşturmaktadır. Sedimanda metal kirliliği, su kalitesini ve sucul organizmalarda metallerin biyobirikimini ve biyoasimilasyonunu etkileyerek, insan sağlığı ve ekosistem üzerinde uzun süreli etkileri olmaktadır. Kıyı alanlarında su kalite yönetim için yaklaşımlar ve kirlilik kontrolü stratejilerini geliştirmek için, sedimandaki ağır metallerin jeokimyasal dağılımları ve akümülyasyon mekanizmasını anlamak oldukça önemlidir. İnsan aktiviteleri ile ağır metaller büyük ölçüde çevreye dağılmaktadır.

Sediman kimyasına bağlı olarak ağır metal reaksiyonları, kirleticilerin toksisitesi ve kimyasal formu, hareketliliği, çözünürlüğünden etkilenmektedir. Ağır metallerin elementlerin kısa ve uzun süreli etkilerini belirlemek için en önemli faktör, ağır metallerin hareketliliğidir. Ağır metallerin hareketliliğine ve geri alınabilen metal miktarına bağlı olarak, kirlenmiş sediman ortamından, ağır metallerin iyileştirme ve/veya arıtım yöntemleri seçilmekte ve uygulanmaktadır.

Bu araştırmada, Orta Karadeniz kıyı şeridi ırmaklar ve deniz sediman örneklerinin, örneklenmesi, fiziksel ve kimyasal analizlerle birlikte ağır metal kirliliğinin belirlenmesi, kirlenmiş sediman tabakasının çevresel kirliliğinin izlenmesi çalışmalarını yürütülerek, kirlenmiş sedimanlardan ağır metal kirliliğinin iyileştirilmesi ve/veya arıtılması için farklı yöntemleri uygulama çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca, bu çalışma kapsamında elde edilen ağır metal analiz sonuçlarının değerlendirilmesinde, Sediman Kalite Kriter Değerleri (SQC), Sediman Zenginleştirme Faktörleri (SEF ve I_{geo}), ve Hedef Değerleri hesaplanarak ağır metalle kirlenmiş sedimanların çevresel risk değerlendirilme çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Yeşilırmak, Kızılırmak, Abdal ırmağı ve Kurupelit kıyı deniz sedimanlarında pH, elektriksel iletkenlik, oksidasyon redüksiyon potansiyeli, zeta potansiyeli ve % su içeriğı, KDK analizleri gerçekleştirilmiştir. Sediman örnekleme istasyonlarının tümünde, Mert ırmağı hariç dört mevsim sonuçlarına göre ortalama TOK seviyeleri (2340- 19823 mg/kg) TİK seviyelerine (6888-39564 mg/kg) göre oldukça düşük bulunmuştur. Tüm örnekleme noktaları için ortalama zeta potansiyeli -14.17 ile -22.69 arasında değıştiğı ve bu noktalarda sediman örneklerinin kendi pH değerinde zeta potansiyelinin negatif olduğı görülmektedir. Sediman örneklerinin mevsimsel olarak ortalama ORP ise, -68 ile -13 arasında değıştiğı ve bu sedimanların anoksik sedimanlar olduğı belirlenmiştir.

Yeşilırmak, Kızılırmak, Mert ırmağı, Abdal ırmağı ve Kurupelit mevki deniz sediman örneklerinde fizikokimyasal özelliklerin yanı sıra mineralojik analizlerle gerçekleştirilmiştir. Sediman örneklerinde yapılan XRF ve XRD sonuçlarına göre, bu sedimanlar “kil olmayan silikat” grubundan, kuvars, feldispat ve kristobalit (Mert ırmağı), “kil” grubundan illite, kaolinit ve montmorilonit içermektedir ve kaynaklarına göre bu mineraller dış kaynaklı olduğı bulunmuştur. Silikat bileşenleri, kalıntı materyalleri ve volkanik minerallerin göstergesidir. Karbonatlar grubundan olan kalsit ise, Yeşilırmak, Kızılırmak, Mert ırmağı, Abdal ırmağı ve Kurupelit mevki deniz sediman örneklerinde bulunmaktadır ve kaynakları dış etkili, göl ve ırmak tabanında mevcut olan ve diajenik kaynaklıdır.

Bu çalışma kapsamında, ayrıca Orta Karadeniz kıyı şeridinde bulunan Yeşilırmak, Abdal, Mert, Kızılırmak ve Kurupelit deniz sedimanlarında ağır metal kirliliğı izlenerek, sedimanın fizikokimyasal ve mineralojik analizleri ile birlikte değerlendirilerek, sediman kalite sınıflandırma çalışmaları yürütülmeye çalışılmıştır.

Orta Karadeniz kıyı şeridi ırmaklarından alınan sediman örneklerinde yapılan toplam ağır metal analizlerinde ağırlıklı olarak ortalama Al konsantrasyonu 33,338 mg/kg, Cd 16.168 mg/kg, Cr 145.500 mg/kg, Fe 48,354 mg/kg, Ni 118.042 mg/kg, Pb 51.869 mg/kg, Zn 290.942 mg/kg, Mn 924.063 mg/kg, Mn 338.188 mg/kg 'dır. Bütün sediman örnekleme istasyonlarında Al, Sr ve Fe (Yeşilırmak hariç) yer kabuğundaki ortalama değerlerinden ve dünya ırmakları ortalama (Sr hariç) değerlerinden daha düşük bulunmuştur. Bütün örnekleme istasyonlarında Al ve Fe konsantrasyonları yer kabuğu değerlerine yakın değerler olarak bulunmuştur. Ağır metalle kirlenmiş sediman örneklerinde yapılan analizler sonucunda, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn ve Mn konsantrasyonları yer kabuğunun ortalama değerlerinden ve dünya ırmakları ortalama değerlerinden daha yüksek olarak bulunmuştur

Bu çalışma kapsamında elde edilen sonuçlara göre, toplam ağır metal kirliliği açısından kirlenmiş sedimandan itibaren sıralanırsa: Yeşilırmak>Kızılırmak>Kurupelit>Abdal ırmağı>Mert ırmağı'dır. Ağır metaller, endüstriyel aktivitelerin bir sonucu olarak sedimanlar, Al, Ni, Cd, Mn, Zn, Pb, Cu, Fe, Cr ve V gibi metallerle kirlenmektedir ve antropojenik aktiviteler ile bu metallerin ilişkisini belirlemek su ve sediman kalite izleme ve değerlendirme çalışmaları açısından oldukça önem taşımaktadır.

Bu nedenle, oluşabilecek çevresel riskleri önlemek için sedimanlarda ağır metallerin kirlilik seviyeleri, dağılım mekanizmaları ve transformasyonlarının belirlenerek, mevcut veya oluşturulacak alternatif yöntemlerle ağır metallerin (Cu, Pb, Cd, Fe, Al, Cr, Cu, Zn, Mn, Sr) kirlenmiş sedimanlardan iyileştirme ve/veya arıtılması için için kesikli olarak ardışık ekstraksiyon, potansiyel özütleme yöntemleri, kesikli ve sürekli sistemde katı yıkama yöntemleri kullanılarak iyileştirme ve/veya farklı arıtım, alternatiflerinin oluşturulması sağlanmıştır.

Tessier ve ark. (1979) göre uygulanan ardışık ekstraksiyon metoduyla belirlenen F1, F2, F3, F4 ve F5 fazında, metallerin hareketliliğine bağlı olarak, toplam içeriğine göre sedimandan ağır metallerin giderimi: Kalıntı> Fe-Mn oksidasyon> organik> karbonat>değişebilir fazlar olduğu belirlenmiştir. Yeşilırmak, Abdal, Kızılırmak, Mert ve Kurupelit mevki deniz sedimanlarına göre, Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn, Mn ve Sr metallerinin herbirinin, toplam metal içeriğine göre, kirlenmiş sedimanlardan ortalama olarak, , %83-127 Kızılırmak, %92-123 Mert ırmağı, % 83-112 Kurupelit deniz mevki,

%84-106 Yeşilirmak ve %91-105 Abdal ırmağı sedimanlarından ağır metal giderimi sağlanmıştır

Kirlenmiş Yeşilirmak, Abdal, Kızılırmak, Mert ve Kurupelit mevki deniz sedimanlarından ağır metalleri iyileştirmek için Potansiyel Özütleme Yöntemine (NEN 7341, 1994) uygulanarak, metallerin hareketliliğine bağlı olarak, toplam içeriğine göre sedimandan ağır metallerin giderim oranları belirlenmiştir. Buna göre $Cu > Ni > Cd > Cr > Zn > Mn > Sr > Al > Fe$ olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak, ağır metalle kirlenmiş Yeşilirmak, Abdal, Kızılırmak, Mert ve Kurupelit mevki deniz sedimanlarında uygulanan potansiyel özütleme yöntemi ile hem ağır metallerin iyileştirilmesi hem de doğal ortamlarında bulunan sedimanlarda metallerin serbestlik derecelerine bağlı olarak oluşturabilecekleri çevresel risklerin belirlenmesi ve değerlendirmesi çalışmaları yürütülmeye çalışılmıştır.

Ağır metalle kirlenmiş Orta Karadeniz ırmak ve deniz sedimanlarının iyileştirilmesi ve/veya arıtımı için uygulanan diğer bir yöntem ise $Na_2S_2O_5$ (indirgeyici reaktif), ve Na_2EDTA (şelat) karışımı (Sıvı/Katı:1/10) kullanılarak, metallerle kompleks oluşturması sağlanarak, gerçekleştirilen katı yıkama/ekstraksiyon yöntemidir. $Na_2S_2O_5$ ve Na_2EDTA karışımı yıkama çözeltisi ile literatürde ilk defa kirlenmiş sedimanlardan kesikli ve sürekli sistemde katı yıkama/ekstraksiyon yöntemi uygulama çalışmaları yürütülmüştür. Bu çalışmada, ağır metalle kirlenmiş bu beş sediman örnekleme istasyonlarından alınan sediman örneklerin, kesikli sistemde katı yıkama/ekstraksiyon yöntemi uygulanarak, ağır metallerin giderim oranları, toplam metal içeriğine ve Na_2EDTA ile kompleks oluşturma etkisine göre $:Cu > Ni > Zn > Pb > Mn > Fe > Al$ olarak, sürekli sistemde ise, $Mn > Cu > Ni > Zn > Fe > Al$ olarak bulunmuştur.

Kirlenmiş sedimanlardan ağır metallerin giderilmesi için tek bir yıkama/ekstraksiyon çözeltisi olarak, sürekli sistemde $Na_2S_2O_5$ ve Na_2EDTA karışımı kullanılarak sedimanda mevcut olan bütün ağır metallerin kompleks oluşturarak, sedimandan giderilmesi mümkün değildir. Sedimanın değişebilen fazları ve metal kirleticileri arasındaki ilişkiye bağlı olarak, farklı ekstraksiyon çözeltileri kullanılarak ardışık şelatlı yıkama adımları gerçekleştirilerek, ağır metalle kirlenmiş sedimanlardan daha fazla metal giderimi sağlanabilir. Kirlenmiş sedimanların iyileştirilmesi çalışmalarında risk değerlendirilmesi yapılırken, farklı çevresel şartlardaki kirlenmiş sedimanlardaki metal kirleticilerinin hareketliliğine bağlı olarak, ardışık yıkama

(şelatlı) proseslerinin sürekli sistemde uygulanabilirliğinin göz önüne alınması gerekmektedir.

Ayrıca, kirlenmiş sedimanlardan ağır metal kirliliğinin iyileştirilmesi ve/veya giderilmesi için, metallerin hareketliliği ve sedimanın mineralojik yapısına bağlı olarak, uygulanan yöntemler toplam metal içeriğine göre karşılaştırıldığında,, %95-110 oranında ardışık ekstraksiyon yöntemi ile %1-81 potansiyel özütleme yöntemi ve %1-43 katı yıkama/ekstraksiyon yöntemi ile ağır metal giderimi sağlanmıştır.

Bu çalışma kapsamında, Yeşilirmak, Abdal, Mert, Kızılırmak ve Kurupelit sedimanlarında Al referans element olarak kullanılarak sediman zenginleştirme faktörlerine (SEF) ve jeoakümülyasyon indeksine (I_{geo}) göre sediman kalite sınıflandırılma çalışmaları yapılmıştır. Orta Karadeniz kıyı şeridi deniz ve ırmak sedimanları, zenginleştirme faktörlerine göre; Kurupelit> Mert >Yeşilirmak> Abdal> Kızılırmak sedimanları nispeten önemli derecede “kirlenmiş” (SEF 20-40) olarak bulunmuştur. Diğer örnekleme istasyonlarına göre, özellikle Kurupelit deniz sedimanı, SEF faktörüne göre Cr, Cd, Ni ve Zn metalleri açısından, “ağır kirlenmiş” sediman olarak bulunmuştur.

Jeoakümülyasyon indeksine göre ise Yeşilirmak, Abdal, Mert, Kızılırmak ve Kurupelit deniz sedimanlarında bütün örnekleme noktalarında Cd metali miktarlarına göre “ağır kirlenmiş (3-4 I_{geo})”, Ni, Zn ve Cr’a göre “ağır kirlilikte orta kirlenmiş (1-3 I_{geo})”, Cu seviyelerine göre ise “orta kirlenmiş (1-2 I_{geo})” olarak bulunmuştur. Bu beş örnekleme noktalarında, Al, Fe, Mn ve Sr’un jeoakümülyasyon indeksi değerleri negatif bulunarak, bu metaller açısından sedimanlar “kirlenmemiş (<1 I_{geo})” olarak bulunmuştur.

Bu çalışmada, sediman kalite talimatlarına (PEC ve TEC) göre,Yeşilirmak, Abdal, Mert, Kızılırmak ve Kurupelit deniz sediman örneklerinde ortalama toplam metal konsantrasyonları, temiz referans sediman örneği ve yerkabuğundaki referans değerleri ile karşılaştırarak, kirlenmiş sedimanlardaki ağır metallerin potansiyel ekolojik etkileri ve çevresel risklerinin belirlenmesi ve değerlendirilmesi çalışmaları yürütülmüştür. Bunlara göre, özellikle bütün örnekleme istasyonlarında Cd ve Ni metal seviyeleri, PEC konsantrasyonlarını aşmıştır ve muhtemelen toksik seviyelerde, Cr konsantrasyonları ise, S1 ve S5 örnekleme istasyonlarında PEC değerlerinin üzerinde ve toksik seviyelerde bulunmuştur. Özellikle Kurupelit deniz sedimanları örnekleme istasyonunda Pb ve Zn seviyeleri PEC değerinin üzerinde ve çevresel açıdan bu

sedimanlar risk oluşturmaktadır. Sediman örneklerinde Zn (S5 hariç) ve Cu (S4 ve S5 hariç) konsantrasyonları Sonuç olarak, Yeşilirmak, Abdal, Mert, Kızılırmak ve Kurupelit deniz sediman örneklerinin tümünde ortalama toplam metal konsantrasyonları yüksek seviyelerde ve bu alanlar muhtemelen çevresel açıdan risk taşımaktadır.

Çok değişkenli istatistiksel analizlerin uygulanması, sedimanın fizikokimyasal parametreleri ve toplam metal analizlerinin konsantrasyonlarının değerlendirilmesi ve Orta Karadeniz kıyı şeridi deniz ve ırmak sedimanlarında ağır metallerin kaynaklarını belirlemede etkili olmaktadır. Bütün sediman örnekleme noktalarında ağır metal konsantrasyonları, yerkabuğundaki referans değerleri ve Abdal ırmağı temiz sediman referans örneğine göre değerlendirilerek, kaynaklarına iki büyük ana sınıfa ayrılmıştır: doğal ve antropojenik. PCA ve CA analizleri ile yapılarak, sedimanın fizikokimyasal parametreleri ve ağır metal konsantrasyonları arasında çift korelasyon analizi gerçekleştirilerek, ağır metallerin farklı kaynakları belirlenmeye çalışılmıştır. Bu çalışmada ağır metaller, bazı alt gruplara ayrılarak, 3 ana kaynağa ayrılmıştır. Alüminyum, yerkabuğunun doğal bileşeninde mevcut olan ve sedimanın silkat fazına bağlı metaldir. Kurşun, Zn ve Cr endüstriyel kaynaklı, Ni, Cu ve Cd metalleri ise evsel endüstriyel kaynaklı olarak sediman örneklerine bağlanmıştır.

Bu çalışma kapsamında, kirlenmiş sedimanlarda, ağır metal gideriminde kullanacak olan, ardışık ekstraksiyon yöntemi ve toplam metal analizlerinin kalite kontrolünü ve kalite doğruluğunu belirlemek için BCR-701 sediman referans materyali kullanılmıştır. ICP-OES cihazın kalite kontrolü ve doğruluğu, sertifikalı referans materyalleri, Irmak Sediman Çözeltisi ve Haliç Sediman Çözeltisi kullanılarak kontrol edilmiştir. Referans standardı değerleri belirlenirken, ölçümler % 90-95 güven aralığında 3 kez tekrarlanarak ortalama değerleri alınmıştır. Bu verilerin analitik doğruluğu, %5 ile %10 relatif standart sapma arasında değişmektedir.

Sonuç olarak, Yeşilirmak, Kızılırmak, Mert ırmağı, Abdal ırmağı ve Kurupelit mevki deniz sediman tabakasında ağır metal kirliliğinin izlenmesi için sedimanın fizikokimyasal karakteristikleri ve mineralojik analizleri yapılarak toplam metal kirlilik seviyeleri belirlenerek ve bu ağır metal kirliliğinin giderilmesi için ardışık ekstraksiyon, potansiyel özütleme ve katı yıkama yöntemleri kullanılarak iyileştirme ve/veya farklı arıtım, alternatiflerinin oluşturulması sağlanmıştır. Ayrıca, elde edilen ağır metal analiz sonuçlarına göre, Sediman Kalite Kriter Değerleri (SQC), Sediman Zenginleştirme Faktörleri (EF ve I_{geo}), Hedef Değerleri ve Ekolojik Risk İndeksleri hesaplanarak

sediman kalite izleme ve değerlendirme çalışmaları yapılmıştır. Bu verilere göre, Yeşilırmak, Kızılırmak, Mert ırmağı, Abdal ırmağı ve Kurupelit mevki deniz sedimanları “kirlenmiş” ve/veya ”ağır kirlenmiş” sediman kalite sınıfında olduğu belirlenmiştir.

Bu alışmada, Yeşilırmak, Abdal, Mert, Kızılırmak ve Kurupelit deniz kirlenmiş sediman tabakasından ağır metallerin giderilmesi için tek bir arıtım yöntemi uygulanarak, kesikli veya sürekli sistemlerde sedimanda mevcut olan bütün ağır metallerin giderilmesi mümkün değildir. Bu çalışmanın devamında, kirlenmiş sedimanların taranması, iyileştirilmesi ve/veya arıtım çalışmalarında risk değerlendirilmesi yapılırken, farklı çevresel şartlardaki kirlenmiş sedimanların fizikokimyasal ve mineralojik yapısına ve metal kirleticilerinin hareketliliğine bağlı olarak farklı ekstraksiyon ve/veya şelatlı çözeltiler ile ardışık arıtım proseslerinin sürekli sistemde uygulanabilirliği çalışmaları gerçekleştirilebilir.

KAYNAKLAR

- Abbas F. M. Alkarkhi, Norli Ismail, Aness Ahmed, Azhar Mat Easa, 2008.** Analysis of Heavy Metal Concentrations in Sediments of Selected Estuaries of Malaysia - A Statistical Assessment. Environmental Monitoring and Assessment (**In pres**)
- Abraham, G.M.S., 2005.** Holocene Sediments of Tamaki Estuary: Characterisation and Impact of Recent Human Activity on an Urban Estuary in Auckland, New Zealand. Ph.D. thesis, Department of Geology, University of Auckland, New Zealand, 361 pp.
- Abraham, G.S.M., Parker, R.J. ve Nichol, S.L., 2007.** Distribution and Assessment of Sediment Toxicity in Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand, Environmental Geology, **52**,1315–1323.
- Abraham, G:M:S., Parker, R.J., 2008.** Assessment of Heavy Metal Enrichment Factors and the Degree of Contamination in Marine Sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. Environ. Monit. Assess. **136**, 227-238.
- Abumaizar, R.J., Khan, L.I., 1996.** Laboratory Investigation of Heavy Metal Removal by Soil Washing. J. Air Waste Manage. Assoc., **46**, 765-768.
- Abumaizar, R.J., Smith, E.H., 1999.** Heavy metal Contaminants Removal by Soil Washing. Journal of Hazardous Materials, **B70**, 71-86.
- 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**, 800-809.
- Akbal, F., Gürel, L, Bahadır, T., Güler, I., Bakan, G., Büyüküngör, H., 2007.** Assessment of Water and Sediment Quality in The mid-Black Sea coast of Turkey by analytical and Environmental aspects”. 4th Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry, Sunny Beach, BULGARIA, 19-23 September 2007.
- Allen HE, Thomas NA, Paquin PR, 1991.** Technical Basis for Establishing Sediment Quality Criteria for Non-ionic Organic Chemicals Using Equilibrium Partitioning. Environ Toxicol Chem **10**:1541–1583
- Alomary, A.A., Belhadj, S., 2007.** Determination of Heavy Metals (Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn) by ICP-OES and Their Speciation in Algerian Mediterranean

Sea Sediments aAfter A Five-Stage Sequential Extraction Procedure. Environ Monit Assess,135:265–280.

- Aloupi, M., Angelidis, M. O., 2002.** The Significance of Coarse Sediments in Metal Pollution Studies in the Coastal Zone. Water Air and Soil Pollution, 133, 121–131.
- Altas L. and Büyükgüngör H., 2007.** Heavy Metal Pollution in The Black Sea Shore and Offshore of Turkey. Environ. Geol., 52:469-476.
- Altınışık, M., 2008.** Standart Analitik Teknikler. ADÜTF Biyokimya AD.
- Amoroso, M.J., Castro, G.R. Durán, A., Peraud, O., Oliver, G., Hill, R.T., 2001.** Chromium Accumulation by Two Streptomyces Spp. Isolated from Riverine Sediments. J. Ind. Microbiol. Biotechnol. 26, pp. 210–215.
- Andrade, M.D., Prasher, S.O., Handershot, W.H., 2007.** Optimizing the Molarity of a EDTA Washing Solution for Saturated-Soil Remediation of Trace Metal Contaminated Soils. Environmental Pollution, 147 (3), 781-790.
- Ankley, G.T., Mattson, V.R., Leonard, E.N., West, C.W., Bennett, J.L, 1993.** Predicting the Acute Toxicity of Copper in Freshwater Sediments: Evaluation of the Role of Acid-Volatile Sulfide. Environ. Toxicol. Chem. 12: 315-320.
- APHA, AWWA, WEF, 1999.** Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 20 th Edit. Copyright by American Public Health Association, USA.
- Arıman S., Bakan, G., 2006.** Sedimanda Metal Kirliliği Verilerinin Değerlendirme Yöntemlerinin Karşılaştırılması. V. Türkiye’de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü, Gebze Kocaeli.
- Arıman, S., Cüce, H. Özbayrak E., Bakan G. ve Büyükgüngör H., 2007.** Orta Karadeniz Kıyı Şeridi Nehirleri Su ve Sediman Ortamlarında Ağır Metal Kirliliği İzlenmesi” 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, 24-27 Ekim, İzmir.
- Arıman, S., Bakan, G., 2008.** Sequential Extraction of Heavy Metal in Sediments at River and Marine of Mid-Black Sea Coast, Turkey. 22-26 Jun 2008, 35 th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry, ISEAC 35, Gdansk-Poland.

- Bakaç M., Kumru M.N., 2000.** Menemen (İzmir) Ovası Su ve Topraklarında Radyoaktivite Araştırması ve Ağır Metal Kirliliği. Çev Kor., Cilt 9/35:26-30
- Bakan, G., 1995.** The Study of The Sapanca Lake Ecosystems: Sediment Characterization and Water Quality Modeling. A.Ph.D. Thesis. METU, Ankara.
- Bakan, G., 2000.** Çevre Sedimantolojisi ve Sediman Kalite Kriter Çalışmaları. Çevre & Bilim Teknolojisi, Cilt 1, Sayı 1, 14, TMMOB.
- Bakan, G., Büyükgüngör H., 2000.** The Black Sea . Marine Pollution Bulletin, 41: 24-43.
- Bakan, G., Arıman, S., Özkoç, H.B., 2003.** Sediman Kalite İzleme ve Belirleme Çalışmalarında Uygulanan Metotlar. V. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, 126-140.
- Bakan, G., Arıman, S., 2004.** Persistent Organochlorine Residues in Sediments Along the Coast Of Mid-Black Sea Region of Turkey. Marine Pollution Bulletin, 44 (11-12), 1031-1039.
- Bakan, G., Arıman, S., Cüce, H., Ozbayrak, E., Buyukgungor, H., 2007.** Heavy Metal Assessment in Sediments and Water from the Turkey Black Sea Coast”. 4th Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry, Sunny Beach, BULGARIA, 19-23 September 2007.
- Bakan, G., Özkoç, H., 2007.** An Ecological Risk Assessment of The Impact Heavy Metals in Surface Sediments on Biota from The Mid-Black Sea Coast of Turkey. International Journal of Environmental Studies, 64, 1, 45-57.
- Barcelo, D. Ve Petrovich, M., 2007.** Sustainable Management of Sediment Resources, Sediment Quality and Impact Assesment of Pollutants. Volume 1, Sed-Net.
- Baykut, F., 1987.** Analitik Kimyada Kavramlar ve Problemler. İ.Ü, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- Besten,P., 2008.** Sediment Mangement: a European Perspective. Center for Water Management, Netherlands. Sed-Net, 2008.
- Bi, C.J., 2003.** Seasonal Variation and Chemical Species Distribution of Rhizosphere Heavy Metals on Tidal Flat in Shanghai. Oceanologia et Limnologia Sinica, 34(2): 194-200.
- Birth, G., 2003.** “A Scheme for Assessing Human İmpacts on Coastal Aquatic Environments Using Sediments”. in: Woodcoffe, C.D., Furness, R.A. (Eds.),

Coastal GIS 2003. Wollongong University Papers in Center for Maritime Policy, 14, Australia.

- Bordas, F., Bourg, A.C.M., 1998.** A Critical Evaluation of Sample Pretreatment for Storage of Contaminated Sediments to be Investigated for the Potential Mobility of their Heavy Metal Load. *Water, Air, and Soil Pollution* 103: 137–149.
- Bortone, G., 2004.** An Overview of Sediment and Dredged Material Treatment. Sednet Final Conference Venice 2004, SedNet Work Package 4 Outcomes.
- Bortone P., Palumbo, L., 2007.** Sediment and Dredged Material. Sustainable Management of Sediment Resources. Vol 2, Elsevier, Amsterdam, 222 pp
- Boss, C. B., Freedon, K.J., 1997.** Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. Second Edition, Perkin Emler, USA.
- Bryan, G. W., Langston, W.J., 1992.** Bioavailability, Accumulation and Effects of Heavy Metals in Sediments with Special Reference to United Kingdom Estuaries: A Review. *Environ. Pollut.* 76:89-131
- Buckley, D.E., Smith, J.N., Winters, G.V., 1995.** Accumulation of Contaminant Metals in Marine Sediments of Halifax Harbour, Nova Scotia: Environmental Factors And Historical Trends. *Applied Geochem.* 10, 175-195.
- Burton, D.E., Phillips, I.R., Hawker, D.W., 2006.** Factors Controlling the Geochemical Partitioning of Trace Metals in Estuarine Sediments. *Soil & Sediment Contamination*, 15, 253-276.
- Burton, G.A., 2002.** Sediment Quality Criteria in Use Around the World. *The Japanese Society of Limnology*, 3, 65-75.
- Caeiro, S., Costo, M.H., Ramos, T.B., Fernandes, F., Silveira, N., Coimbra, A., Medeiros, G., Painho, M., 2005.** Assessing Heavy Metal Contamination in Sado Estuary Sediment: An Index Analysis Approach. *Ecological Indicators*, 5, 151-169.
- Caner, N, 2007.** Uludağ Üniversitesi, Fen Edebiyat fakültesi, Kimya Bölümü.

- Capeans, P.P., Barciela-Alonso, M.C., Bermejo-Barrera, A., Bermejo-Barrera, P., 2005.** Chromium Available Fractions in Arousa Sediments Using a Modified Microwave BCR Protocol Based on Microwave Assisted Extraction. *Talanta* 65, 678–685.
- Caplat, C., Texier, H., Barillier, D., Lelievre, C., 2005.** Heavy metals mobility in harbour contaminated sediments: The case of Port-en-Bessin”. *Marine Pollution Bulletin* 50 504–511.
- Carman C. M. Ip, Xiang-Dong Li, Gan Zhang, Onyx W. H. Wai, Yok-Sheung Li, 2007.** Trace metal distribution in sediments of the Pearl River Estuary and the surrounding coastal area., South China, *Environmental Pollution*, 147, 311-323.
- CCME (Canadian Council of Minister of the Environment), 1995.** Protocol for The Derivation of Canadian Sediment Quality Guidelines for The Protection of Aquatic Life.
- Cesore, R., 2006.** Optimization of Washing Technology for Remediation of Heavy Metal Contaminated Sediments. *Remediation. Proceedings of the Fifth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds (Monterey)*.
- Chaiyarakasa, C. and Sriwiriyanuphap, N., 2003.** Column Washing of Cadmium from Soil and Sludge by a Mixture of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ and Na_2EDTA . *Thammasat Int. J. Sc. Tech.*, Vol. 8 No. 3, July-September.
- Chaiyaraksa, C., Sriwiriyanuphap, N., 2004.** Batch Washing of Cadmium from Soil and Sludge by A Mixture of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ and Na_2EDTA . *Chemosphere*, 56, 1129-1135.
- Chan, L.S., Ng, S.L., Davis, A.M., Yim, S., Yeung, C.H., 2001.** Magnetic Properties and Heavy-Metal Contents of Contaminated Seabed Sediments of Penny’s Bay, Hong Kong. *Mar. Pollut. Bull.* 42, 569–583.
- Chapman, P.M., Wang, F., 2001.** Assessing Sediment Contamination in Estuaries. *Environ. Toxicol. Ecotoxicology*, 5, 327-339.
- Chen, S.Y., Lin, J.G., 2001.** Effect of Substrate Concentration on Bioleaching of Metal-Contaminated Sediment. *Journal of Hazardous Materials*, 82, 1, 19; 77-89.

- Clark M.W., McConchie M., Lewis D.W., Saenger, P., 1998.** Redox Stratification and Heavy Metal Partitioning in *Avicennia*-Dominated Mangrove Sediments: A Geochemical Model. *Chemical Geology*, 149, 147–171
- Colweel, R., Levin, M.A. and Gealt, 1993.** Future Direction in Bioremediation, Biotreatment of Industrial and Hazardous Waste, New York, McGraw-Hill, Inc.
- Conrad, C.F., Chrisholm-Brause, C.J., 2004.** Partial Survey of Trace Metal Contaminants in the Sediments of the Elizabeth River, Virginia. *Marine Pollution Bulletin*, 49, 19-24.
- Cottenie, A., M. Verloo, L. Kieseke, G. Velgehe and R. Camerlynck., 1982.** Chemical analysis of Plants and Soils. IWONL, Brussels, Belgium.
- Cubbage, J., Batts, D., Briedenbach, S., 1997.** Creation and Analysis of Freshwater Sediment Quality Values in Washington State. Environmental Investigations and Laboratory Services Program, Washington Department of Ecology, Olympia, WA.
- Davidson., C.M., Hursthouse, A.S., Tognarelli, D.M., Ure, A.M., Urquhart, G.J., 2004.** Should Acid Ammonium Oxalate Replace Hydroxylammonium Chloride in Step 2 of the Revised BCR Sequential Extraction Protocol for Soil and Sediment?. *Analytica Chimica Acta* 508, 193–199
- Deely, J.M., Fergusson, J.E., 1994.** Heavy Metal and Organic Matter Concentration and Distributions in Dated Sediments of a Small Estuary Adjacent to a Small Urban Area. *The Science of the Total Environment*, 153, 97-111.
- DelValls, T.A., Chapman, P., 1998.** Site-specific Sediment Quality Values for the Gulf of Cadiz (Spain) and San Francisco Bay (USA), Using the Sediment Quality Triad and Multivariate Analysis. *Cienc. Mar.*, 24, 313-336.
- DelValls, T. A., Andres, A., Belzunce, M. J., Buceta, J. L., Casado-Martinez, M. C., Castro, R., Riba, I., Viguri, J. R., Blasco, J., 2004.** Chemical and Ecotoxicological Guidelines for Managing Disposal of Dredged Material. *Trends in Analytical Chemistry*, 23, 10-11.
- Demir, T:A, Işıklı, B., Ürer, S:M, Berber, A., Akar, T., Canbek, M., Kalyoncu, C., 2005.** Nickel Exposure and its Effects. *BioMetals*, 18, 7-13.

- Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G., Richer-Lafleche, M., 2008.** Soil Washing for Metal Removal: A Review of Physical/Chemical Technologies and Field Application. *Journal of Hazardous Materials* 152, 1-131.
- DIN-EN 13137, 2001.** Determination of Total Carbon (TOC) in Waste, Sludges and Sediments. Europe Standard, Berlin, Germany.
- Di Toro DM, Zarba, C.S., Hansen, D.J., Berry, W.J., Swartz, R.C., Cowan, C.E., Pavlou, S.P., Allen, H.E., Thomas, N.A., Paquin, P.R., 1991.** Technical Basis for Establishing Sediment Quality Criteria for Non-ionic Organic Chemicals Using Equilibrium Partitioning. *Environ Toxicol Chem* 10:1541-1583.
- Di Toro, D., Mahony, J.D., Hansen, D.J., Scott, K.J., Hicks, M.B., Mayr, S.M., Redmond, M., 1990.** Toxicity of Cadmium in Sediments: The Role of acid Volatile Sulfide. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 9, 1487-1502.
- Dikmen, E., 1985.** Enstrümental Analiz. Çağlayan Kitabevi, Ankara.
- DOER-R9- ERDC TN, 2005.** Equipment and Placement Techniques for Subaqueous Capping.
- Dohrmann, R., 2006.** Cation Exchange Capacity Methodology III: Correct Exchangeable Calcium Determination of Calcareous Clays Using A New Silver.Thiourea Method. *Applied Clay Science* 34 47.57.
- Dong, D., Nelson, Y.M., Lion, L.W., Shuler, M.L., Ghiorse, W.C., 2000.** Adsorption of Pb and Cd onto Metal Oxides and Organic Material in Natural Surface Coatings as Determined by Selective Extractions: New Evidence for the Importance of Mn and Fe Oxides. *Water Res.* 34, 427–436
- Donze, M., Nieuwendijk, C., Bostel, A., Quaak, M., 1990.** Shaping the Environment: Aquatic Pollution and Dredging in the European Community. Delwel Publishers, Hague, Netherlands, 184.
- DR., 1995.** Diario da Republica DR II. Report. 141, 199521-06.
- Eary, L.E., D. Rai, S.V. Mattigod and C.C.Ainsworth, 1990.** Geochemical Factors Controlling The Mobilization of Inorganic Constituents from Fossil Fuels Combustion Residues: II. Review of Minor Elements. *J.Environ. Qual.* 19:202-214.

- EC, MENVIQ (Environment Canada and Ministère de l'Environnement du Québec), 1992.** Interim Criteria for Quality Assessment of St. Lawrence River Sediment. Environment Canada, Ottawa.
- Eimers, M.C., Evans, R.D., Welbourn, P.W., 2002.** Partitioning and Bioaccumulation of Cadmium in Artificial Sediment Systems: Application of A Stable Isotope Tracer Technique. *Chemosphere*, 46, 543-551
- Eisler, R., 2000.** Handbook of Chemical Risk Assessment: Health Hazards to Humans, Plants and Animals. U.S. Geological Survey Patuxent Wildlife Research Center Laurel, Maryland, Lewis Publishers.
- Emile, M.L., Jonathan, R.P., 1998.** The Effect of Salinity on Binding of Cd, Cr, Cu and Zn to Dissolved Organic Matter. *Chemosphere*, 37, 861-874.
- European Commission (BCR-701), 2001.** The Certification of The Extractable Contents (Mass Fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb And Zn in Freshwater Sediment Following A Sequential Extraction Procedure.
- Fairey, R., Long, E.R., Roberts, C.A., Anderson, B.S., Phillips, B.M., Hunt, J.W., Puckett, H.R., Wilson, C.J., 2001.** An Evaluation of Methods for Calculating Mean Sediment Quality Guideline Quotients as Indicators of Contamination and Acute Toxicity to Amphipods by Chemical Mixture. *Environ. Toxicol. Chem.* 20, 2276-2286.
- Favre, F., Tessier, D., Abdelmoule, M., Genin, J. M., Gates, W.P. Boivin, P., 2002.** Iron Reduction and Changes in Cation Exchange Capacity in Intermittently Waterlogged Soil. *European Journal of Soil Science.* 53, 175-183.
- Fedotov, P.S., Wennrich, R. Stark, ., H.J., Spivakov, B.Y., 2005.** Continuous-Flow Fractionation of Trace Metals in Environmental Solids Using Rotating Coiled Columns. Some Kinetic Aspects and Applicability of Three-Step BCR Leaching Schemes. *J. Environ. Monit.*, 7, 22-28
- Feng, S.P., Liang, L., Zhau, Y., Zou, X.D., Zhang, X.D., 2004.** Speciation Analysis of the River Sediment (II)-Tessier Sequential Chemical Extraction Procedures. *Journal of Shandong University*, 39 (1), 101-104, 107
- Fent, K., 2003.** Ecotoxicological Problems Associated with Contaminated Sites. *Toxicology Letters*, 140-141, 353-365.

- Fernandez, M.A., Wagener, A. L. R., Limaverde, A.M., Scofield, A.L., Pinheiro, F.M., Rodrigues, E., 2005.** Imposex and Surface Sediment Speciation: A Combined Approach to Evaluate Organotin Contamination in Guanabara Bay, Rio De Janeiro., Brazil. *Marine Environmental Research*, 59 (5), 435-452
- Figueroa, A., Jimenez, B.D., Rodriguez-Sierra, C.J., 2005.** Trace Metals in Sediments of Two Estuarine Lagoons from Puerto Rico. *Environ. Pollut.*, 141, 336–342.
- Filgueiras, A.V., Lavilla, I., Bendicho, C., 2002.** Chemical Sequential Extraction for Metal Partitioning in Environmental Solid Samples. *J. Environ. Monit.*, 4, 823–857.
- Foth, Dyke, V., 2000.** Summary Report: Fox River Deposit N, Wisconsin Department of Natural Resources, April.
- Förstner, U., Wittman, G.T.W., 1979.** *Metal Pollution in the Aquatic Environment.* Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1-486).
- Förstner, U., Wittmann, G.T.W., 1981.** *Heavy Metal Pollution in Aquatic Environment.* Second Ed. Springer, Berlin.
- Förstner, U., Wittmann, G.T.W., 1983.** *Metal Pollution in the Aquatic Environment.* Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo.
- Förstner U., 1984.** Effects of Salinity on The Metal Sorption onto Organic Particulate Matter. In: *The Role of Organic Matter in The Wadden Sea* (eds D. N. Laane & W. J. Wolff). *Neth. J. Sea Res.* 10, 195–209.
- Förstner, U., Lechsbauer, R., Davis, R.A., Hermitte, P.L (Eds.), 1985.** *Chemical Methods for Assessing Bioavailable Metals Sludges.* Elsevier, London.
- Förstner, U., 1989.** Contaminated Sediments. in: *Bhattacharji, S., Friedamn, G.M., Neugebauer, H.J., Seilacher, A. (Eds.), Lecture Notes in Earth Sciences.* Springer, Berlin.
- Förstner, U., Heise, S., 2006.** Assessing and Managing Contaminated Sediments: Requirements on Data Quality-from Molecular to River Basin Scale. *Croatica Chemica Acta CCACCAA*, 79, 5-14.

- Förstner, U, Salomons, W., 2008.** Trends And Challenges in Sediment Research 2008: The Role of Sediments in River Basin Management. *J Soils Sediments*, 8:281–283.
- Frias, S., Conde, J.E., Rodriguez, B.J.J, Garcia, M.F., Perez, T.P.J.P., 2003.** Classification of Commercial Wines from the Canary Islands (Spain) by Chemometric Techniques Using Metallic Contents. *Talanta* 59, 335–34
- Gao, X., Chen, S., Long, A., 2008.** Chemical Speciation of 12 Metals in Surface Sediments from The Northern South China Sea Under Natural Grain Size. *Marine Pollution Bulletin*, 56, 4, 786-792
- Garbaciak, S., Spadora, P., Thornburg, T. And Fox., R. 1998.** Sequential Risk Mitigation and The Role of Natural Recovery in Contaminated Sediment Projects. *Water Sci. Tech.*, 37/6-7, 331-336.
- Garnier, J.M., Ciffroy, P., Lakhdar, B., 2006.** Implications of Short and Long Term (30days) Sorption on the Desorption Kinetic of Trace Metals (Cd, Zn, Co, Mn, Fe, Ag, Cs) Associated with River Suspended Matter, *Sci. Total Environ.* 366, 350–360.
- GEF Ulusal Kirlilik Kara Kesimi Projesi, 1996.** Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Çevre Sorunları Uygulama ve Araştırma Merkezi, Nihai Rapor, Büyükgüngör, H. (Proje Yürütücüsü), Samsun, Türkiye.
- Ghrefat, H. And Yusuf, N., 2006.** Assessing Mn, Fe, Cu, Zn and Cd Pollution in Bottom Sediments of Wadi Al-Arab Dam, Jordan. *Chemosphere*, 65, 2114-2121.
- Gismera, M.J., Lacal, J., Silva, P., Garcia, R., Sevilla, T., Procopia, J.R., 2004.** Study of Fractionation in River Sediments. A Comparison between Kinetic and Sequential Extraction Procedure. *Environmental Pollution* 127, 175-182.
- Golterman, H.L., Sly, P.G., Thomas R.L., 1983.** Study of The Relationship Between Water Quality and Sediment Transport . UNESCO, Technical Papers in Hydrology 26, France
- Grabulosa, E.M., 2006.** Analytical Methodologies Based on X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) and Inductively Coupled Plasma Spectroscopy (ICP) for the Assessment of Metal Dispersal Around Mining Environments. Phd Thesis. University of Girona, Chemistry Department, Analytical Chemistry

Unit Girona and Institute of Earth Sciences, Jauma Almera. Laboratory of X-Ray Analytical Applications.

- Guerra, M.A., Pinuela, C.G., Andres, A., Galan, B., Viguri, J.R., 2008.** Assessment of Self-Organizing Map Artificial Neural Networks for the Classification of Sediment Quality. *Environment International*, 34 (6), 782-790.
- Gun'ko, V.M., Zarko, Leboda, R., Chibowski, E. 2001.** Aqueous Suspension of Fumed Oxides: Particle Size Distribution and Zeta Potential. *Advances in Colloid and Interface Science*, 91, 1-112.
- Gundersen, F., Steinnes, E., 2003.** Influence of pH and TOC concentration on Cu, Zn, Cd, and Al speciation in rivers, *Water Res.* 37 307–318.
- Gündüz, T., 1997.** *İnstrümental Analiz*, Gazi Yayınevi, Ankara.
- Håkanson, L. ve Jansson, M., 1983.** *Principles of Lake Sedimentology*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York.
- Hakstege, P., 2005.** *Sediment in Europees Perspectief*. , SedNet, 2005.
- Hauge, A., Konieczny, R.M., Halvorsen, P. V. Eikum, A., 1998.** Remediation of Contaminated Sediments in Oslo Harbour, Norway. *Wat. Sci. Tech.*, 37, 6-7, 299-305
- Hessling, J.L., Esposito, M.P., Traver, R.P., Snow, R.H., 1990.** Results Efforts to Wash Contaminated Soils at Battery-Recycling Facilities in: *Metals Speciation, Separation and Recovery*. Vol II, Patterson, J.W. and Passino, R., Lewis Publishers, Chelsea, Mich., 497-544.
- Higgins, A., Beavis, S., Kirste, D., Welch, S., 2006.** *Physicochemical Properties Of Sediments: Loveday Disposal Basin, South Australia*. *Regolith 2006 - Consolidation and Dispersion of Ideas*.
- <http://dl.google.com/earth/GoogleEarth>
<http://education.usace.army.mil/navigation/lessons/6/dredgels>
<http://genomics.energy.gov/gallery/gtl>
<http://www.mgs.md.gov/coastal/dredge/sedstudy>
- Hutchins, C., 2005.** *Geochemical Response of Cu, Zn&Cd Spiked Sediment: A Comparison of Metal Spiking Procedures Evaluated Using Whole Sediment Toxicity Tests*. School of Environmental and Applied Sciences, Griffith University Gold Coast, Australia. PhD Thesis.

- Hyland, J.L., Van Dolah, R.F., Snoots, T.R., 1999.** Predicting Stres in Benthic Communities of Southeastern U.S. Estuaries in Relation to Chemical Contamination of Sediments. *Environ. Toxicol. Chem.*, 18, 2557-2564.
- Idris, A.M, 2008.** Combining Multivariate Analysis and Geochemical Approaches for Assessing Heavy Metal Level in Sediments from Sudanese Harbors Along The Red Sea cost, *Microchemical Journal*, 5.
- Ip, C.C.M, Li, X.D., Zhang, W.L., Wai, O.W.H, Li, Y.S., 2007.** Trace Metal Distribution in Sediments of the Pearl River Estuary and the Surrounding Coastal Area, South China. *Environmental Pollution*, 147, 311-323.
- Jain, C.K., 2004.** Metal Fractionation Study on Bed Sediments of River Yamuna, India. *Water Research*, 38, 569-578.
- Jianzen, Y., Klarup, D., 1994.** Extraction Kinetics of Copper, Zinc, Iron and Manganese from Contaminated Sediment Using Disodyum Ethylenediaminetetraacetate. *Water Air Soil Pollut.*, 75, 205-225.
- Kamnikar, B., 1992.** Bioremediation of Contaminated Soil USA and Europa. *Pollution Eng.*, November 1, 275-278.
- Kartal Ş., Aydın Z., Tokaloğlu Ş., 2006.** Fractionation of Metals in Street Sediment Samples by Using the BCR Sequential Extraction Procedure and Multivariate Statistical Elucidation of the Data. *Journal of Hazardous Materials*, 132, 80-89.
- Kaushik, A., Kansal, A., Meena, S., Kumari, S., Kaushik, C.P., 2008.** Heavy Metal Contamination of River Yamuna, Hayrana, India: Assessment by Metal Enrichment Factor of the Sediments. *Journal of Hazardous Materials*.
- Kaya, S., 2000.** Samsun-Karadeniz Kıyı Şeridinde Çeşitli Organik Kirleticilerin Yüzey Sedimanlarında ve Suda İzlenmesi. *Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*.
- Keillor, P., 2007.** Dredging About Sediment Remediation. A step-by-step guide to making the decisions Wisconsin Sea Grant.
- Keith, L.H., 1996.** Complitation of EPA's Sampling and Analysis Metods.
- Kelderman, P., Osman, A.A., 2007.** Effect of Redox Potential on Heavy Metal Binding Forms in Polluted Canal Sediments in Delft (The Netherlands). *Water Research*, 41, 4251-4261.

- Kertsen, M., Forstner, U., 1995.** Speciation of Trace Metals in Sediments and Combustion Waste. in: *Chemical Speciation in The Environment*. eds AM Ure & CM Davidson, Blackie Academic and Professional Glasgow, pp 234–275.
- Khwaja, A.R., Singh, R., Tandon, S.N., 2000.** Monitoring of Ganga Water and Sediments Vis-A-Vis Tannery Pollution at Kanpur (India): A Case Study. *Environ. Monit. Assess.*, 68, 19–35.
- Kinniburgh, D.G., Jackson, M.L., Syers, J.K., 1976.** “Adsorption of Alkaline Earth, Transition and Heavy Metal Cations by Hydrous Oxide Gels of Iron and Aluminum”. *Soil Science Society of America Journal* 40, 796-799.
- Kristensen, E., 2000.** Organic Matter Diagenesis at the Oxidic/Anoxic Interface in Coastal Marine sediments, with Emphasis on the Role of Burrowing Animals. *Hydrobiologia*, 426: 1–24.
- Kryc, K.A., Murray, R.W., Murray, D.W., 2003b.** Elemental Fractionation of Si, Al, Ti, Fe, Ca, Mn, P and Ba in Five Marine Sedimentary Reference Materials: Results from Sequential Extractions. 487, 117-128.
- Lancelot, C., Martin, N., Zaitsev, Y., 2002.** The North-Western Black Sea: A Pilot Site to Understand the Complex Interaction Between Human Activities and the Coastal Environment. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 54: 279-283.
- Lapota, D., Duckworth, D., Word, J., 2000.** Confounding Factors in Sediment Toxicology. Issue papers, SPAWAR Systems Center San Diego, 19 pp.
- Lee, C.W., Kwon, Y.T., 2004.** Dredging Index for Sediment Remediation Management. *Coastal Management*. 32; 145-154.
- Leivuori, M., 1998.** Heavy Metal Contamination in Surface Sediments in The Gulf of Finland and Comparison with the Gulf of Bothnia. *Chemosphere*, 36, 43–59.
- Li, B., Wang, Q., Huang, B., Li, S., 2001.** Evaluation of the Results from a Quasi-Tessier’s Sequential Extraction Procedure for Heavy Metal Speciation in Soils and Sediment by ICP-MS. *Analytical sciences*, 17, 1561-1564.
- Li, X, Wai, O.W.H., Li, Y.S., Coles, B.J., Ramsey, H., Thornton, I., 2000.** Heavy Metal Distribution in Sediment Profiles of The Pearl River Estuary, South China. *Applied Geochemistry*, 15, 567-581.

- Liaghati, T., Preda, M., Cox, M., 2003.** Heavy Metal Distribution and Controlling Factors within Coastal Plain Sediments, Bells Creek Catchment, Southeast Queensland, Australia, *Environment International* 29, 935–948.
- Lievens, F.R., 1991.** Chemical Reactions of Metals with Humic Material. *Environ. Pollut.* 70, 183–208.
- Lim, T. T., Chui, P.C., Goh, K.H., 2005.** Process Evaluation for Optimization of EDTA Use and Recovery for Heavy Metal Removal from a Contaminated Soil. *Chemosphere* 58, 1031–1040.
- Lin, H.K., Man, X.D. Walsh, D.E., 2001.** Lead Removal Via Soil Washing and Leaching. *JOM*, December.
- Lin, J.G., Chen, S.Y., 1998.** The Relationship Between Adsorption of Heavy Metal and Organic Matter in River Sediments. *Environment International*.
- Liu, W.H., Zhao, J.Z., Quyang, Z.Y., Söderlund, L., Liu, G.H., 2005.** Impacts of Sewage on Heavy Metal Distribution and Contamination in Beijing, China. *Environment International* 31, 805-812.
- Liu, Z., Lee, C., 2007.** The Role of Organic Matter in the Sorption Capacity of Marine Sediments. *Marine Chemistry* 105, 240–257
- Livens, F.R., 1991.** Chemical Reactions of Metals with Humic Material. *Environmental Pollution.* 70, 183-208.
- Long, E.R., Morgan, L.G., 1991.** The Potential for Biological Effects of Sediment-Sorbed Contaminants Tested in the National Status and Trends Program, NOAA Technical Memorandum NOS OMA 52, National Oceanic and Atmospheric Administration, Seattle, WA, 175 pp.
- Long E.R., Field, L.J., MacDonald, D.D., 1998.** . Predicting Toxicity in Marine Sediments with Numerical Sediment Quality Guidelines. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17(4), 714-727.
- Loska, K. and Wiechula, D., 2003.** Application of Principal Component Analysis for the Estimation of Source of Heavy Metal Contamination in Surface Sediments from the Rybnik Reservoir. *Chemosphere*, 51, 723-733.
- Lower Passaic River Restoration Project, Dredging Technology, LPRRP, 2006.** U.S. Environmental Protection Agency (EPA): US Army Corps of Engineers, New York District (Corps): NJ Department of

Transportation/Office of Maritime Resources (NJDOT/OMR) : NJ Department of Environmental Protection (NJDEP).

- Löser, C., Seidel, H., Hoffmann, P., Zehnsdorf, A., 2001.** Remediation of Heavy Metal-Contaminated Sediments by Solid-Bed Bioleaching. *Environmental Geology* 40 (4-5).
- Ma, L.Q., Rao, G.N., 1997.** Chemical Fractionation of Cadmium, Copper, Nickel, and Zinc in Contaminated Soils. *Journal of Environmental Quality*, 26 (1), 259-264.
- MacDonald, D.D., Carr, R.S., Calder, F.D, Long, E.R., 1996.** Development and Evaluation of Sediment Quality Guidelines for Florida Coastal Waters. *Ecotoxicology*, 5, 253-278.
- MacDonald, Ingersoll, D. D., Berger, T. A., 2000.** Development and Evaluation of Consensus-Based Sediment Quality Guidelines for Freshwater Ecosystems. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 39, 20-31.
- Maiz, I., Arambarri, I., Garcia, R., Milla, E., 2000.** Evaluation of Heavy Metal Availability in Polluted Soils by two Sequential Extraction Procedures Using Factor Analysis. *Environmental Pollution* 110, 3±9.
- Makino, T., Sugahara, K., Sakurai, Y., Takano, H., Kamiya, T., Sasaki, K., Itou, T., Sekiya, N., 2006.** Remediation of Cadmium Contamination in Paddy Soils by Washing with Chemicals: Selection of Washing Chemicals. *Environmental Pollution*, 144 (1), 2-10.
- Marengo, E., Gennaro, M.C., Robotti, E., Rossanigo, P., Rinaudo, C., G., M.R., 2006.** Investigation of Anthropic Effects Connected with Metal Ions Concentration, Organic Matter and Grain Size in Bormida River Sediments. *Analytica Chimica Acta*, 560(1-2), 172-183.
- Martin, J.M., Windom, H.L, 1991.** Present and Future Roles of Ocean Margins in Regulating Marine Biogeochemical Cycles of Heavy Elements. in: *Ocean Margin Processes In Global Change*, Edited by R.F.C. Mantoura, J.M. Martin and R.Wollast, John Wiley & Sons Ltd.
- Martin, R., Sanchez, D. M., Gutierrez, A. M., 1998.** Sequential Extraction of U, Th, Ce, La and Some Heavy Metals in Sediments from Ortigas River, Spain. *Talanta*, 46 (5), 1115-1121.

- McCauley, D.J., DeGraeve, G. M. Linton, T.K., 2000.** Sediment Quality Guidelines And Assessment: Overview and Research Needs. *Environmental Science & Policy*, 3, 133-144.
- McKee, B.A., Aller, R.C., Allison, M.A., Bianchia, T.S., Kineke, G.C., 2004.** Transport and Transformation of Dissolved and Particulate Materials on Continental Margins Influenced by Major Rivers: Benthic Boundary Layer And Seabed Processes. *Continental Shelf Research* 24, 899–926.
- McLaughlin, D. F., Dighe, S. V., Keairns, D. L., Ulerich, N. H., 1998.** Decontamination and Beneficial Reuse of Dredged Estuarine Sediment: the Westinghouse Plasma Vitrification Process. Westinghouse Electric Company, 1310 Beulah Rd., Pittsburgh PA 15235, USA.
- McLennan, S.M., 1995.** Sediments and Soils: Chemistry and Abundances. in: *Rock Physics and Phase Relations, A Handbook of Physical Constants*. A.G.U. Reference Shelf-3. American Geophysical Union, 8–19.
- Mee, L.D., 1992.** The Black Sea in Crisis: The Need for Concentrated International Action. *Ambio*, 21 (4), 278-286.
- Meers, E., Laing, G. d., Unamuno, V., Ruttens, A., Vangronsveld, J., Tack, F. M. G., Verloo, 2007.** Comparison of Cadmium Extractability from Soils by Commonly Used Single Extraction Protocols. *Geoderma*, 141, 247-259.
- Meers, E., Tack, F.M.G., Verloo, M.G., 2008.** Degradability of Ethylenediaminedisuccinic Acid (EDDS) in Metal Contaminated Soils: Implications For its Use Soil Remediation. *Chemosphere*, 70, 3, 358-363.
- Meguelli, M.D., Robbe, P., Marchandise, M, Astruc, 1983.** Proc.Int.Conf. on Heavy Metals in the Environment. Heidelberg, CEP Consultants, Edinburgh, 1983, p.1090.
- Meybeck, M., Horowitz, A.J., Grosbois, C., 2004.** The Geochemistry of Seine River Basin Particulate Matter: Distribution of an Integrated Metal Pollution Index. *Science of the Total Environment*, 328, 219-236.
- Mingbiao, L, Jianqiang, L., Weipeng, C., Maolan, W., 2008.** Study of Heavy Metal Speciation in Branch Sediments of Poyang. Lake. *Journal of Environmental Sciences*. 20, 161–166
- Morton, B., Blackmore, G., 2001.** South China Sea. *Marine Pollution Bulletin*. 42, 1236-1263.

- Mulligan, C.N., Yong, R.N., Gibss, B.F., 2001a.** Heavy Metal Removal from sediments by Surfactants. *Journal of Hazardous Materials*, 85, 111-125.
- Mulligan, C.N., Yong, R.N., Gibss, B.F., 2001b.** An Evaluation of Technologies for the Heavy Metal Remediation of Dredged Sediments. *Journal of Hazardous Materials*, 85, 145-163.
- Murphy, T.P., Lawson, A., Kumagai, M., Babin, J., 1999.** Review of Emerging Issues in Sediment Treatment. *Aquatic Ecosystem Health and Management*, 2, 419-434.
- Müller, G., 1969.** Index of Geoaccumulation in the Sediments of the Rhine River. *Geojournal*, 2, 108-118.
- Müller, A., 2001.** Geochemical Expressions of Anoxic Conditions in Nordasvannet, A Land-Locked Fjord in Western Norway. *Applied Geochemistry* 16, 363–374.
- Myrbo, A., Shapley, M.D., 2006.** Seasonal Water-Column Dynamics of Dissolved Inorganic Carbon Stable Isotopic Compositions in Small Hardwater Lakes in Minnesota And Montana. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 70, 2699–2714.
- National Research Council, 1997.** Contaminated Sediments in Ports and Waterways. National Academy of Press Washington, DC. Natural Resources, April.
- NAVFAC, 2003.** Guidance for Environmental Background Analysis Volume II: Sediment. <https://portal.navfac.navy.mil/go/erb>
- NEN 7341, 1994.** Determination of Availability for Leaching of Inorganic Components from Granular (Wastes) Material. Final Versions., Netherlands Energy Research Foundation , Petten. The Netherlands
- Ngiam, L.S., Lim, P.E., 2001.** Speciation Patterns of Heavy Metals in Tropical Estuarine Anoxic and Oxidized Sediments by Different Sequential Extraction Schemes. *The Science of the Total Environment*, 275, 53-61.
- Niecheski, L. F., Wndom, H. L., Smith, R., 1994.** Distribution of Particulate Trace Metal in Patos Lagoon Estuary (Brazil). *Marine Pollution Bulletin*, 28, 96-102.
- Norris, K., Hutton J.T., 1969.** An Accurate X-Ray Spectrographic Method for The Analysis of a Wide Range of Geological Samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33, 431-453.

- Öztürk, H., Shimkus, K., 1995.** Marmara Deniz Dip Sedimanlarındaki Kararsız Demir Formlarının Dağılımı. Türkiye Jeoloji Bülteni, C.38, Sayı 2, 35-42.
- Pagnanelli, F., Moscardini, E., Giuliano, Toro, L., 2004.** Sequential Extraction of Heavy Metals in River Sediments of an Abandoned Pyrite Mining Area: Pollution Detection and Affinity Series. Environmental Pollution, 132, 189-201.
- Palma, L.D., Ferrantelli, P., Medici, F., 2005.** Heavy Metals Extraction from Contaminated Soil: Recovery of the Flushing Solution. Journal of Environmental Management, 77 (3), 205-211
- Park, S.S., Jaffe, P.R., 1996.** Development of a Sediment Redox Potential Model for The Assessment of Post Depositional Metal Mobility. Ecological Modelling, 91,-3169-181.
- Patrick, W.H., Verloo, M., 1998.** Distribution of Soluble Heavy Metals Between Ionic and Complexed Forms in a Saturated Sediments as Affected by pH and Redox Conditions. Wat.Sci.Tech., 37, 6-7, 165-172.
- Peng, S.H., Wang, W.X., Li, X., Yen, Y.F., 2004.** Metal Partitioning in River Sediments Measured by Sequential Extraction and Biomimetic Approaches. Chemosphere, 57, 839-851.
- Peng, J.F., Song, Y.H., Yuan, P., Cui, X., Qiu, G., 2008.** The Remediation of Heavy Metals Contaminated Sediment. Journal Hazardous Materials. , 2008 (in press)
- Perez, G., Valiente, M., 2005.** Determination of Pollution Trends in an Abandoned Mining Site by Application of A Multivariate Statistical Analysis to Heavy Metals Fractionation Using SM&T-SES. J. Environ. Monit., 7, 29-36.
- Perkin Elmer (PE), 2002.** Optima 4000 DV Series of ICP-OES Systems. The Performance Required to Maximize ICP Productivity.
- Persaud D, Jaagumagi R, Hayton A., 1993.** Guidelines for the Protection and Management of Aquatic Sediment Quality in Ontario. Water Resources Branch, Ontario Ministry of the Environment, Toronto, 27 pp
- Peters, R.W., Li, W., Miller, G., Brewster, M.D., 1989.** Batch Chelant Extraction of Heavy Metals from Contaminated Soils. Proceedings of the 4th Great Lakes Geoenvironmental Conference on In-situ Remediation of Contaminated Sites. IL; 241-253.

- Polettini, A., Pomi, R., Rolle, E., 2007.** The Effect of Operating Variables on Chelant-Assisted Remediation of Contaminated Dredged Sediment. *Chemosphere*, 66, 866-877.
- Polettini, A., Romi, P., Calcagnoli, G., 2009.** Assisted Washing for Heavy Metal and Metalloid Removal from Contaminated Dredged Materials. *Water Air Soil Pollut.* 196, 1-4, 183-198.
- Pueyo, M., Sastre, J., Hernandez, E., Vidal, M., Lopez-Sanchez J.F., Rauret, G., 2003.** Prediction of Trace Element Mobility in Contaminated Soils by Sequential Extraction. *J. Environ. Qual.* 32, 2054–2066.
- Purijn, M.F., Van Winden, S.C. and Wevers, H.H.A.G., 1998.** From Characterization of Sediment to Full Scale Treatment by Wet Particle Separation. *Water Sci. Tech.*, 37/6-7, 189-198.
- Quevauviller, 2002.** Operationally- Defined Extraction Procedures for Soil and Sediment Analysis. Part 3: New CRMs for Trace-Elements Extractable Contents. *Trends in analytical Chemistry*, 21, 774-785.
- Raatz S., Hartel G., 1996.** Application of Surfactant Combinations for Cleaning Clays Contaminated with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Aufbereitungs-Technik/Mineral Processing*, 37 (2), 57-62
- Ramos, L.M. Hernandez and M.J. Gonzalez, 1994.** Sequential Fraction of Copper, Lead, Cadmium and Zinc in Soils from or Near Donana National Park. *J. Environ. Qual.* 23, 50–57.
- Ramos, T.B., Caeiro, S., Melo, J.J., 2002.** Environmental Indicator Frameworks to Design and Assess Environmental Monitoring Programs. *Impact Assess. Project Appraisal J.*, 22 (1), 46-62.
- Rauret, G., 1998.** Extraction Procedure for the Determination of Heavy Metals in Contaminated Soil and Sediments. *Talanta*, 46, 449-455.
- Ravichandran, M., Baskaran, M., Santschi, P.H., Bianchi, T., 1995.** History of Trace Metal Pollution in Sabine-Neches Estuary, Beaumont, Texas. *Environmental Science and Technology*. 29, 1495-1503.
- Reed, B.E., Cline, S.R., 1994.** Retention and Release of Lead by a Very Fine Sandy Loam. I. Isotherm Modeling. , *Separation and Sci. Technol.*, 29, 1529-1551.

- Reed, B.E., Carriere, P.C., Moore, R., 1996.** Flushing of a Pb (II) contaminated Soil Using HCl, EDTA, and CaCl₂. *J. Environ. Eng., ASCE* 122 (1), 48-50.
- Reimann, C. and Caritat, P., 2005.** Distinguishing Between Natural and Anthropogenic Sources for Elements in the Environment in: *Regional Geochemical Surveys Versus Enrichment Factors. Science of the total Environment*, 337, 91-107.
- Relic, D.D., Popovic, A., Blagojevic, T., 2005.** Speciatons of Trace Metals in the Danube Alluvial Sediments within an Oil Refinery. *Environment International*, 31 (5): 661-669.
- Riba, G., Sahuquillo, A., Rubio, R., Rauret, G., 2004.** Assessment of Metal Mobility in Dredged Harbour Sediments from Barcelona, Spain. *Science of The Total Environment*, 321 (1-3), 241-255.
- Rieumont, S.Q., Rosa, D., Lima, L., Graham, G.W., Alessandro, K.D., Borroto, J., Martinez, J., Sanchez, J., 2005.** Assessment of Heavy Metal Levels in Almendares River sediments- Havana City, Cuba., *Water Research*, 39, 3945-3953.
- Roeters, P.B., 1998.** Large Scale Treatment of Contaminated Sediments in the Netherlands, The Feasibility Study. *Water Sci. Tech.*, 37/6-7, 291-298.
- Rump, H.H., Krist, H., 1988.** *Laboratory Manual for the Examination of Water, Waste Water and Soil*". Secon Edition. Weinheim, New York, Cambridge.
- Ryssen, V.R., Alam, M., Goeyenes, L. And Baeyenes, W., 1998.** The use Flux –Corer Experiments in The Determination of Heayy Metal Re-Distribution in and of Potential Leaching from The Sediments. *Wat. Sci. Tech.*, 37, 6-7, 283-290.
- Sahuquillo, A., Rigol, A., Rauret, G., 2003.** Overview of the Use of Leaching/Extraction Tests for Risk Assessment of Trace Metals in Contaminated Soils and Sediments. *Trends in Analytical Chemistry*, 22, 3.
- Sainz, A., Ruiz, F., 2006.** Influence of the Very Polluted Inputs of the Tinto-Odiel System on the Adjacent Littoral Sediments of Southwestern Spain: A Statistical Approach, *Chemosphere*, 62, 1612-1622.
- Salomans, W., Förstner, U., 1984.** *Metals in the Hydrocycle*. New York: Springer-Verlag, 63-99.
- Salomons, W., Förstner, U., 1995.** *Heavy Metals: Problems and Solutions*. Springer Verlag, Heildrbeberg, Berlin, Germany.

- Sari, E., Çağatay, M. N., 2001.** Distributions of Heavy Metals in the Surface Sediments of the Gulf of Saros, NE Aegean Sea. *Environment International*, 26, 169–173.
- Schumacher, B.A., 2002.** Methods for the Determination of Total Organic Carbon (TOC) in Soils and Sediments. USEPA Environmental Sciences Division National Exposure Research Laboratory, Las Vegas.
- Seager, T.P. and Gardner K.H., 2005.** Barriers to Adoption of Novel Environmental Technologies: Contaminated Sediments. *Strategic Management of Marine Ecosystems*, 299-311.
- SedNet, 2004.** An overview of Sediment and dredged Material Treatment. SedNet Final Conference, Bologna-Italy.
- Shin, P.K.S., Lam, W.K.C., 2001.** Development of a Marine Sediment Pollution Index. *Environ. Pollut.* 113, 281-291.
- Shiowatana, J., McLaren, R.G., Chanmekha, N. and Samphao, A., 2001.** Fractionation of Arsenic in Soil by Continuous-Flow Sequential Extraction Method". *J. Environ. Qual.*, 30; 1940-1949.
- Shrestha, R., Fischer, R., Rahner, D., 2003.** Behavior of Cadmium, Lead and Zinc at the Sediment-Water Interface by Electrochemically Initiated Processes. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 222, 261-217.
- Singh, A.K, Hasnain, S.I, Banejee, D.K., 1999.** Grain Size Geochemical Partitioning of Heavy Metals in Sediments of the Damodar River-A Tributary of the Lower Ganda, India. *Environmental Geology*, 39, 90-98.
- Singh, S.P., Ma, L.Q., Tack, F.M. ve Verloo, M., 2000.** Trace Metal Leachability of Land-Disposed Dredged Sediments. *J. Environ. Qual.* 29:1124-1132.
- Singh, K.P., Malik, A., Mohan, D., Sinha, S., 2004.** Multivariate Statistical Techniques for the Evaluation of Spatial and Temporal Variations in Water Quality of Gomti River (India)-A Case Study., *Water Research*, 38, 3980-3992.
- Singh, K.P, Mohan, D., Singh, V.K.,m Malik, A., 2005.** Studies on Distribution and Fractionation of Heavy Metals in Gomti River Sediments- a Tributary of the Ganges, India. *Journal of Hydrology*, 1-14.
- Smith, R.E., Goodrich, D.C., 1996.** Status and Future of Modeling Spatial and Temporal Variability of Infiltration.in: ‘‘Real World’’ Infiltration Workshop

Proceedings, Colorado Water Resources Institute CSU Fort Collins, Information Series No. 86, 1996, 204–213.

- Smith, S.L., MacDonald D.D., Keenleyside, K.A., Ingersoll, C.G., Field, J., 1996.** A Preliminary Evaluation of Sediment Quality Assessment Values for Freshwater Ecosystems. *J. Great Lakes Res.*, 22:624-638.
- Spencer, D. W., Brewer, P. G. and Sachs, P. L., 1972.** Aspects of The Distribution and Trace Element Composition of Suspended Matter in The Black Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 36(1):71-86.
- Stephens, S.R., Alloway, B.J., Carter, J.E., Parker, A., 2001.** Towards The Characterisation of Heavy Metals in Dredged Canal Sediments and An Appreciation of “Availability”: Two Examples From The UK. *Environmental Pollution* 113, 395–401.
- Stern, E.A., 2004.** Beyond A European A European Perspective on Sediment Perspective on Sediment Management:What Really is the Future. 3rd International SedNet Conference International SedNet Conference.
- Stewart, C., 1989.** Spatial and Temporal Trends in Trace Metal Deposition in Canterbury, New Zealand, Ph.D. Thesis, University of Canterbury, Christchurch, New Zealand.
- Sullivan, P., Taylor, K. G., 2003.** Sediment and Porewater Geochemistry in a Metal Contaminated Estuary, Dulas Bay, Anglesey. *Environmental Geochemistry and Health*, 25, 115–122
- Sutherland, R. A., 2000.** Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii, *Environmental Geology*, 39,6.
- Sutherland, R.A., Tack, F..G. 2003.** Fractionation of Cu, Pb And Zn in Certified Reference Soils SRM 2710 and SRM 2711 Using The Optimized BCR Sequential Extraction Procedure. *Advances in Environmental Research* 8, 37–50.
- Svete, P., Milacic, R., Pihlar, B., 2001.** Partitioning of Zn, Pb and Cd in River Sediments from a Lead and Zinc Mining Area Using the BCR Three-Step Sequential Extraction Procedure. *Journal of Environmental Monitoring*, 3, 586–590.

- Tack, F. M. Verloo, Marc G., 1995.** Chemical Speciation and Fractionation in Soil and Sediment Heavy Metal Analysis: A Review, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 59, 225-238.
- Tack, F.M., Callewaert, O. W. J. J., Verloo, M. G., 1996.** Metal Solubility as a Function of pH in a Contaminated, Dredged Sediment Affected by Oxidation. *Environmental Pollution*, 91 (2), 199-208.
- Taylor, S.R., 1964.** Abundance of Chemical Elements in The Continental Crust: A New Table. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 28, pp. 1273–1285.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1985.** In *The Continental Crust: It's Composition and Evolution*. Blackwell. (Oxford), 312 pp.
- Taylor, M.P., Kesterton, R.G.H., 2002.** Heavy Metal Contamination of an Arid River Environment: Gruben River, Namibia. *Geomorphology*, 42, 311-327.
- Teixeria, E.C., Ortiz, L.S.; Alves, M.F.C.C., Sanchez, J.C.D., 2001.** Distribution of Selected Heavy Metals in Fluvial Sediments of The Coal Mining Region of Baixo Jacuí, RS, Brazil. *Journal Environmental Geology*, 41, 1-2, 145-154.
- Tesseier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979.** Sequential Extraction Procedure for Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*, 51, 7.
- Tesseier, A., Campbell, P.G.C., 1988.** Partitioning of trace metals in sediments. In: Kkramer, J.R., Allen, H.E. (Eds.), *Metal Speciation: Theory. Analysis and Application*, Lewis publishers, Chelsea, M.I, USA, 183-199.
- Theofanis.,Z.U, Schmidt, A., Grigorova, L., Calmano, W., 2001.** Contaminants in Sediments: Remobilisation and Demobilisation. *The Science of the Total Environment* 266, 195-202.
- Tiessen, H. and Moir, J. O., 1993.** Total and Organic Carbon. in: *Soil Sampling and Methods of Analysis*, M. R. Carter(ed.), Lewis Publishers, USA, pp. 187-191.
- Todorov, K., R. Markova , D. Karastanev, 2003.** Comparison of The Properties of Clayey Soils in Connection with RAW Disposal. In: *Intern. Conf. on Radioactive Waste and Spent Fuel Management*, 6-8 November, Plovdiv, Bulgaria.
- Tokaloğlu Ş., Kartal Ş., Elçi, L., 2000.** Determination of Heavy Metals and Their Speciation in Lake Sediments by Flame Atomic Absorption Spectrometry

After a Four- Stage Sequential Extraction Procedure, *Analytica Chimica Acta*, 413, 33-40.

- Tokathoğlu, Ş., Kartal, Ş., 2006.** Multivariate Analysis of the Data and Speciation of Heavy Metals in Street Dust Samples from the Organized Industrial District in Kayseri (Turkey). *Atmospheric Environment*, 40, 2797-2805.
- Track, F.M.G., Singh, S.P., Verloo, M.G., 1999.** Leaching Behavior of Cd, Cu, Pb, and Zn in Surface Soils Derived from Dredged Sediments. *Environmental Pollution* 106, 107-114.
- Tuncer, G., Karakaş, T., Balkaş, T.I., Gökçay, C.F., Aygün, S., Yurter, C., Tuncel, G., 1998.** Land-Based Sources of Pollution Along the Black Sea Coast of Turkey: Concentrations and Annual Loads to the Black Sea, *Marine Pollution Bulletin*, 36, 409-423.
- Turekian, K.K., Wedepohl, K.H., 1961.** Distribution of the Elements in Some Major Units of the Earth's Crust. *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 72, 175-192.
- Turner, A., Milward, G.E., Roux, S.M.L, 2004.** Significance of Oxides and Particulate Organic Matter in Controlling Trace Metal Partitioning in a Contaminated Estuary. *Marine Chemistry*, 88, 179-192.
- Türkman, A., ve Uslu O., 1998.** Su Analizlerinde Arıtım Metotları. İzmir.
- U.S. Public Health Service (USPHS), 1993a.** Toxicological profile for Cadmium. Update . Agency for Toxic Substances and Disease Registry TP-92/06. 182 pp
- U. S. Public Health Service (USPHS). 1993b.** Toxicological profile for nickel. U.S. Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, Georgia. Report TP-92/14. 158 pp.
- U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), 1980.** Ambient Water Quality Criteria for Cadmium. U.S. Environ.Protection Agen. Rep. 440/5-80-025, 183 pp.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), 1986.** Health Assessment Document for Nickel and Nickel Compounds. U.S. Environ.Protection Agen. Rep. 600/8-83/021FF, 460 pp.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency). 1987.** Water Quality Advisory: Aquatic Life and Human Health. USEPA, Office of Water Regulations and Standards, Criteria and Standards Division, Washington, DC. Draft.

- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency), 1994.** Methods for Measuring the Toxicity and Bioaccumulation of Sediment-associated Contaminants with Freshwater Invertebrates. EPA/600/R-94/024, Washington.
- USEPA, (U.S. Environmental Protection Agency), 1994.** Role of Ecological Risk Assessment in the Baseline Risk Assessment Office of Solid Waste and Emergency Response. OSWER Directive 9285.7-17, April 12.
- USEPA (U.S. United States Environmental Protection Agency), 1996.** Calculation and Evaluation of Sediment Effect Concentrations for the Amphipod *Hyalella Azteca* and the Midge *Chironomus riparius*. EPA 905-R96-008. Great Lakes National Program Office, Region V, Chicago, IL.
- USEPA (U.S. United States Environmental Protection Agency), 1997.** The Incidence and Severity of Sediment Contamination in Surface Waters of the United States. Volume 1: National Sediment Quality Survey, EPA 823-R-97-006, Office of Science and Technology, Washington, DC.
- USEPA, (U.S. Environmental Protection Agency), 1998(a).** EPA's Contaminated Sediment Management Strategy. U.S. Environmental Protection Agency Office of Water, Washington, DC. EPA 823/R-98/001.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency), 1998(b).** The Plan to Enhance the Role of States and Tribes in the Superfund Program. U.S. Environmental Protection Agency Office of Emergency and Remedial Response, Washington, D.C. OSWER Directive 9375.3-03 P, EPA 540/R-98/012.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency), 1999.** "SW-846. reference methodology: Method 3050B. Standard Operating Procedure for the Digestion of Soil/Sediment Samples Using a Hot Plate /Beaker Digestion Technique, Chicago, IL.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency), 2004.** Evaluating Environmental Effects of Dredged Material Management Alternatives –A Technical Framework. Washington, D.C. EPA 842-B-92-008.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency), 2005.** Contaminated Sediment Remediation Guidance for Hazardous Waste Sites. OSWER 9355.0-85
DRAFT

- Usero, J., Gamero, M., Morillo, J., Gracia, I., 1998.** Comparative Study of Three Sequential Extraction Procedures for Metals in marine Sediments. *Environment International*, 24, 4, 487-496.
- Uta, K., Jens, W., 2006** Long-term Effects of the Aznalc ollar Mine Spill—Heavy Metal Content and Mobility in Soils and Sediments of the Guadiamar River Valley (SW Spain), *Sci. Total Environ.* 367, 855–871.
- Valdes, J., Rom an, D., Alvarez, G., Ortlieb, L., Gu inez, M., 2008.** Metals Content in Surface Waters of an Upwelling System of the Northern Humboldt Current (Mejillones Bay, Chile). *Journal of Marine Systems*, 71, 1-2, 18-10.
- Valdes, J., Vargas, G., Sifeddine, A., Ortlieb, L., Guinez, M., 2005.** Distribution and Enrichment Evaluation of Heavy Metals in Mejillones Bay (230S), Northern Chile: Geochemical and Statistical Approach, *Marine Pollution Bulletin*, 50, 1558-1568.
- Van der Slooth, H.A., R.N.J. Comans, J.C.L Meessen, J.J. Dijkstra, 2004.** Leaching Methods for Soil, Sludge and Treated Biowaste. ECN Environmental Risk Assessment Final Report.
- Van der Slooth, H.A., R.N.J. Comans, O. Hjelmer, 1996.** Similarities in the Leaching Behavior of Trace Contaminants from Waste, Stabilized Waste, Construction Materials and Soils. *Sci.Total Environ.* 178:111-126.
- Van Loon, J.C., (1985).** Selected Methods of Trace Metals Analysis, Biological and Environmental Samples". John Wiley&Sons, Canada.
- Vanthuyne, A. Maes, P. Cauwenberg, 2003.** The Use of Flotation Techniques in the Remediation of Heavy Metal Contaminated Sediments and Soils: An Overview of Controlling Factors. *Mineral Engineering*, Vol.16 No.11, 2003.
- Wang, Q.R., Dong, Y., Cui, Y. and Liu, X., 2001.** Instances of Soil and Crop Heavy Metal Contamination in China. *Soil Sediment Contam.* 10, 497–510.
- Wheater, C.P., ve Cokk,P.A., 2002.** Using Statistics to Understand the environment. Routledge, London, pp.254.
- WHO, 2004.** Guideline for drinking water quality, Recommendation World Health Organization, Third ed., Geneva.
- Wilson, J.G., Jeffy, D.W., 1987.** Europe-Wide Indices for Monitoring Estuarine Quality.In: Kramer, K.J.M. (Ed.), *Biological Indicators of Pollution*. Royal Irish Acedemy, Dublin, Ireland , 225-242.

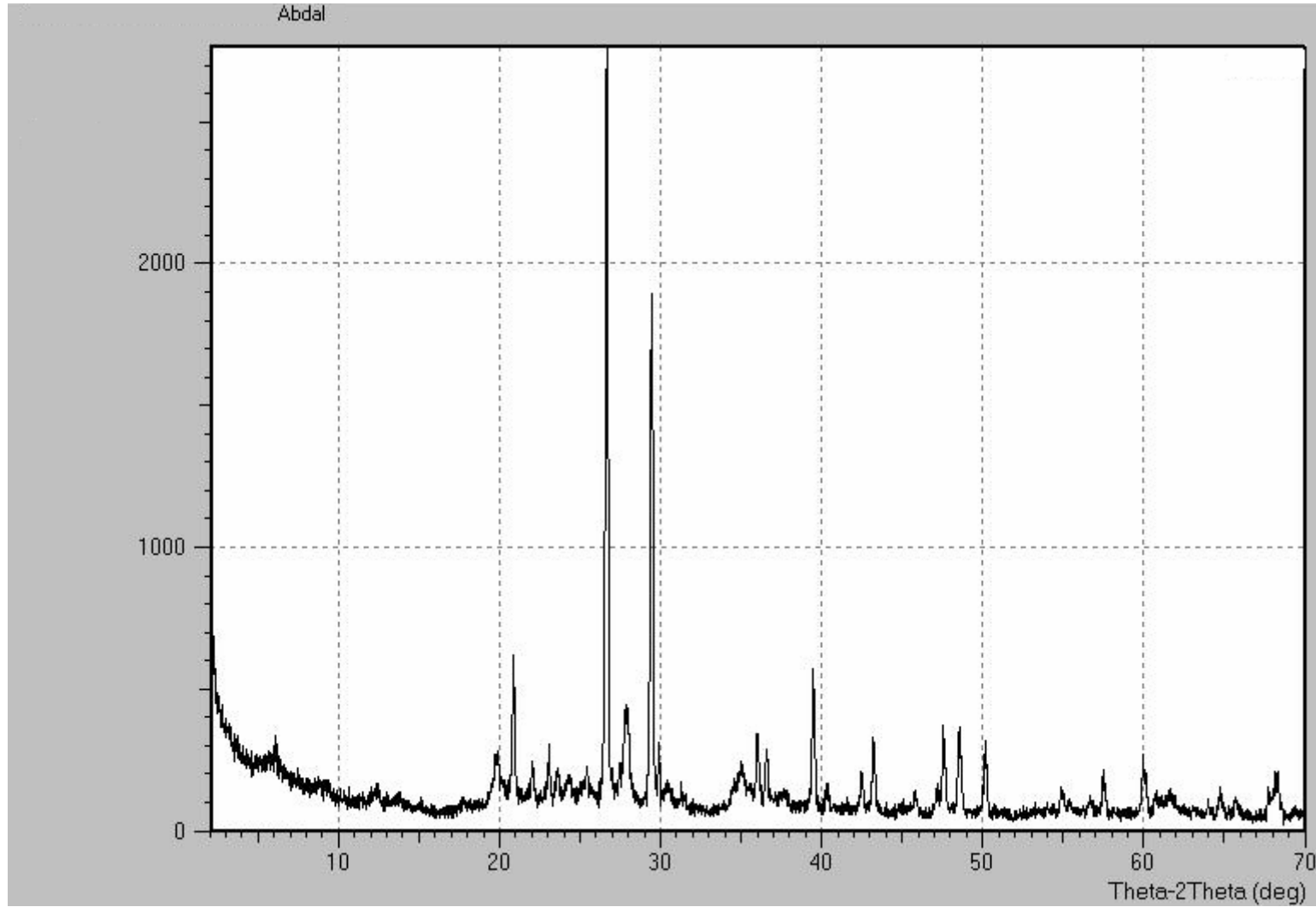
- Wong, C. S.C., Wu, S.C., Duzgoren-Aydin, N.S., Aydin, A., Wong, M.H., 2007.** Trace Metal Contamination of Sediments in an e-waste Processing Village in China. *Environmental Pollution*, 145, 2, 434-442.
- Xu, Y., Marcantonio, F., 2004.** Speciation of Strontium in Particulates and Sediments from the Mississippi River Mixing Zone. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 2649–2657.
- Yiğiterhan, O., Murray, J.W., 2008.** Trace Metal Composition of Particulate Matter of the Danube River and Turkish Rivers Draining into the Black Sea. *Marine Chemistry*. *Marine Chemistry*, 11, 63-76
- Yong, R.N., Warkentin, B.P., Phadunghewit, Y., Galvez, R. 1990.** Buffer Capacity and Lead Retention in Some Clay Materials. *Water, Air and Soil Pollution* 53, 53-67.
- Yongming, H., Peixuan, D., Junji, C., Posmentier, E.S., 2006.** Multivariate Analysis of Heavy Metal Contamination in Urban Dusts of Xi'an, Central China. *Science of the Total Environment*, 355, 176-186.
Yöntemlerinin Karşılaştırması. V.Türkiye'de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu Gebze İleri teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü, Gebze-Kocaeli, 2006.
- Yuan, C.Y., Shi, J., Bin He, Liu, J., Liang, L., Jiang, G., 2004.** Speciation of Heavy Metals in Marine Sediments from The East China Sea By ICP-MS with Sequential Extraction., *Environment International*, 30, 769-783.
- Zang, W., Daniel, C.W.T., Irene, M.C.L., 2007.** Removal of Pb and Mn from Contaminated Soils by EDTA and SDS enhanced Washing. *Chemosphere*, 66, 2025-2034.
- Zappi, P.A. and D.F. Hayes, 1991.** Innovative Technologies for Dredging Contaminated Sediment Miscellaneous Paper EL-91-20. U.S. Army Corps of Engineers. Waterways Experiment Station, Vicksburg, Mississippi.
- Zhang, W., Tsang, D.C.W., Lo, I.M.C., 2007.** Removal of Pb and Mn from Contaminated Soils by EDTA and SDS enhanced Washing. *Chemosphere*, 66, 2025-2034.

EKLER**Ek-A. Kullanılan Kimyasal Maddeler**

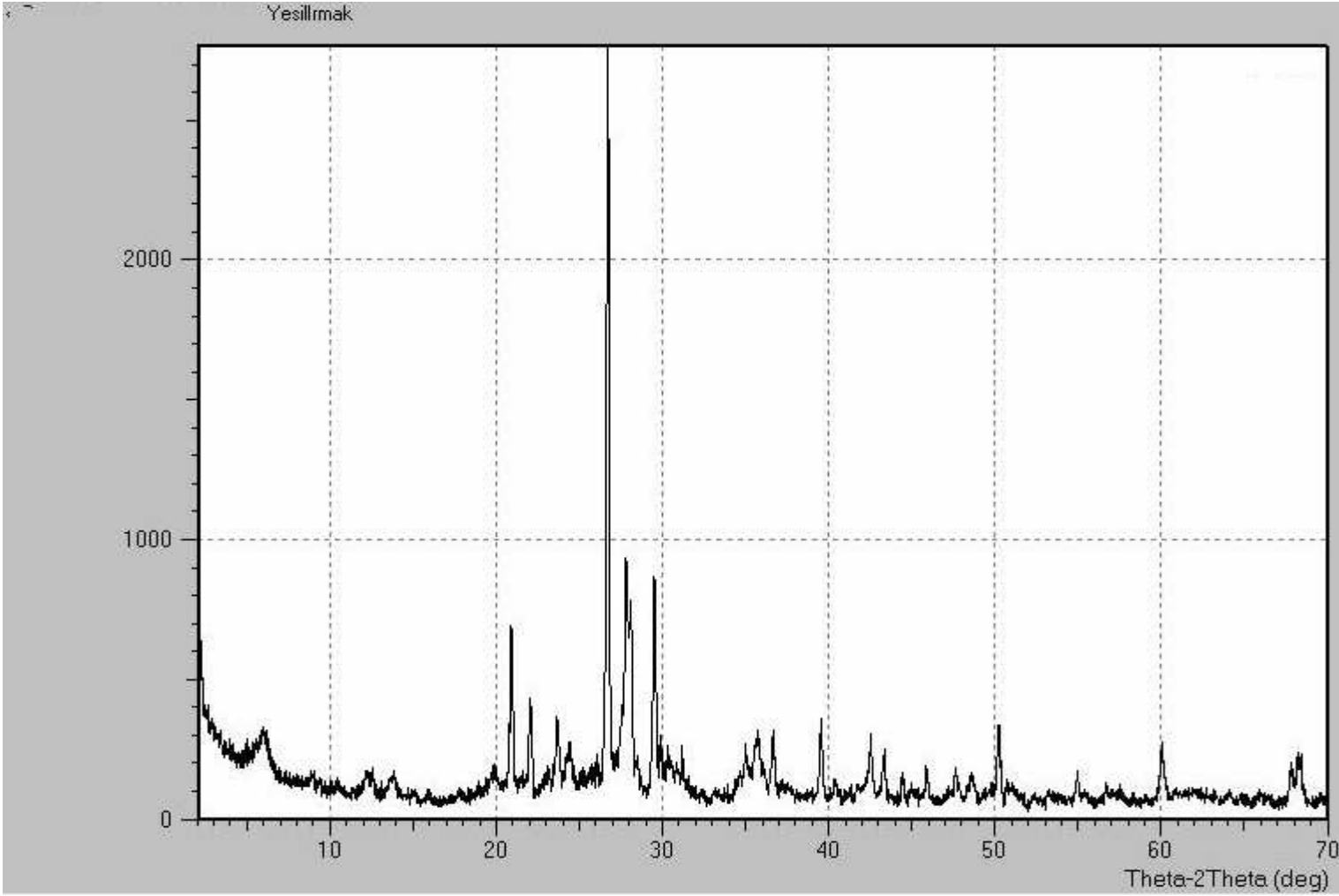
Kimyasal Madde	Marka
Amonyum Asetat (NH_4OAc)	Riedel-de Haen
Asetik Asit (CH_3COOH)	Carlo-Erba
Fosforik Asit (H_3PO_4)	Riedel-de Haen
Hidroklorik Asit (HCl)	Carlo-Erba
Hidrojenperoksit (H_2O_2)	Merck
Hidroflorik Asit (HF)	Merck
Hidroksilamin Hidroklorit ($\text{NH}_2\text{OH.HCl}$)	Merck
Sodyum Etilendiamintetra Asetik Asit (Na_2EDTA)	Riedel-de Haen
Sodyum Asetat (NaOAc)	Merck
Sodyum Hidroksit (NaOH)	J.T. Baker
Sodyum metabisülfid ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$)	J.T. Baker
Perklorik Asit (HClO_4)	Riedel-de Haen
Potasyum Hidrojen Fosfat (KH_2PO_4)	Carlo-Erba
Nitrik Asit (HNO_3)	Carlo-Erba
Mağnezyum Klorür (MgCl_2)	Merck
ICM-AM-5 (%5 HCl)	Merck
CRM-RS-B	Irmak sediman çözeltisi
CRM-ES	Haliç sediman çözeltisi

Ek-B. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

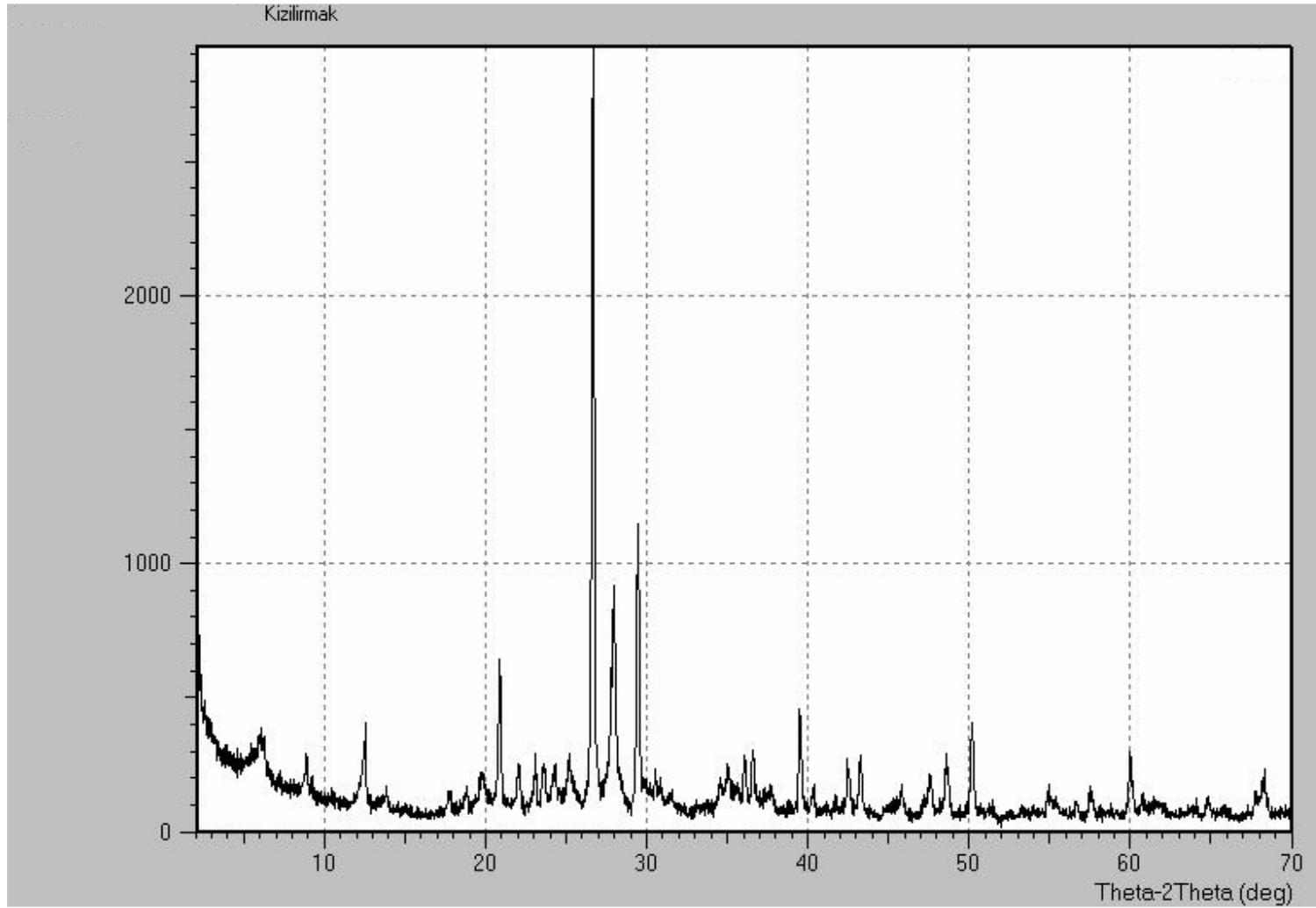
Cihaz	Marka
Buzdolabi	Bosh, Vestel
Su banyolu çalkalayıcı	Julabo SW22
Kuru çalkalayıcı	Innova 200; EO Edmund Bühler TH 30
Öğütücü	Fritsch-Pulverisette 2
Elek	Fritsch- Analysette 3
Hassas Tartı	Sartorius CP124S
Santrifüj	SED
Isıtıcı	Gerhardt
Peristatik Pompa	Watson Marlow 505 Di
Çoklu parametre ölçüm cihazı	Consort C535 dijital pH-metre
TOK Ölçüm Cihazı	Apollo 9000 TOK& Kayık Örnekleyici 183 (Teledyne Tekmar)
Distilasyon	Tecator Kjeltac 1002
Zeta Potansiyeli	MALVERN Nano ZS90
X Işınları Difraktometre	Shimadzu XRD-6000
X Işını Floresan Spektrofotometri	PHILIPS XRF PW2404
Mikrodalga Sindirim	Anton Paar, Multiwave 3000
ICPE –OES	Perkin Elmer Optima 4300DV



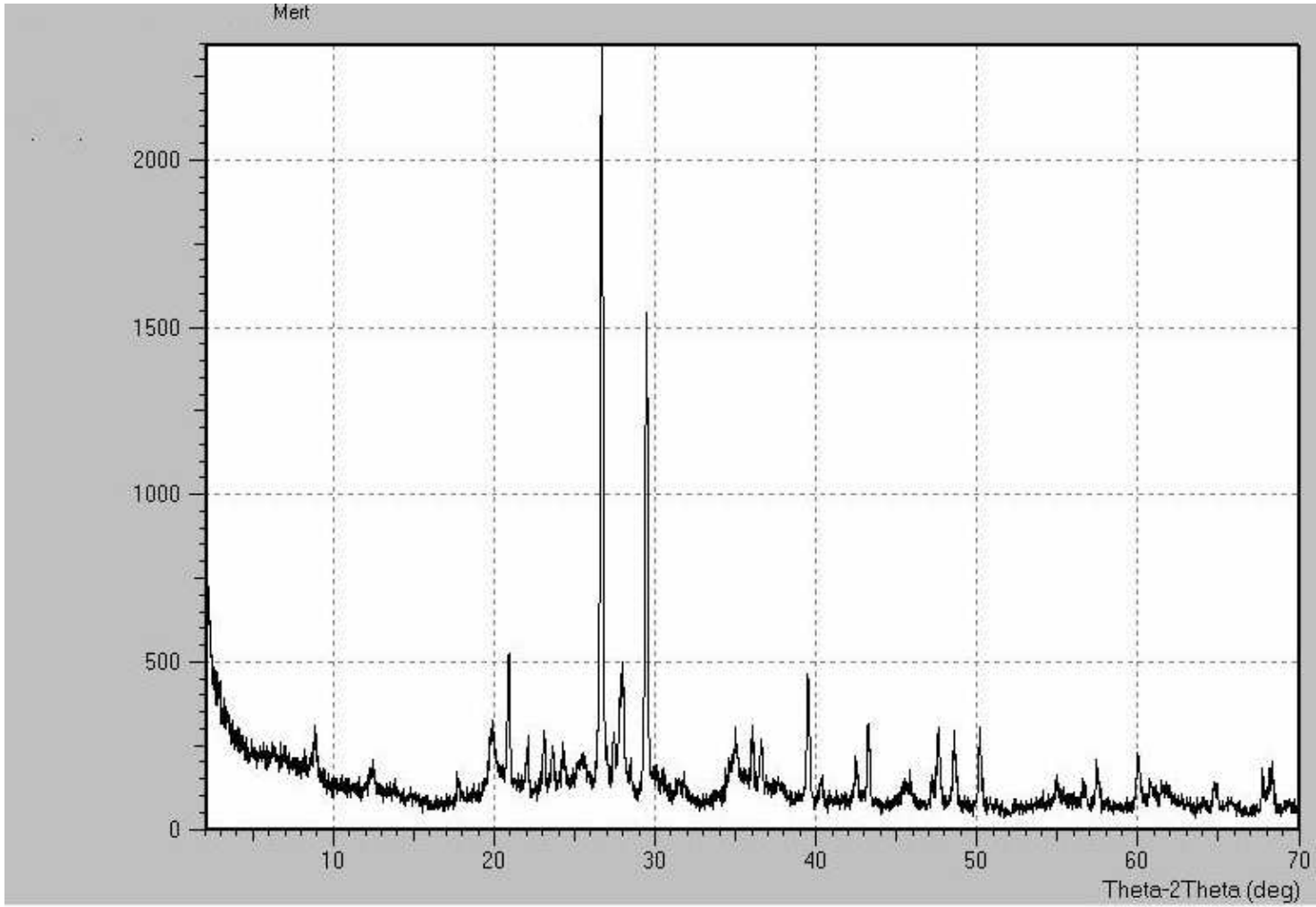
Ek-C. Abdal Irmağı Sediman Örneğinin XRF Analizi Analizi Sonucu Elde Edilen Kromatogramı



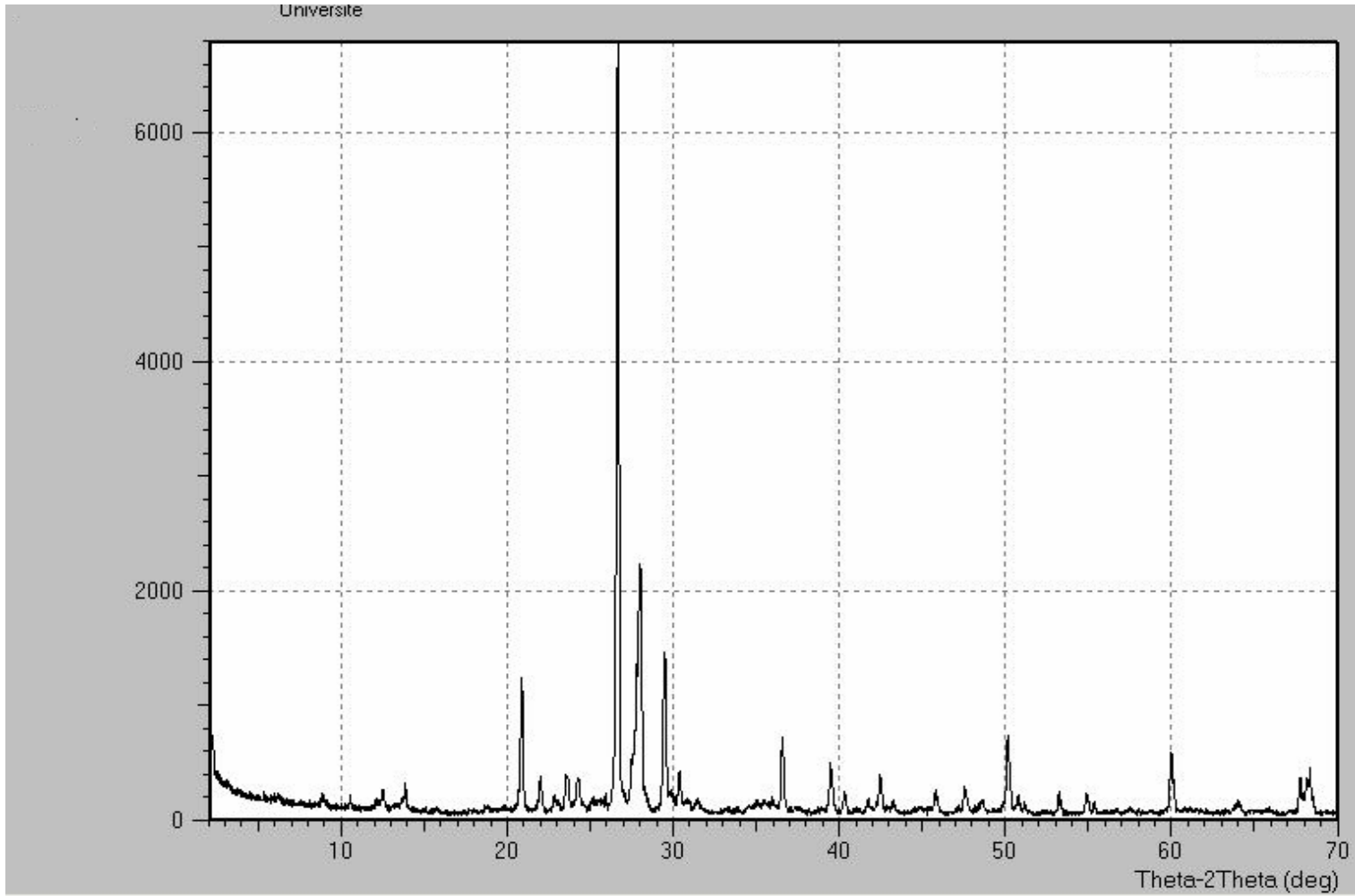
Ek D. Yeşilirmak Sediman Örneğinin XRF Analizi Analizi Sonucu Elde Edilen Kromatogramı



Ek-E. Kızılırmak Sediman Örneğinin XRF Analizi Sonucu Elde Edilen Kromatogramı



Ek-F. Mert Irmağı Sediman Örneğinin XRF Analizi Sonucu Elde Edilen Kromatogramı



Ek-G. Kurupelit Mevki Deniz Sediman Örneğinin XRF Analizi Sonucu Elde Edilen Kromatogramı

Ek-H. Kirliliğin Belirlenmesi için Haliç çevrelerinde Uygulanan Belirteçler (Caerio ve ark., 2005)

Yazar	İndeks İsmi:tipi	Tarifi	Yorumlar/Dezavantajlar
Johnson ve Johnson (1976) fide Ott (1978)	Kirlilik İndeksi (PI): <i>Kirlilik indeksi</i>	$PIN = \sum_{f=1}^n W_i C_i \quad (A.1)$ <p>W_i=Kirlilik değişkeni için ağırlık; C_i= i kirlilik değişkeninin en yüksek değeri. i her bir kirlitici için, ağırlık belirlenen konsantrasyonların ortalamalarının karşılaştırılmasıyla belirlenmektedir.</p>	Bu indeks, kirlenmemiş durumlar için öncelikle kirlenmiş alanlar için karakterize edilmesine müsaade edilir.Bu aynı örnekleme yerlerindeki çoğu ölçümleri içermektedir.Kirlenmemiş alanlardan yüksek kirlenmiş alanlara doğru eşik değeri sınıflaması yoktur.
Hakanson (1980) ve Kwon ve Lee (1998)	Kirliliğin derecesi (DC) (Ekolojik risk indeksinin bir alt indeksi): <i>geçmişteki zenginleştirme faktörü</i>	$DC = \sum_{i=1}^n C_f^i = \sum_{i=1}^n \frac{C_{0-1}^{-i}}{C_n^{-i}} \quad (A.2)$ <p>C_f^i, kirlilik indeksi; C_{0-1}^{-i}, akümülyasyon alanlarındaki (en az beş örnekte) yüzey sedimanındaki (0-1 cm) i belirsizliğindeki maddenin ortalama içeriği; C_n^i, referans seviyesi (Hakanson'a göre, 1980); $DC < n$ (kirlilik yok); düşük derecede kirliliği $n < DC < 2n$: orta derecede kirliliği; $DC > 3n$; çok yüksek derecede kirliliği göstermektedir.</p>	Bu indeks kıyı alanları için başarıyla uygulanarak, göller için de test edilerek geliştirilmiştir (Kwon ve Lee, 1998). Çalışma alanlarından en az beş örnek alınmalıdır. Sadece 8 kirlitici için geçerlidir (PCB, Hg, Cd, As, Cu, Pb, Cr)
Satsmadjis ve Voutsinou-Taliadouri (1985)	Deniz sedimanları için metal kirlilik indeksi (q): <i>kirlilik indeksi</i>	Sediman kirliliğinin derecesi c, araştırılan bölgelerin temiz alanlarındaki substratın granülometrik kompozisyonu ilişkilidir. Kirlenmemiş sedimanlar için metal kirliliğinin belirlenmesi partikül büyüklüğünün kompozisyonuna dayanarak belirlenir; C', metallerin gerçek konsantrasyonu	Özel alanların (Yunan körfezleri) birinin verileriyle hesaplanır. Diğer kıyı sistemleri için test edilmez.. Bir değer bütün kirliticiler için birleştirilmez..Bir değer kil ve siltlerin ölçümü ayrı olmaktadır. Maksimum kirlilik için eşik değeri yoktur.
Wilson ve Jeffrey (1987)	Kirlilik yükleme indeksi (PLI): <i>ekolojik risk indeksi</i>	$PLI \text{ her bir ki } f = g + \frac{t}{0.2g + 5} \quad (A.3)$ $c = Ekd^{\log f / \log 5} \quad (A.4)$ $q = \frac{C}{c} \quad (A.5)$ <p>f, kil eşitliği; g, kilin yüzdesi; t, siltin yüzdesi; E ve K sabitler; d, zenginleştirme sabiti. İnce partiküllerle yapılan zenginleştirme, $d < 1.2$ için çok hafif, $1.2 \leq d \leq 1.4$ için orta, $1.4 \leq d \leq 2$ için önemli, $2 \leq d \leq 4$ için büyük ve $d \geq 4$ için çok büyüktür rletici için formüle edilerek kullanılır:</p> $PLI = -\log_{10} \left(1 - \frac{C - B}{T - B} \right) \quad (A.6)$ <p>B, sınır değeri- kirlenmemiş; T, eşik değeri minimum konsantrasyonlar, kıyı sistemlerinin kalitesindeki değişiklikler veya parçalanma bağlantılıdır. Her alan için, PLI hesabı, bütün n kirliticileri için hesaplanır:</p> $PLI = (PLI_1, PLI_2, \dots, PLI_n)^{1/n} \quad (A.7)$ <p>10'dan (kirlenmemiş) 0'a (yüksek kirlenmemiş).</p>	Bu indeks, çoğu kıyı sistemleri arasında karşılaştırılmaktadır. Avrupa ve US haliçlerinde başarıyla uygulanmaktadır. Ramos (1996), iyi sonuçlar elde etmek ve minimum alt-indeks ve aritmetik ortalamalarına göre diğer metotlarla birleştirilerek bu indeks kullanılmıştır. Toksikite testleri belirlenerek, SQG karşılaştırılması yapılır. Son zamanlarda revize edilmesi ve her bir kıyı bölgesi için temel ve etki değerleri belirlenmiştir.

Chapman (1990)	Sedimen kalitesinin üçlü bileşenin kimyasal ineksi (oran-referans RTR) (I): <i>kirlilik indeksi</i>	$I = \frac{\sum_{i=1}^n RTR_i}{n} \quad \forall i \quad (\text{A.8})$ $RTR_i = \frac{V_i}{(V_i)_0} \quad (\text{A.9})$ <p>N, toplam değişebilen değer, v_i; i'nin her bir parametre için değeri; $(V_i)_0$, referans alanlarında her bir parametrenin değeri.</p>	Zamana ve bölgeye bağlı olarak değişikliklerin belirlenerek zamana bağlı izlenmesinde kullanılır. Referans alanlarına ihtiyaç vardır. Ölçüm değerlerinin birisi aşırı fazla olduğunda, sonuçlar tam doğru olmayabilir, bu nedenle kompozit örnek alınır. Maksimum kirlilik için eşik değeri yoktur.
Usero ve ark. (1998b)	Metal kirlilik indeksi (MPI): <i>kirlilik indeksi</i>	$MPI = (M_1, M_2, M_3, \dots, M_n)^{1/n} \quad (\text{A.10})$ <p>M_n, metal konsantrasyonu; n, kuru ağırlık mg/kg</p>	Basit olarak tüm talimatlar ve yönetmelikler kirlenmiş referans istasyonları ile karşılaştırılmaz. Kirlenmemiş alanlardan kirlenmiş alanlara doğru eşik değeri sınıflandırması yoktur.
DelValls ve ark. (1998b)	Sedimen kalitesinin üçlü bileşenin kimyasal indeksi (yeni max. RTR) (NI): <i>kirlilik indeksi</i>	$NI = \frac{\sum_{i=1}^n RTM_i}{(\sum_{i=1}^n RTM_i)_0} \quad \forall i \quad (\text{A.11})$ $RTM_i = \frac{RTR_i}{RTR - m_i} \quad (\text{A.12})$ <p>(RTR-mi), i parametreleri için belirlenen maksimum RTR değeri; $(\cdot)_0$, referans alanı.</p>	Üçlü sediman kalite verilerinin denkleştirilmesinde maksimum referans değeri kullanılarak, (kirlenmiş referans istasyonları) her bir bileşenin minimum ve maksimum değerlerinin sınıflandırılması yapılır. Referans alanın değerine ihtiyaç vardır. Maksimum kirlilik için eşik değeri yoktur.
Long ve Macdonald (1998)	Ortalama sediman kalite talimatı katsayısı (SQG-Q): <i>ekolojik risk indeksi</i>	Her bölgedeki kirlenmelerin kompleks karışımları hesabı (NSTP: Ulusal Durum ve Eğilim Programı): $SQG - Q = \frac{\sum_{i=1}^n PEL - Q_i}{n} \quad (\text{A.13})$ $PEL - Q = \frac{\text{kirlenici}}{PEL} \quad (\text{A.14})$ <p>PEL-Q, muhtemel etki seviyesi katsayısı, PEL, her bir kirlenici için muhtemel etki seviyesi. Sediman alanları etki seviyelerine göre ayrılmaktadır (MacDonald, 2000): SQG-Q<0.1 etkisiz; yüksek biyolojik etkilerin belirlenmesi için çok düşük potansiyel; 0.1<SQG-Q<1: yüksek biyolojik etkilerin belirlenmesi için orta etki potansiyeli; SQG-Q≥1: yüksek biyolojik etkilerin belirlenmesi için yüksek etki potansiyeli</p>	Metaller, PAHs ve PCBs'leri içeren aynı SQG'lar tüm kirlenmelerin karışımıdır. Hesaplanan SQG'ların karşılaştırılmasıyla toksisite değerleri bulunur. ERM ortalama değerleri ve diğerleri gibi ve SQGs'larda kullanılabilir Diğer sonuçlar I'ine yerine kullanılabilir.
Field ve ark. (1999, 2000)	Lojistik regresyon modeli (p): <i>ekolojik risk indeksi</i>	Lojistik model, amphipod ölüm testlerine dayalı 37 kimyasal (metaller, PAH, PCB ve organoklorlu pestisitler) için akut toksisite etkilerinin (muhtemelen %20, 50 ve 80 için p değeri) belirleme ihtimalinin hesaplanması temeline dayanır: $p = \frac{\ln[B_0 + B_1(x)]}{1 + \ln[B_0 + B_1(x)]} \quad (\text{A.15})$ <p>B0, kesme potansiyeli; B1, eğim parametresi; x, kimyasalın konsantrasyonu ve ya kimyasalın logaritmik konsantrasyonu. Muhtemelen 0'dan 1'e toksik etkiler, belirlenir.</p>	Denizsuyu sediman kimyasındaki büyük veriler kullanılarak geliştirilen ve farklı kaynaklar ve jeolojik alanlardan toplanan örneklerin toksisite verilerine göre bu yöntem geliştirilmektedir. Bir değeri bütün kirlenmeler için birleştirilemez.
Ingersoll ve ark. (1999) fide MacDonald ve ark. (2000)	Ortalama sediman kalite talimatı (quidline) katsayısı (SQG-Q'): <i>ekolojik risk indeksi</i>	Daha önce hesaplanan SQG-Q gibi aynı prosedürdür fakat kirlenmelerin her biri için (metaller, PCBs ve PAHs) ayrı katsayı hesaplanır, sonra her bir kirlenici için ortalama SQG-Q değeri bulunur. Sediman bölgelerindeki NSTP'de aynı yolla bulunur.	Hesaplanan SQG-Q'ın karşılaştırılmasıyla toksisite belirlenir. Diğer eşik değerleri, ERM ve SQGs ile birlikte kullanılabilir.

Ferreria (2000)	Sediman kalitesinin alt- indeks eşitliği (DENKLEM): <i>ekolojik risk indeksi</i>	Bu alt indeks, fiziksel ve biyokimyasal özelliklere bağlı olarak halojenlerin kalite indeksini integre etmektedir. Sediman kalite alt indeksi, sediman kirliliğinin biyoakümüülasyonunu ve biyoçeşitliliğini belirlemektedir. Sistem PEL değerleri kullanılarak kirlilik seviyeleri belirlenir ve grid alanlarına ayrılır. Her bir grid alanı, her bir istasyon için ortalama değerle belirlenir. Grid alanlarının kirliliği, kirlenmiş istasyon alanlarının özelliğine bağlıdır. Beş kısma belirlenir: hafif kirlilikten (kirlenmiş alanın % 10), tam kirliliğe (alanın >%70) doğru belirlenir	Yazara göre, sedimandaki dayanıklı kirleticilerin değişim oranı genellikle düşük olduğundan, özel örneklerin alınmasına ihtiyaç vardır.
Fairey ve ark. (2001)	Akut toksisite ve kirlilik indikatörü gibi ortalama sediman kalite talimat katsayısı (SQG-Q1): <i>ekolojik risk indeksi</i>	$SQG - Q_1 = \frac{[Cd/4.21] + [Cu/270] + [Pb/112.18] + [Ag/1.77] + [Zn/410] + [T_{klordan}/6] + [dielDIRN/8] + [TPAH_{oc}/1800] + [TPCB/400]}{9} \quad (A.16)$ <p>Cd, Ag, Pb olduğunda PEL'in sabit değeri; toplam klordan, dielDIRN, Cu ve Zn olduğunda ERM; toplam PAH için Swartz (1999) tarafından belirlenen <i>fide</i> (Fairey ve ark., 2001) talimatlar ve toplam PCB için MacDonald (2000) <i>fide</i> (Fairey ve ark. (2001) tarafından belirlenen talimatlar kullanılmaktadır. Sedimanlarda, SQG-Q1 yüksek ise (>1.5) amphipods'lar için muhtemelen yüksek toksisiteye, SQG-Q1 (<0.5) düşük ise muhtemelen düşük toksisiteye sahiptir.</p>	Belli başlı indikatörler için uygun bir yöntemdir. Bir bileşenin tüm potansiyel etkileri minimumdur. Burada belirlenen kimyasal matrislere ilaveten, bir kimyasalın yapısının yanısıra, kimyasala maruz kalanlarında düşünülmesi gerekmektedir. SQG-Q1 oranları araştırmaların akışına bağlıdır. Biyolojik aktivitelelerinin ölçümünün yanı sıra deniz amphipod'ları için sedimanın akut toksisitesi üzerine odaklanılır.
Ruiz (2001)	Jeoakümüülasyonun yeni indeksi (NI_{geo}): <i>geçmişteki zenginleştirme faktörü</i>	$NI_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{1.5 \times B_n} \quad (A.17)$ <p>B_n=Kirlenmemiş sedimanlardaki n metalinin konsantrasyonu, farklı partikül büyüklüğüne bağlı (orta kum, ince kum veya silt, kil) bölgelerin geçmişteki durumlarının belirlenmelerine göre; C_n, metalin konsantrasyonu. $NI_{geo} < 1$ ise kirlenmemiş, $1 < NI_{geo} < 2$ ise çok hafif kirliliği; $2 < NI_{geo} < 3$ hafif; $3 < NI_{geo} < 4$ ise orta kirlilik; $4 < NI_{geo} < 5$ çok kirliliği; $NI_{geo} > 5$ ise çok kirlidir.</p>	Bu yeni geliştirilen indeks halojenler için uygulanmaktadır. Sedimanların partikül büyüklüğüne göre sınıflandırılması gerekmektedir. C _n , Pb, Cr, Cu ve Zn için sadece geliştirildi. Bir değer bütün kirleticiler için birleştirilemez.
Shin ve Lam (2001)	Deniz sediman kirliliği indeksi (MSPI): <i>kirlilik indeksi</i>	$MSPI = \frac{(\sum_{i=1}^n q_i w_i)^2}{100} \quad (A.18)$ <p>q_i i kirleticisinin sediman kalite oranı; w_i i değişkeni için ağırlık değeri. Sediman kalitesi her bir değişken için verilerinin her bir yüzdesine dayalı (q_i) orandır- MSPI 0-20: sediman mükemmel şartlarda; MSP 21-40: iyi şartlarda sediman; MSPI 41-60: sediman orta şartlarda; MSPI 61-80: sediman fakir şartlarda; MSPI 81-100 sediman kötü şartlardadır.</p>	Bu indeksin özel alanlara uygulanması daha doğrudur. Kompleks olarak hesaplanmaktadır. Bu indeks, bentik ve toksisite verilerinin önemli korelasyonunu göstermektedir.
Riba ve ark. (2002a)	Metal zenginleştirme faktörü (SEF): <i>kirlilik indeksi</i>	$SEF = \frac{C_i - C_o}{C_o} \quad (A.19)$ <p>C_i, sedimanda ölçülen her bir i metalin toplam konsantrasyonu; C_o, çalışılan ekosistemleri için geçmişteki ağır metal seviyeleri.</p>	Bir değer tüm kirleticiler için birleştirilemez. Maksimum kirlilik için eşik değeri yoktur.
Riba ve ark. (2002a)	Potansiyel ekolojik risk indeksi (ERF): <i>ekolojik risk indeksi</i>	$ERF = \frac{C_i - C_{SQV}}{C_{SQV}} \quad (A.20)$ <p>C_i, sedimanda ölçülen her bir i metalinin toplam konsantrasyonu; C_{SQV}, biyolojik etkilere bağlı olmayan en yüksek ağır metal konsantrasyonu; Kirlenmiş istasyonlarda bu değer 1 ve ona eşittir.</p>	Bir değer tüm kirleticiler için birleştirilemez. Özel alanlardaki sediman kalite talimatlarında kullanılır.

Ek-I. Ağır Metallerin Analizleri İçin Kullanılan Regresyon Eşitlikleri ve Spektral Çizgileri

Metaller	λ (nm)	Regresyon Eşitliği	R²
Toplam ve Kalıntı Fazı			
Mn	257.610	$Y_R=45690X+3051.6$	0.999970
Ni	231.604	$Y_R=14800X+24.6$	0.999973
Cu	327.393	$Y_R=176400X+49.8$	0.999980
Sr	460.733	$Y_R=678100X-1469.5$	0.999780
Fe	238.204	$Y_R=38510X-70.6$	0.999953
Al	396.153	$Y_R=175500X-15214$	0.999800
Pb	220.353	$Y_R=2715X+11.2$	0.999854
Cd	228.802	$Y_R=26000X-1.7$	0.999821
Cr	267.716	$Y_R=45690X+87.1$	0.999970
Zn	213.857	$Y_R=49910X+244.4$	0.999765
Organik Faz			
Mn	257.610	$Y_{OF}=315700X-174.4$	0.999993
Ni	231.604	$Y_{OF}=140140X-0.1$	0.999957
Cu	327.393	$Y_{OF}=.176100X+10.1$	0.999994
Sr	460.733	$Y_{OF}=625000X-131.7$	0.999978
Fe	238.204	$Y_{OF}=34360X+941.1$	0.999935
Al	396.153	$Y_{OF}=172700X-16535.6$	0.999736
Pb	220.353	$Y_{OF}=2510X+3.0$	0.999711
Cd	228.802	$Y_{OF}=23760X+1.1$	0.999995
Cr	267.716	$Y_{OF}=44020X-24.3$	0.999993
Zn	213.857	$Y_{OF}=47250X-46.3$	0.999973
Fe-Mn Oksit Fazı			
Mn	257.610	$Y_{RF}=69980X+37.4$	0.999992
Ni	231.604	$Y_{RF}=4320X+6.3$	0.999892
Cu	327.393	$Y_{RF}=64320X-133.4$	0.999861
Sr	460.733	$Y_{RF}=197100X-712.7$	0.999804
Fe	238.204	$Y_{RF}=7827X+351.5$	0.999760
Al	396.153	$Y_{RF}=39500X-1112.9$	0.999842
Pb	220.353	$Y_{RF}=577.4X-3.1$	0.999243
Cd	228.802	$Y_{RF}=6259X+8.4$	0.999964
Cr	267.716	$Y_{RF}=19710X+1.8$	0.999997
Zn	213.857	$Y_{RF}=4125X+0.3$	0.999985
Karbonat Fazı			
Mn	257.610	$Y_{CF}=67260X+98.4$	0.999884
Ni	231.604	$Y_{CF}=3025X+5.3$	0.999365
Cu	327.393	$Y_{CF}=52310X+48.9$	0.999718
Sr	460.733	$Y_{CF}=226500X-272.0$	0.999948
Fe	238.204	$Y_{CF}=7957X-0.5$	0.999896
Al	396.153	$Y_{CF}=46510X-107.3$	0.999103
Pb	220.353	$Y_{CF}=579.6X-1.7$	0.998312
Cd	228.802	$Y_{CF}=5516X+2.2$	0.999916
Cr	267.716	$Y_{CF}=13810X-6.4$	0.999817
Zn	213.857	$Y_{CF}=10790X-11.6$	0.999835

Ek-I'nin Devamı

Değişebilir Faz			
Mn	257.610	$Y_{EF}=68030X-12.3$	0.999996
Ni	231.604	$Y_{EF}=2857X-4.0$	0.999516
Cu	327.393	$Y_{EF}=53560X+19.4$	0.999928
Sr	460.733	$Y_{EF}=209200X+237.3$	0.999990
Fe	238.204	$Y_{EF}=7404X-14.9$	0.999944
Al	396.153	$Y_{EF}=46790X-83.8$	0.999890
Pb	220.353	$Y_{EF}=574.8X-3.3$	0.998475
Cd	228.802	$Y_{EF}=5498X-2.4$	0.999934
Cr	267.716	$Y_{EF}=13580X+6.7$	0.999570
Zn	213.857	$Y_{EF}=10100X+4.3$	0.999812
Potansiyel Özütleme			
Mn	257.610	$Y_L=383.3X+145.4$	0.999909
Ni	231.604	$Y_L=18.05X+7.4$	0.999733
Cu	327.393	$Y_L=198.1X+118.0$	0.999727
Sr	460.733	$Y_L=755200X-1387.6$	0.999962
Fe	238.204	$Y_L=42470X+397.0$	0.999713
Al	396.153	$Y_L=78300X+1271.2$	0.999292
Pb	220.353	$Y_L=3037X+70.1$	0.998972
Cd	228.802	$Y_L=27810X+542.6$	0.999198
Cr	267.716	$Y_L=52320X+960.6$	0.999215
Zn	213.857	$Y_L=49540X+5.0$	0.999983
Katı Yıkama/Ekstraksiyon			
Cr	267.716	$Y=20770X+8.6$	0.999938
Mn	257.610	$Y=94840X+2493.2$	0.999908
Ni	231.604	$Y=5083X+-1.3$	0.999781
Cu	327.393	$Y=73520X+26.7$	0.999969
Zn	213.857	$Y=3558X+4.8$	0.999952
Pb	220.353	$Y=875.6X+1.2$	0.999872
Al	396.153	$Y=78310X-222.9$	0.999840
Fe	238.204	$Y=10740X+209.7$	0.999952
Cd	228.802	$Y=7746X+7.2$	0.999820
Katı Yıkama Kolon Çalışması			
Cr	267.716	$Y=17480X-7.6$	0.999957
Mn	257.610	$Y=88120X+396.7$	0.999997
Ni	231.604	$Y=4176X-2.7$	0.999992
Cu	327.393	$Y=63970X-16.1$	0.999983
Zn	213.857	$Y=13350X-5.5$	0.999995
Pb	220.353	$Y=734.0X-4.9$	0.998920
Al	396.153	$Y=71290X-126.5$	0.999939
Fe	238.204	$Y=9788X-14.4$	1.000000
Cd	228.802	$Y=6608X-0.9$	0.999907

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Sema ARIMAN
Doğum Yeri : Samsun
Doğum Tarihi : 25.11.1975
Medeni Hali : Evli ve bir çocuk annesi
Bildiği Yabancı Diller: İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Namık Kemal Lisesi (1992)
Lisans : Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü (1997), SAMSUN.
Yüksek Lisans: Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı (2000), SAMSUN.
Doktora : Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı (2001-2009), SAMSUN.

Çalıştığı Kurum/Kurumlar

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (1999 – 2000)
Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (2005 – Halen)

İletişim Bilgileri

E-mail : semakaya@omu.edu.tr
semaariman@gmail.com