

Karadeniz Sedimanlarındaki Uranyum Anomalisi*

EGON T. DEGENS
FRANCIS KHOO
WALTER MİOHAELİS

Hamburg Üniversitesi Jeoloj-Paleontoloj İnstitüsü, B» Almanya
Hamburg Üniversitesi Jeoloj-Paleontoloj İnstitüsü, B, Almanya
Hamburg Üniversitesi Jeoloji-Paleontoloji İnstitüsü, B, Almanya

ÇEVİRENLER^ BOĞAN AKSOY - gÜLES BOR *Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü, Ankara*

ÖZ s Karadeniz havza sedimanlarının üst 90 cm'lik kısmı $6,7 \times 10^8$ ton U_8O_8 içeriğine sahiptir, (yüzölçümü $2,06 \times 10^5$ km³) Uranyum konsantrasyonunda başlıca etmen planktonlardır. Derinlerdeki redükleyici koşullar geçen 500 yıl boyunca uranyumun birikmesine olanak tanımıştır, Üstteki 1 metrelik tabakanın kendi kendine yanması her ton kül için 100 gr kadar U_8O_8 konsantrasyonu verir*

ABSTRACTs The upper 90 cm of Black Sea basin sediment with an areal extension of $2,96 \times 10^5$ km² has an U_8O_8 content of 6.7×10^6 tonnes, Plankton is the prime agent for uranium to accumulate over the past 5,000 yr. Energetically self-sufficient burning of the top 1-m strata will lead to U_8O_8 concentrations in the order of 100 g per tonne ash,

(«) Nature» Vol. 269, 13 Eylül 1977'den kısaltılarak Türkçeleştirilmiştir.

GİBİŞ

Karadeniz dünyanın en büyük anaerobik (oksijensiz) su kütesidir ve hemen hemen 1/2 milyon km³ geMr. Şimdiki çevresel durumu Holosen'de deniz seviyesinin yükselmesi ve buna bağlı olarak moleküler oksijenin derin sulara serbestçe geçmesini önleyen bir seviyenin sonucudur. Absal düzlükten alman Holosen şediman karotları oksijenli tatlı sulu "Kara Göl" den anımsulu "Karadeniz'ce geçişi gayet iyi bir biçimde göstermektedir. Bir metrelik tipik bir kesit tavadan tabana doğru kokolit çamuru, sapropel ve lutit iğarir, **Sapropel-Lütit sınırı** (tahmini yaşı 5000 yıl) Karadenizin katmanlaştığı ve şediman su ara yüzeyinde sınırlı sirkülasyon koşullarının oluştuğu zamanı gösterir.

Redoks potansiyelindeki dalgalanmalar hem su hem de şedimanda bazı elementlerin tükenmeşine veya zenginleşmesine neden olabilir, Biz Karadeniz şedimanlarındaki uranyum konsantrasyonu mekanizmasını ortam değişikliğinin bir fonksiyonu olarak kabul ediyoruz,

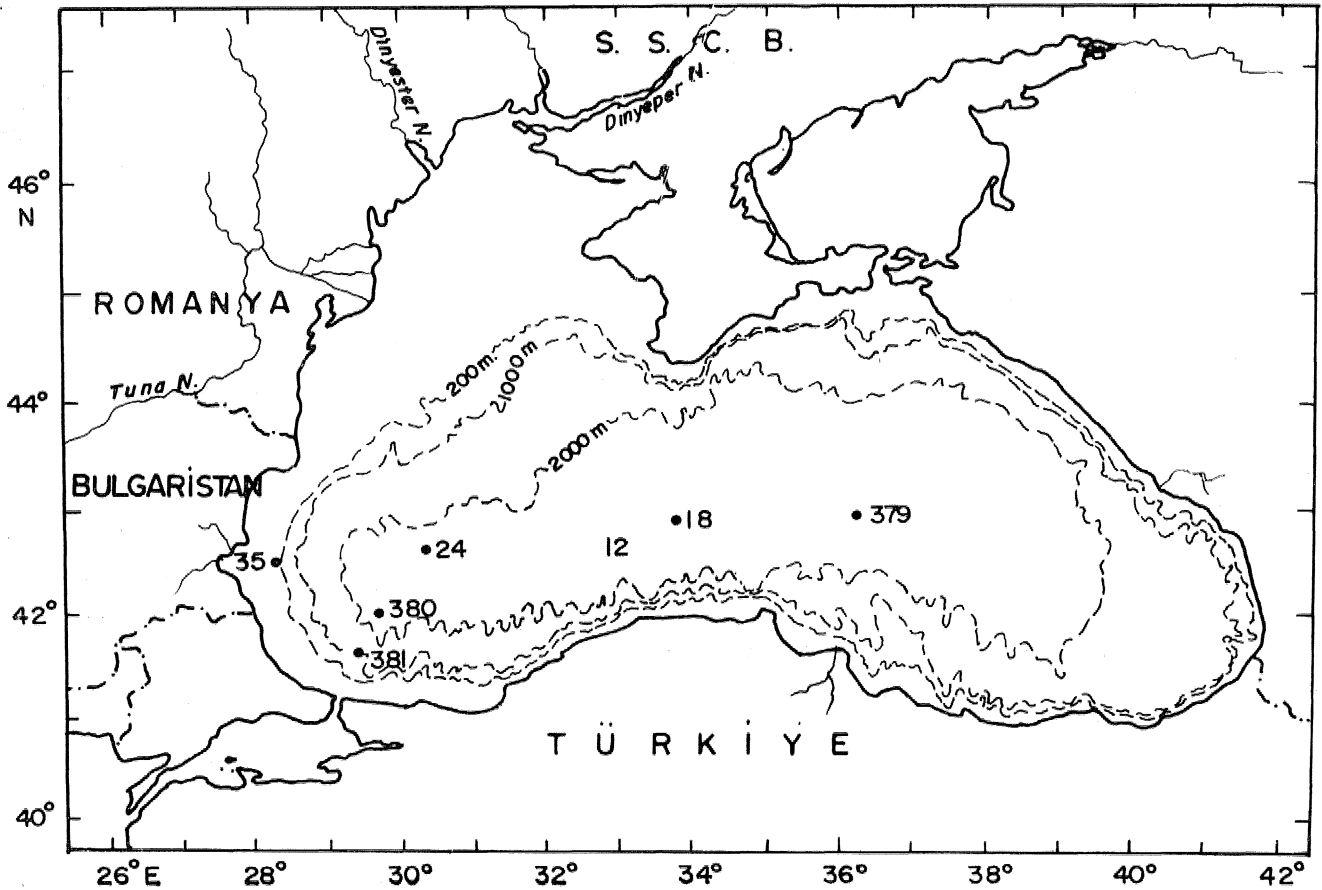
NUMUNELER VE MANTIK YÖNTEMLER

Abisal Karadeniz çamurunun uranyum içeriği normal deniz şedimanlarından hemen hemen 10 kat daha yüksektir, Beimer konsantrasyonları Norveç fiyortları ve Baltık Denizi şedimanlarında da bulunmaktadır. Bu nedenle sınırlanmış ortamların uranyum birikimine uygun olduğu düşünülebilir*

Karadeniz abisal gamurundaki U₃O₈ konsantrasyonu nadiren 50 ppm'i aşar. Ortalama değer olarak 25 ppm* alınabilir,

Yüksek uranyum düzeyi ve geniş bir alana yayılmaya rağmen anomali ilk bakışta ekonomik değerden yoksun görünmektedir. Ama bu görüş çökelin şedimantolojik ve jeokimyasal açıdan yakından incelenmesiyle değişebilir» Çünkü organik madde ve karbonatın oluşu yanmayla şediman kütesinde büyük bir azalmaya neden olabilir* Ayrıca materyal konsolide değildir ve tksötropiktir.

Su ve şedimanlar 1975 baharında Woods Hole Oseanografi Enstitüsüne bağlı RV Chain gemisi tarafından alınmıştır. Numune alman istasyonların yerleri şekül 1 de gösterilmiştir.



Şekül 1 — Karadeniz batimetrik haritası ve numune yerleri.

Uranyum tayinleri spektrofotometrik yöntemlerle yapılmıştır, Esas olarak uranyum ekstraksiyonu 3-n-oktilfosfin oksitle yapılmıştır, Kromojenik ayıraç olarak 2-(5-bromo-2-piridilazol)- β -diethyl-aminofenol kullanılmıştır,

SONUÇLAR

3 Stratigrafik birim-kokolit, sapropel ve lütit = karbonat ve organik madde içeriklerine göre ayarlanabilir (Tablo 1). Karot Mas-

Derinlik (cm)	Birim	ÜaCO ₂ (%)	Organik C (%)	Organik N (%)
1		41.2	2.86	0.25
i		66.2	3.84	0.33
8		34.9	8.53	0.31
12		60.7	4.31	0.37
15	Cöcölitli	65.7	5.10	0.44
18		48.2	5.17	0.44
%%		14J	5.01	0.49
m		16.5	7.17	0.60
28		11.0	11.46	0.95
32		16.5	12.23	1.11
35		12.4	13.45	1.18
38		7.8	14.35	1.24
42		8.0	10.78	1.26
46		6.9	14.10	1.26
48		6.0	16.85	1.38
52	Sapropel	3.4	19.90	1.37
55		5.0	18.60	1.37
65		3.4	17.42	1.15
62		3.8	15.35	1.02
65		4.3	15.60	1.01
68		12.6	4.70	0.39
72		6.0	2.07	0.19
75		10.2	0.31	0.030
78		10.7	0.45	0.032
82	Lutite	1.8	2.60	0.24
85		0J4	1.60	0.17
88		9.4	0.81	0.09
92		8.8	0.75	0.07

Tablo 1: Stratigrafik birimlerde karbonat ve organik madde içerikleri.

Tablo 1: The carbonate and organic matter content of the stratigraphic units

yon 379'un yakınından alınmıştır, Lütit biriminin karbonat kısmını başlıca depolandıkları yerden taşınıp başka yerde yeniden depolanan Kre-tase ve Tersiyer kokolitleri oluşturur, Oysa sapropel ve kokolit birimlerindeki karbonatta bu durum görülmez, Sapropeldeki organik madde esas olarak kara kökenlidir» Yukarı doğru karbonat içeriğinin artışı planktonik materyalin git-tikçe fazlaştığını gösterir.

Sedimandaki U₈O₈ içeriği bu stratigrafik gelişime gayet iyi uymaktadır. Aerobik koşullar* da depolanan tatlı su lütit birimi en düşük zenginleşmeyi gösterirken ağır-denizeî kokolit çamuru en yüksek değeri göstermektedir. Alman karot materyalinin incelenmesinden aerobik koşullarda depolanan kalkerli çamurun az uranyum içerdiği, oysa aerobik çevrede oluşan numunelerin U₈O₈ içeriğinin 10 - 20 kat fazla olduğu anlaşılmıştır,

Numunelerin HCl veya suyla işlemi, yahut yanmaları artıkta uranyumun azalmasına veya zenginleşmesine neden olabilir. Yanma deneyinden sağlanan mineral külünde yüksek U₈O₈ bulunmaktadır (Tablo 2),

U₈O₈ konsantrasyonu şu nedenle azalır :

- 1) Mineraldeki suyun kaybı
- 2) Sülfürlü uçucuların kaybı
- B) Tuzların kaybı
- 4) Karbonatların kalsinasyonu
- 5) Organik maddenin yanması

Asitleştirme, CaO - H₂O etkileşimi ve suda eriyebilen uranyum-organik komplekslerinin oluşumu U₈O₈ in tükenmesine neden olur.

Uranyumun çoğunluğunun planktonik maddeye bağlı olduğu görülmektedir, Karakökenli organik artıklar daha az uranyum içerir. Çağdaş Karadeniz sedimanlarından Kokolitler uranyum için başlıca depodur. Ama diğer planktonik organizmalarda da uranyum görülür. Zenginleştirme için aşağıda öngörülen model tavsiye edilmektedir,

Karot	Numune	DerinHk	Wt-loss	Wt-loss	(D	W	U ₃ O ₈		
			(%)	(%)			(p*p.m.)	(S)	(4)
	Coccolith ooze	4 cm	68.7	80,5	55,0	113J	55,4	73,9	94,3
	Coccolith ooze	21cm	66.0	77,6	59,7	84,6	9,0	74,7	47,2
18	Sapropel (top)	30 cm	65.5	74,6	23,4	17,3	40,4	864	17,3
	Sapropel (base)	85 cm	71,0	81,9	15,7	40,1		110,0	56,1
	Lutite	100 cm			2,4				
12	Coccolith ooze	10 cm	61,9		35,4				
24	Coccolith ooze	4 em	66,5		28,3				
35	Coccolith ooze	30 cm	58,4	68,5	15,0			24,3	
	Coccolith ooze	100 m	88,5		40,1		118,3		
379 A	Sapropel	100 m	24,6		49,5		95,8		
	Calcareous mud	231m	35,3		2,4				
380 A	Carbonaceous lutite	673 m	25,6		35,4				
	Diatomaceous marl	837 m	30,5		20,4				
881	Diatomaceous mud	237 m	87,0		38,8				

Tablo %% Stratigrafik birimlerin HÜ₂O_A içerikleri

Table 21 The H_UJX content of the stratigraphie units

Eukaryotik hücreler, hücrenin ulaşım sisteminde merkezi pozisyonu işgal eden Golgi aracı ya da Golgi vücudu olarak bilinen zanmsı bir yapı içerirler, Örneğin, metalleri sabit tutar ve hücre içinden dış zara taşırlar. Bu dışarıya taşınan özgül proteinler ile polisakaritlerin metal iyon koordinasyonu ile meydana gelmektedir, Biyomineralkasyon bu sürecin bir dış ürünüdür. Kokolitlerde, üronik asitler ve polisakarit sülfatlar ana metal-iyon sabitleridir. Organik modelin ağır metallerle kaplandığı bir elektron mikrografisinde bu ilişkiler gözlenmekte, böylece Golgi vücudu içindeki kokolitlerin büyüme biçimi açığa çıkmaktadır, Bu yöntemle, organizmanın ihtiyaç duymadığı metal iyonları kolaylıkla nötralize edilebilmektedir,

Karadeniz suyunun uranyum içeriği 1-7 ppb arasında olup ortalama 3 ppb dir, Bu değer standart okyanus suyununkiyle aynıdır. Bizim U₃O₈ değerleri de aynı aralıktadır. Aerobik zonda 2,4 ppb arayüzeyde 5-9 ppb, anaerobik zonda 3,5 ppb bulunmuştur, Kokolitlerin uranyumu hayatları süresince sabitleştirdiklerini kabai ederssek 10000 kat zenginleşme gözlenmiştir,

Biyolojik kökenli denizel kalkerli materyalin en fazla birkaç ppm uranyum içerdiği bildirilmektedir. Genellikle karbonatlar uranyum için hazne metaryeli olarak pek uygun değildir. Bu

nedenle Karadeniz Kokolit birimindeki U₃O₈ zenginleşmesi beklenmedik birşeydir,

Kalkerli olmayan bitkilerde de uranyum zenginleşmesi görülebilir, Ontario'da bir uranyum madeninden gelen akıntıyla kirlenen bir Holosen gölündeki incelemeler sudaki planktonlarda (Diatomeler egemen) 10,000 kat uranyum zenginleşmesi göstermiştir. Yani 20 ppb ye karşı 210 ppb. Suyun 10 - 25 m altındaki sedimanlar başlıca diatomeler olup redükleyicidirler. Bunların uranyum içeriği 170 - 380 ppm arasındadır. Bu nedenle depolanma ortamındaki redükleyici kögültânın sabitleştirme için değil, yalnızca uranyumca zenginleşmiş döküntülerin korunması için gerekli olduğu görülmektedir, Sedimentasyonu takiben bir seri organik molekül sediman ve sudan fazla uranyumu ve diğer ağır metalleri alabilir. Bu organik meteryal ağır metal kompleksleşmesi yoluyla Öyle kararlı duruma gelirken geleneksel asit veya baz işlemleriyle ayrıştılamaz.

KÜMJE DENGESİ

Karadeniz 4,23 K 10⁵ km² lik bir alan kaplar. Bunun %30'u kıta sahanlığıdır. Bu yüzden asıl havza 1,36 x 10⁵ km² lik bir alandır. Üstteki 1 m'lik Eedlmanm ortalama yoğunluğu 1,25 gr. cm⁻³ dür. Bu ise 3,7x10¹⁷ gr'lık bir sedümanın

kütlesi verir. Sedümanın bütününün 1000°C de yanması materyalin ağırlığını %80 azaltır. Geride kalan külün ağırlığı 7,4KL0¹⁶ gr. dir. Küldeki ortalama U₃O₈ içeriği her gram sediman için 90x 10⁻⁶ gr. dır. Havzanın üst 1 m. lik tabakasının sediman külündeM toplam U₃O₈ konsantrasyonu 6,7 x 10¹² gr veya 6,7 x 10⁶ tondur.

Sapropel ve kokolit çamuru geçen 5000 yıldan depolanmıştır. Bu zaman boyunca uranyumun sabit bir hızda ayrıştığını varsayarsak, havza sedimanları her yıl 1,3 x 10⁹ gr U₃O₈ kazanacaktır. Eğer bu materyal sadece ortalama U₈Os içeriği 3x10⁶ gr/lit olan veya toplam 1,78 x 10¹¹ gr U₈O₈ içeren üstteki 200 m.ilk aerobik (oksijenli) su katmanından ayrışacak olsa her yû bu miktarın yaklaşık %1'i sedimana geçecektir,

YANMA İSİSİNİN KALORİMETRİK SAP«TINMASI

Geçen 5000 yılda depolanan Karadeniz abissal çamuru her 1000 gr. hk numune için: 600 gr, HA 100 gr, kil, 100 gr, organik madde ve 200 gr, CaOOs içerir, Sedimanın 100ÜO da yanması kalan küldeki U₈Os içeriğini Önemli Ölçüde yükselteceği için, yerli organik maddenin bu reaksiyon için yeterli enerjiyi sağlayıp sağlaya«mayacağını bilmek önemlidir.

Karbonatların kalsinasyonu : CaCÖä — CaO + €O₂ E: -47,2 kkal/mol⁻¹ ve suyun buharlaşması: H₂O (swi)——HgO (gaz) E: 9,73 kkal/mol⁻¹ her 1000 gr, sediman için toplam 418 kkal gerektirir. Bu kendi kendine yanma için ge*rekli minimum enerjidir.

İstasyon 8 (Şekil 1) den alınan 3 numune için yanma ısısı saptanmıştır, Bu numuneler ko-

kolit çamuru, üst sapropel ve alt sapropelden alınmıştır. Saptamada geleneksel bir kalorimetrik bomba kuUanılmıştır, Tablo 3 de bu ısılar 25°C de kkal/kg olarak bazı organik büşüklerle birlikte gösterilmiştir.

Numune	Yanma Isısı (Kkal/kg, 25°C de)
Kokolit*	528
Üst sapropel*	642
Alt sapropel*	1109
Ođun	4Ö00 — 4800
Turba	İ000 — 7600
Linyit	0200 — 7600
Kömür	7600 — 8750

* Örnekler daha önce 110 °C kadar kurutulmuştur«

Tablo 3? Yanma ısısı değerleri

Kuru çamur numunelerinin yanma İSİBİ değerleri minimum değerler olarak kabul edilmek«tedir. Çünkü deney sırasında oluşan ısımm bir kısmı kalsinasyon, kil minerallerinin dégradasyonu ve sülfürlerin dekompozisyonunda kullanılmıştu\ Yine de bu değerler İ00Ö gr, yaş sedimanın kurutulması ve kavrulması için gerekli 518 kkal'den çok fazladır.

Sonuç olarak Karadeniz çamurlarının yanması kurutma ve degradasyon için gerekenden daha fazla enerji açığı çıkaracaktır. Yanma U₈Os içeriği 100 gr/ton kadar olan bir kül vermektedir.

Gerçi 100 gr/tonluk U₈OB değerleri şu anda ekonomik açıdan önemli değildir ama uranyum talebi tahmin edilen hızda artmaya devam ederse gelecek yıllarda durum değişebilir.